HAL
open science

Réactions autocatalytiques hétérogènes : vers le dimensionnement des réacteurs industriels de dissolution du dioxyde d'uranium

Florence Charlier

▶ **To cite this version:**

Florence Charlier. Réactions autocatalytiques hétérogènes : vers le dimensionnement des réacteurs industriels de dissolution du dioxyde d'uranium. Génie des procédés. Université de Lorraine, 2017. Français. NNT : 2017LORR0174 . tel-01778045

HAL Id: tel-01778045

https://theses.hal.science/tel-01778045v1

Submitted on 25 Apr 2018

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.

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

UNIVERSITE DE LORRAINE
École Nationale Supérieure des Industries Chimiques
Laboratoire Réactions et Génie des Procédés

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET INGENIERIE DES RESSOURCES, PROCEDES, PRODUITS, ENVIRONNEMENT (RP2E)

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR

de

L'UNIVERSITE DE LORRAINE

SPECIALITE GENIE DES PROCEDES ET DES PRODUITS

par

Florence CHARLIER
Ingénieur ENSIC
Master en Génie des procédés chimiques

Réactions autocatalytiques hétérogènes
-
Vers le dimensionnement des réacteurs industriels de dissolution du dioxyde d'uranium

Soutenue le 10 novembre 2017 devant la commission d'examen

Rapporteurs :	**Olivier BOUTIN**	(M2P2, Aix Marseille université)
	Carine JULCOUR	(LGC, ENSIACET)
Examinateurs :	**Sophie LALLEMAN**	(CEA Marcoule)
	Alastair MAGNALDO	(CEA Marcoule)
	Laurent PRAT	(LGC, ENSIACET)
	Éric SCHAER	(LRGP, ENSIC)
Invité :	**Laurent CLAPAREDE**	(CEA, ICSM)

Thèse réalisée au sein du Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives

Département de la mine et du recyclage des combustibles

Service d'étude des procédés de dissolution et de séparation

Laboratoire d'étude de la dissolution

À Jeannine, André, Lucien,

et Yvette

Remerciements

Je souhaite tout d'abord remercier les rapporteurs de ce travail de thèse pour leurs relectures et commentaires.

Un grand merci également aux deux principaux encadrants et initiateurs de cette thèse, Alastair Magnaldo et Eric Schaer. C'était un plaisir de travailler avec vous. Alastair, merci pour les discussions sur des sujets multiples, pour la liberté que tu m'as laissée et toutes les possibilités que tu m'as permis d'entrevoir. Avec toi j'ai pu apprendre le concept de sage inventeur (cette phrase est à réfléchir).

Éric, merci pour m'avoir remis les idées claires sur de nombreux aspects de génie chimique, pour les réponses quasi instantanées à mes mails et pour ta disponibilité. Merci à tous les deux pour vos idées prolifiques, pour la motivation que vous m'avez donnée et votre bonne compagnie.

Merci également à Sophie Lalleman et Gilles Borda pour leur encadrement. Vos contributions ont été très importantes pour moi. Merci Sophie pour tes corrections minutieuses et attentives. Merci Gilles pour les discussions philosophiques et ton aide pour la modélisation.

Merci à Delphine Canion pour son saut de 11m dans la science, au sens propre comme figuré, en tant que première stagiaire, pour les avancées qu'elle a apportées à l'ombroscopie et pour sa motivation indéfectible.

Merci également à Anthony et Ikrame Belghiti pour leurs très bons stages et leurs contributions importantes à ce travail de thèse.

Merci à Matanja Perujini pour son PRD, sa motivation à plonger dans Matlab et son apport pour l'optimisation.

Merci aux équipes des laboratoires LGCI et LED pour toute l'aide qu'elles ont pu m'apporter, et les grands moments de discussion avec chacun ! En particulier merci à Laurent, Marc, Laure et Abdelhalim pour leurs contributions salutaires, leur motivation et leur bonne humeur.

Merci aux collègues thésards et aux belles rencontres faites pendant ces trois années, Yannis, Margot, Ines, Guillaume, Carine, Guillaume, Bertrand, Manon, les tresquois … Vous êtes au TOP !

Merci à Fabrice, Laurent, Heloise, Eric et Fabien pour leur humour et leur ***cul***ture, et sans qui la pause du midi n'aurait pas été la même.

Merci à PM pour ses théories du positron, apitron et cognitron qui sont à la base de toutes sciences. C'est parti pour suivre le soleil, levant et couchant !

Un grand merci à mes collocs, de l'horizon et du levant, pour leur bonne humeur, les débats, les choses sur lesquelles ils m'ont ouvert les yeux, et grâce à qui le retour à la maison a été, est toujours un petit moment de bonheur. Pour résumer tout ce que vous m'avez apporté en deux mots, je dirais : Moulaize, Mougeole !

Introduction

I Introduction

Afin de promouvoir son indépendance énergétique, la France a favorisé, depuis les années cinquante, le développement des réacteurs nucléaires. Même si de nouvelles sources d'énergie sont désormais en cours de développement et que le mix énergétique français est de plus en plus diversifié, une grande part de la production d'électricité reste d'origine nucléaire.

Afin de limiter l'exploitation des ressources naturelles, ainsi que l'impact écologique de cette énergie, un effort important porte désormais sur le traitement du combustible nucléaire usé. Le recyclage de certains radioéléments du combustible permet de diminuer la quantité d'uranium à extraire ainsi que le volume de déchets nucléaires produits.

Le procédé actuel de recyclage, mis en place à l'usine de la Hague, en Normandie, consiste à dissoudre dans l'acide nitrique les éléments valorisables, avant de les séparer par extraction liquide – liquide pour fabriquer de nouveaux combustibles. La dissolution représente donc l'une des étapes clefs, car elle va induire le dimensionnement de l'ensemble des équipements suivants du procédé, tout en limitant le volume des déchets radioactifs.

Cependant, la dissolution en milieu nitrique de l'uranium, qui représente 95 % de la masse du combustible usé, est une réaction complexe. Elle se fait en milieu hétérogène liquide - solide, et couple des phénomènes chimiques et hydrodynamiques, à différentes échelles de taille.

D'une part, la réaction semble autocatalysée, si bien que l'accumulation du catalyseur en surface des particules permet de favoriser la dissolution. D'autre part, les produits de la dissolution ne sont pas tous clairement identifiés, car de nombreuses réactions parallèles et/ou consécutives interviennent en milieu nitrique. Ainsi, la nature même du catalyseur n'est pas définie. Les oxydes d'azote font notamment partie de ces produits, ce qui fait de la dissolution une réaction triphasique, avec un phénomène de bullage qui est parfois observé à la surface du solide.

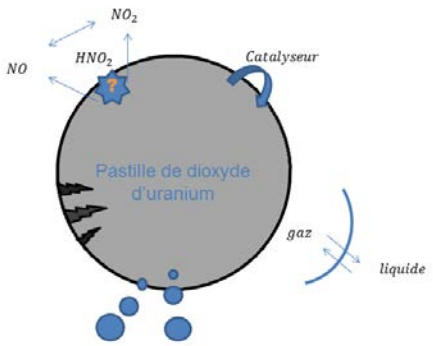


Figure I.1 : Phénomènes impliqués dans la réaction de dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique.

L'ensemble des phénomènes mis en jeu est illustré Figure I.1, et leur diversité ainsi que leur complexité expliquent pourquoi les réacteurs industriels de dissolution pourraient encore être optimisés.

Une meilleure compréhension des mécanismes et processus mis en œuvre au cours de la réaction de dissolution semble nécessaire pour comprendre l'impact des phénomènes chimiques, physico-chimiques et hydrodynamiques, dont l'action est parfois antagoniste.

Le modèle, basé sur cette meilleure description, permettrait alors de proposer des solutions d'optimisation pour les réacteurs existants de dissolution du dioxyde d'uranium mais également pour d'autre procédés mettant en jeux des réactions autocatalysées et hétérogènes. De plus, l'avantage d'un modèle est également de pouvoir tester des configurations innovantes pour le développement des

réacteurs des futures usines de recyclage, par exemple des dissolutions sous forme de poudre en réacteur continu.

La réalisation de ce modèle nécessite une compréhension poussée des phénomènes, à différentes échelles, afin de pouvoir les mettre en équation.

Les objectifs de ce travail de thèse sont donc :

- de faire un point sur les connaissances actuelles,
- de compléter la compréhension des phénomènes impliqués dans la dissolution,
- de mettre ces processus en équations et les inclure au modèle global,
- d'identifier des pistes d'optimisation pour les dissolveurs industriels,

Le premier chapitre de cette thèse répertorie les différents travaux issus de la littérature sur la réaction de dissolution et sa cinétique chimique. Cette étude a soulevé plusieurs problématiques. D'une part, les paramètres cinétiques de la réaction n'ont pour l'instant jamais été mesurés en prenant en compte l'aspect autocatalytique de la réaction. D'autre part, l'hypothèse d'un catalyseur instable dans le temps est évoquée, mais aucune étude antérieure n'a été réalisée pour quantifier cette instabilité.

Un réacteur d'étude cinétique a donc été mis en place pour pouvoir mesurer les paramètres de la cinétique chimique de la réaction autocatalysée. La concentration du catalyseur ne peut pas être mesurée à la surface du solide, et l'étude cinétique doit donc limiter son accumulation à l'interface solide – liquide, ce qui est particulièrement délicat pour cette réaction fortement autocatalysée. Des nombres adimensionnels permettant de juger de l'impact de l'accumulation des espèces à la surface sur les cinétiques ont été définis. Pour ce faire, l'étude est réalisée de manière uniparticulaire et in situ, à l'échelle microscopique pour limiter au maximum cette accumulation du catalyseur.

L'étude de l'instabilité de l'espèce catalytique est réalisée dans le troisième chapitre. Les résultats expérimentaux montrent qu'il existe une réaction volumique entre les oxydes d'azote et le catalyseur. L'instabilité du catalyseur provient donc de cette réaction, mais également des échanges liquide – gaz, qui sont mis en évidence puis décrits en considérant ou non le phénomène de bullage.

La mise en place du modèle, qui prend en compte l'ensemble des phénomènes mentionnés dans les parties précédentes, est alors décrite au chapitre 4. Les équations font apparaitre différents nombres adimensionnels, qui comparent l'impact des différents processus sur la vitesse de dissolution. Ce modèle permet de décrire les résultats expérimentaux et d'expliciter les phénomènes impliqués lors des différentes phases de la dissolution.

Finalement, le dernier chapitre étudie les effets d'un changement d'échelle sur la réaction de dissolution. Les phénomènes présents à cette échelle plus importante sont ajoutés au modèle. Des pistes d'optimisation des dissolveurs industriels sont également mises en évidence dans ce chapitre.

Sommaire

II Sommaire

I Introduction 6

II Sommaire 10

III Notations 17

I Chapitre 1 – étude bibliographique 24

I.1. Sommaire 25

I.2. Le traitement du combustible nucléaire usé 27

I.2.1. Le combustible nucléaire 27

I.2.2. Principe du procédé de recyclage du combustible PUREX 28

I.2.3. Les réacteurs de dissolution industriels 30

I.2.4. Enjeux pour les nouveaux dissolveurs 32

I.3. Équation bilan pour la dissolution de l'UO_2 33

I.3.1. La complexité des milieux nitriques 33

I.3.2. Étude des produits et réactifs de la réaction de dissolution 35

I.3.3. Première hypothèse : l'acide nitrique est réduit en acide nitreux lors de la dissolution. 37

I.3.4. Deuxième hypothèse : deux réactions simultanées 38

I.3.5. Troisième hypothèse : un équilibre entre NO et NO_2 en solution 39

I.3.6. Nature de cette réaction secondaire 40

I.3.7. Domaine de prédominance des espèces 40

I.3.8. Conclusion sur l'équation bilan de la réaction. 41

I.4. Aspects thermiques. 42

I.5. Une réaction autocatalysée 43

I.5.1. Arguments en faveur de l'autocatalyse 43

I.5.2. Une espèce catalytique difficile à identifier 46

I.5.3. Conclusion sur le catalyseur 49

I.6. Cinétique chimique pour une réaction autocatalysée 50

I.6.1. Avancement de la réaction 50

I.7. Les problématiques liées à la diffusion 52

I.7.1. Réactions hétérogènes sur un solide 52

I.7.2. Diffusion externe 53

I.7.3. Accumulation des espèces 54

I.7.4. Fraction de résistance externe 54

I.7.5. Résistance interne 55

I.7.6. Conclusion 55

I.8. Paramètres de la cinétique chimique 56

I.8.1. Influence de la température 56

I.8.2. La concentration en acide nitrique et ions nitrates 60

I.9. Impact de la morphologie du solide. 62

I.9.1. La taille des grains 62

I.9.2. Rôle des failles 62

I.9.3. La surface spécifique du solide 63

I.9.4. Conclusion sur l'impact de la morphologie du solide 64

I.10. Conclusion 64

I.11. Liste des figures du chapitre 1 66

I.12. Liste des tableaux du chapitre 1 67

I.13. Références bibliographiques 68

II Chapitre 2 – Etude cinétique 74

II.1. Plan du chapitre 2 75

II.2. Définition d'un réacteur d'étude cinétique 76

II.2.1. Limitation de l'accumulation dans le milieu 76

II.2.2. Limitation de l'accumulation dans la couche limite 79

II.2.3. Coefficient de transfert de matière $k_{d,i}$ 81

II.2.4. Absence de gradients thermiques 84

II.2.5. Conclusion 85

II.3. Montage expérimental pour l'étude cinétique 85

II.3.1. Méthode d'analyse 85

II.3.2. Détermination de la vitesse de dissolution 86

II.3.3. Description du matériel 87

II.4. Profil des courbes de dissolution 90

II.4.1. Quelles vitesses mesurer pour l'étude cinétique ? 92

II.4.2. Temps de latence 93

II.4.3. Conclusion sur l'origine du temps de latence 97

II.5. Comment étudier la réaction catalysée ? 97

II.5.1. Solutions *chargées* en catalyseur 97

II.5.2. Le cuivre pour produire l'espèce catalytique ? 98

II.5.3. Conclusion pour le réacteur d'étude cinétique 99

II.6. Étude cinétique 100

II.6.1. Énergies d'activation 100

II.6.2. Ordre par rapport à la concentration en acide nitrique 103
II.6.3. Influence du catalyseur 104
II.6.4. Impact d'un catalyseur instable ? 106
II.6.5. Conclusion sur l'étude cinétique 107
II.7. Conclusion 108
II.8. Liste des figures 109
II.9. Liste des tableaux 110
II.10. Références bibliographiques 111
III Chapitre 3 – Rôle des gaz 114
III.1. Plan du chapitre 3 115
III.2. Une réaction entre gaz et catalyseur ? 116
III.2.1. Dégazage des solutions et cinétiques de dissolution 116
III.2.2. Influence des NO_X 119
III.2.3. Quelle espèce azotée est liée au catalyseur ? 120
III.2.4. Influence de la température sur la réaction gaz – catalyseur 124
III.2.5. Conclusions sur le lien entre gaz et catalyseur. 126
III.3. Réaction volumique entre gaz solubilisé et catalyseur 126
III.3.1. Adsorption des oxydes d'azote 127
III.3.2. Recombinaison des oxydes d'azote 127
III.3.3. Hydrolyse du dioxyde d'azote / tétraoxyde d'azote. 128
III.3.4. Prise en compte des deux réactions 130
III.3.5. Conclusion sur la réaction gaz catalyseur 131
III.4. Mise en équation des échanges gaz - liquide 132
III.4.1. Solubilité d'un gaz 132
III.4.2. Transfert de matière entre un gaz et un liquide 134
III.4.3. Échange gaz liquide au travers du ciel de réacteur 135
III.4.4. Échanges gaz liquide au travers des bulles 136
III.4.5. Conclusion échange liquide-gaz 138
III.5. Conclusion 139
III.6. Liste des figures 140
III.7. Liste des tableaux 141
III.8. Références bibliographiques 142
IV Chapitre 4 – Modèle de la dissolution 145
IV.1. Plan du chapitre 4 148

IV.2. Modèle cinétique global 149

IV.2.1. Cinétiques des réactions considérées 149

IV.2.1.2. Cinétique de la réaction volumique gaz → catalyseur 150

IV.2.2. Les paramètres liés au transfert de matière 150

IV.2.3. Bilans matières 152

IV.2.4. Conditions aux limites 154

IV.2.5. Conclusion sur le modèle 155

IV.3. Bilan adimensionnel 156

IV.3.1. Temps caractéristiques 156

IV.3.2. Nombres adimensionnels 157

IV.3.3. Conclusion 160

IV.4. Choix du scénario 162

IV.4.1. Accumulation de l'acide nitrique à la surface du solide 162

IV.4.2. Accumulation du gaz à la surface du solide 162

IV.4.3. Accumulation du catalyseur à la surface du solide 164

IV.4.4. Conclusion sur l'accumulation des espèces dans la couche limite 165

IV.4.5. Scénario HGZ et HZG avec les constantes de la littérature 165

IV.4.6. Conclusion sur les constantes de la littérature $\boldsymbol{k_3}$ et $\boldsymbol{k_{-3}}$ 167

IV.4.7. Scénario HGZ 168

IV.4.8. Scénario HZG 171

IV.4.9. Conclusion sur le choix du scénario 172

IV.5. Description des profils de dissolution 173

IV.5.1. Description des profils des courbes de dissolution 173

IV.5.2. Influence du rayon initial des particules sur l'accumulation 176

IV.5.3. Conclusion sur les profils des courbes de dissolution 178

IV.6. Conclusion 178

IV.7. Liste des figures 180

IV.8. Liste des tableaux 180

IV.9. Références bibliographiques 181

V Chapitre 5 – Dimensionnement des réacteurs 184

V.1. Plan du chapitre 5 185

V.2. Montage expérimental à l'échelle macroscopique 186

V.2.1. Réacteur expérimental 186

V.2.2. Techniques d'analyses pour le suivi de la dissolution 186

V.2.3. Profil des courbes de suivi des concentrations en réacteur fermé 187

V.3. Modèle pour le réacteur macroscopique **189**
V.3.1. Distribution des particules 190
V.3.2. Comparaison du modèle avec l'expérience 194
V.3.3. Prise en compte de l'aspect thermique 198
V.3.4. Conclusion 200
V.4. Dimensionnement – influence de la charge solide **201**
V.4.1. Impact de la charge solide sur les vitesses de dissolution 201
V.4.2. Charge solide optimale 203
V.4.3. Réacteur continu 205
V.4.4. Conclusion 206
V.5. Influence de l'agitation **206**
V.6. Conclusion **208**
V.7. Liste des figures **209**
V.8. Références bibliographiques **213**
VI Conclusions **216**
VII Perspectives **219**
VII.1. Cinétiques chimiques **219**
VII.2. Amélioration du modèle **219**
VII.3. Intégration des pistes d'optimisation **220**
I Plan des annexes **224**
I Annexes du chapitre 1 ..... **226**
I.1. Équilibres en milieu nitrique **226**
I.1.1. Constantes de Henry 227
I.1.2. Potentiels d'oxydoréduction 228
I.2. Mécanismes des réactions en milieu nitrique **228**
I.3. Vitesse de dissolution adimensionnelle [MAR−14−01]. **229**
I.4. Détermination de la surface développée [PIL−92−01]. **230**
II Annexes du chapitre 2 ..... **231**
II.1. Méthode de Cardan **231**
II.2. Traitement des images **233**
II.2.1. Logigramme de l'algorithme 233
II.2.2. Algorithme 233
II.3. Caractéristiques du dioxyde d'uranium **248**
II.3.1. Analyse par diffraction des rayons X 248

II.3.2. Analyse granulométrique 249
II.3.3. Surface mesurée par adsorption d'azote à la surface du solide 249
II.4. Géométries du bouchon de la cellule 250
II.5. Profil de dissolution suivi par ICP – AES 251
II.6. Données des figures 252
II.6.1. Énergie d'activation non catalysée 253
II.6.2. Énergie d'activation catalysée (Cuivre) 253
II.6.3. Énergie d'activation catalysée (UO_2) 253
II.6.4. Ordre par rapport à l'acide nitrique pour la réaction catalysée 254
III Annexes du chapitre 3 255
III.1. Solubilité du monoxyde d'azote 255
III.2. Loi d'Arrhenius pour la constante $k_{-III.5}$ 255
IV Annexe du chapitre 4 257
IV.1. Étude de sensibilité 257
IV.2. Algorithme de résolution des bilans matières. 258
IV.3. Nombres adimensionnels pendant la dissolution 265
IV.4. Constantes de la réaction gaz catalyseur pour le scénario HGZ 265
V Annexe du chapitre 5 266
V.1. Géométrie du réacteur de dissolution macroscopique 266
V.2. Spectres d'absorption pour le suivi de la dissolution 266
V.2.1. Première période, induction 267
V.2.2. Deuxième et troisième, accélération de la vitesse de dissolution 268
V.2.3. Explication du phénomène 269
V.3. Paramètres des transferts de matière 269
V.3.1. Interface solide - liquide 269
Interface liquide - gaz 270
V.4. Calculs pour les bilans thermiques 271
V.4.1. Capacité calorifique du mélange 271
V.4.2. Enthalpie de la réaction 271
V.4.3. Coefficient de transfert à la paroi k_E [MED−12−01] 271
V.5. Liste des figures des annexes 273
V.6. Liste des tableaux en annexe 274
V.7. Références bibliographiques des annexes 275

III Notations

Variable	Description	Unités S.I.	Valeur
$[i]$	Concentration de l'espèce i	mol·m^{-3}	-
$[i]_M$	Concentration de l'espèce i dans le milieu réactionnel	mol·m^{-3}	-
$[i]_P$	Concentration de l'espèce i dans les pores du solide	mol·m^{-3}	-
$[i]_S$	Concentration de l'espèce i à la surface externe du solide	mol·m^{-3}	-
$[NO_3^-]_T$	Concentration en nitrate totale dans la solution	mol·m^{-3}	-
A	Facteur de fréquence de la loi d'Arrhenius	variables	-
A_c	Facteur de fréquence pour la réaction non catalysée	variables	-
A_{nc}	Facteur de fréquence pour la réaction non catalysée	variables	-
A_{t_0}	Aire de la particule au temps initial t_0	m^2	-
A_t	Aire de la particule au temps t	m^2	-
$A_{v\,react}$	Avancement de la réaction : masse dissoute sur la masse initiale	-	-
a	Aire interfaciale entre les phases liquide et gaz ramenée au volume du réacteur	m^2	-
Bi_M	Nombre de Biot matière	-	-
C_0	Concentration initiale en acide nitrique	mol·m^{-3}	-
$C_{p,i}$	Capacité calorifique de l'espèce i	J·mol^{-1}·K^{-1}	-
$C_{p,i}^0$	Capacité calorifique standard de l'espèce i	J·mol^{-1}·K^{-1}	-
$C_{p,mel}$	Capacité calorifique du mélange	J·mol^{-1}·K^{-1}	-
C_i	Concentration de l'espèce i adimensionnée par C_0	-	-
$c_{sol\,E}$	Concentration massique de solide dans le flux d'entrée du réacteur continu	kg·m^{-3}	-
D	Taille d'une classe pour le bilan de population	m	-
$D_{e,i}$	Diffusivité moléculaire effective de l'espèce i	m^2·s^{-1}	-
D_i	Diffusivité moléculaire de l'espèce i	m^2·s^{-1}	-
d_{ciel}	Diamètre de la section du réacteur	m	-
d_p	Diamètre de la particule	m	-
E_A	Énergie d'activation	J.mol^{-1}	-

E_{A_c}	Énergie d'activation de la réaction catalysée	J·mol^{-1}	-
$E_{A_{nc}}$	Énergie d'activation de la réaction non catalysée	J·mol^{-1}	-
E_D	Variation d'énergie correspondant à la diffusion	J·mol^{-1}	-
$F_{H,E}$	Flux molaire d'acide nitrique en entrée du réacteur	mol·s^{-1}	-
$F_{H,S}$	Flux molaire d'acide nitrique en sortie du réacteur	mol·s^{-1}	-
$f_{e,i}$	Fraction de résistance externe de l'espèce i	-	-
g	Constante gravitationnelle	m·s^{-2}	9,81
H	Acide nitrique	-	-
$H(T°C)$	Constante de Henry à la température T	mol·m^{-3}·Pa^{-1}	-
Ha_{k_La}	Nombre de Hatta à l'interface gaz - liquide	-	-
Ha_{CL}	Nombre de Hatta dans la couche limite à l'interface solide - liquide	-	-
H_i	Constante de Henry de l'espèce i	mol·m^{-3}·Pa^{-1}	-
HGZ	Hypothèse selon laquelle la dissolution génère les gaz qui produisent le catalyseur	-	-
HZG	Hypothèse selon laquelle la dissolution génère le catalyseur qui produit les gaz	-	-
$H^0_{f,i}$	Enthalpie standard de formation de l'espèce i	J.mol^{-1}	-
h_{cell}	Hauteur de la cellule de dissolution	m	-
h_λ	Coefficient de transfert thermique	W·m^{-2}·K^{-1}	-
K_i	Constante d'équilibre thermodynamique de la réaction i	Variables	-
K_L	Coefficient global de transfert de matière à l'interface gaz - liquide	m·s^{-1}	-
k_3	Constante cinétique de la réaction entre gaz et catalyseur	m^3·mol^{-1}·s^{-1}	-
k_{-3}	Constante cinétique inverse de la réaction entre gaz et catalyseur	m^3·mol^{-1}·s^{-1}	-
k_c	Constante de vitesse de la réaction catalysée	Variables	-
$k_{d,i}$	Coefficient de transfert de matière de l'espèce i à l'interface solide - liquide	m·s^{-1}	-
k_G	Coefficient de transfert de matière de la phase gaz	m·s^{-1}	-
k_i	Constante cinétique de la réaction i	Variables	-
k_L	Coefficient de transfert de matière de la phase liquide	m·s^{-1}	-

k_{nc}	Constante de vitesse de la réaction non-catalysée	Variables	-
L	Distance caractéristique	m	-
l_f	Largeur d'une faille du solide	m	-
M_i	Masse molaire de l'espèce i	$kg \cdot mol^{-1}$	-
M_{sol}	Masse molaire du solide	$kg \cdot mol^{-1}$	-
$m_{sol\ 0}$	Masse initiale de solide	kg	-
$m_{sol\ 0\ optim}$	Masse initiale de solide optimale	kg	-
$m_{sol\ dis}$	Masse de solide dissoute	kg	-
$N_{G,ciel}$	Flux de gaz s'échappant par diffusion au travers du ciel du réacteur, rapporté au volume du réacteur	$mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$	-
$N_{G,bulles}$	Flux de gaz s'échappant du réacteur par bullage rapporté au volume du réacteur	$mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$	-
N_P	Nombre de puissance	-	-
N_Q	Nombre de débit	-	-
$n(t, D)$	Densité de particules de la classe D au temps t rapportée au volume du réacteur	$m^{-3} \cdot m^{-1}$	-
nb_{classe}	Nombre de classes pour le bilan de population	-	-
n_i	Ordre partiel de l'acide nitrique pour la réaction non-catalysée (i = 1) et catalysée (i = 2)	-	-
n_{part}	Nombre de particules	-	-
P	Produit de la réaction de dissolution	-	-
P_G	Pression partielle des gaz	Pa	-
$P_{G,\ bulle}$	Pression partielle des gaz dans les bulles	Pa	-
$P_{G,\ ciel}$	Pression partielle des gaz dans le ciel du réacteur	Pa	-
$P_{G,\ i}$	Pression partielle des gaz à l'interface liquide - gaz	Pa	-
Pr	Nombre de Prandtl	-	-
$Prater$	Nombre de Prater	-	-
P_t	Périmètre de la particule au temps t	m	-
p	Ordre partiel de l'espèce catalytique pour la réaction catalysée	-	-
p_f	Profondeur d'une faille du solide	m	-

$Q_{sol\ E}$	Débit massique du solide en entrée de réacteur	$m^3 \cdot s^{-1}$	-
Q_{in}	Débit massique en entrée du réacteur	$m^3 \cdot s^{-1}$	-
Q_{out}	Débit massique en sortie du réacteur	$m^3 \cdot s^{-1}$	-
$\dot{R}(t, D)$	Vitesse de dissolution de la classe D au temps t	$m \cdot s^{-1}$	-
Re	Nombre de Reynolds	-	-
R_{gp}	Constante universelle des gaz parfaits	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	8,314
r	Distance à la surface de la particule	m	-
r_0	Rayon initial équivalent des particules	m	-
$r_{app,i}$	Vitesse apparente de la réaction par rapport à l'espèce i	Variables	-
r_c	Vitesse de la réaction catalysée	$mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$	-
$r_{diff,i}$	Vitesse de diffusion de l'espèce i	$mol \cdot s^{-1}$	-
r_{disso}	Vitesse de dissolution globale	$mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$	-
$r_{disso,t}$	Vitesse de dissolution au temps t	$mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$	-
r_{disso,t_0}	Vitesse de dissolution au temps t_0	$mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$	-
r_{gz}	Cinétique de la réaction entre gaz et catalyseur	$mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$	-
$r_{gz\ milieu}$	Cinétique de la réaction entre gaz et catalyseur dans le milieu	$mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$	-
r_i	Cinétique de la réaction i	$mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$	-
r_{milieu}	Vitesse de dissolution en considérant les concentrations des espèces dans le milieu	$mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$	-
$r_{surface}$	Vitesse de dissolution en considérant les concentrations des espèces à la surface du solide	$mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$	-
r_{nc}	Vitesse de la réaction non-catalysée	$mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$	-
r_p	Rayon équivalent de la particule	m	-
S_0	Surface initiale	m^2	-
S_{CL}	Surface de la couche limite autour du solide	m^2	-
S_{ech}	Surface d'échange de la double enveloppe	m^2	-
$S_{géo}$	Surface géométrique	m^2	-
$S_{réac}$	Surface réactionnelle	m^2	-
$S(t)$	Surface au temps t	m^2	-

Sh	Nombre de Sherwood	-	-
Sc	Nombre de Schmidt	-	-
T	Température	K	-
T_0	Température initiale de la solution	K	-
T_{ext}	Température de la double enveloppe du réacteur	K	-
T_{sol}	Température de la solution	K	-
T_{surf}	Température à la surface du solide	K	-
t	Temps	s	-
$t_{accu\ M}$	Temps caractéristique d'accumulation des espèces dans le milieu	-	-
t_{adim}	Temps adimensionnel défini par le rapport t sur t_{diff}	-	-
t_{degas}	Temps caractéristique de dégazage	s	-
t_{diff}	Temps caractéristique de diffusion	s	-
t_{disso}	Temps caractéristique de la réaction de dissolution	s	-
t_{rgz}	Temps caractéristique de la réaction entre gaz et catalyseur	s	-
V_{ciel}	Volume des gaz dans le ciel du réacteur	m^3	-
V_H	Volume d'acide dans le réacteur	m^3	-
$V_{réact}$	Volume utile du réacteur	m^3	-
v_{fluide}	Vitesse du fluide	$m \cdot s^{-1}$	-
$X_1\ X_2\ X_3$	Racines du polynôme de Cardan	-	-
X	Concentration relative de l'acide nitrique	-	-
X_{max}	Concentration relative de l'acide nitrique pour laquelle la vitesse est maximale	-	-
X_V	Rapport des volumes de la couche limite et du milieu	-	-
Z	« Catalyseur » de la réaction	-	-
α	Rapport de la constante cinétique catalysée k_c sur la constante non catalysée k_{nc}	-	-
ΔD	Épaisseur de la classe D pour le bilan de population	m	-
Δm	Variation de la masse entre les temps t et t + Δt	kg	-
Δl	Progression du front de dissolution	m	-

ΔH_{sol}	Enthalpie de la solution	J·mol^{-1}	-
ΔrH°	Enthalpie standard de la réaction	J·mol^{-1}	-
ΔrH	Enthalpie de la réaction à la température T	J·mol^{-1}	-
Δt	Variation du temps	s	-
δ	Épaisseur de la couche limite à l'interface solide - liquide	m	-
δ_L	Épaisseur de la couche limite à l'interface gaz – liquide côté liquide	m	-
δ_G	Épaisseur de la couche limite à l'interface gaz – liquide côté gaz	m	-
ε_p	Porosité du solide	-	-
γ	Tension de surface	N.m^{-1}	-
λ	Rapport de la surface géométrique sur la surface réactionnelle	-	-
λ_H	Conductivité thermique de l'acide nitrique	W·m^{-1}·K^{-1}	-
μ_i	Coefficient stœchiométrique de l'espèce i	-	-
ν_i	Viscosité dynamique de l'espèce i	Pa·s	-
ρ_i	Masse volumique de l'espèce i	kg·m^{-3}	-
ρ_{mel}	Masse volumique du mélange	kg·m^{-3}	-
ρ_{sol}	Masse volumique du solide	kg·m^{-3}	-
τ	Temps caractéristique de l'accumulation des espèces dans la couche limite	s	-
τ_p	Tortuosité des pores	-	-
ω	Facteur d'accélération de la réaction catalysée	-	-

Chapitre 1

-

Étude bibliographique

I Chapitre 1 – étude bibliographique

La dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique a fait l'objet de nombreuses études ces dernières années. Ce chapitre présente un état des connaissances à propos de cette dissolution, et cherche à mettre en lumière les enjeux, ainsi que les problématiques en cours.

Le procédé français de recyclage des combustibles nucléaires usés est présenté dans la première partie, ainsi que les différents types de dissolveurs utilisés actuellement à l'échelle industrielle.

La suite porte sur les réactions mises en œuvre au cours de la dissolution, dont le mécanisme doit être identifié afin de proposer des dissolveurs optimisés. Cette partie souligne la complexité du milieu nitrique et les difficultés que cela entraîne pour définir simplement l'équation bilan de la réaction. Les réactions à prendre en compte, en plus de celle de dissolution, sont identifiées dans cette partie.

La cinétique de la réaction doit également être connue pour modéliser et optimiser le procédé de dissolution. La littérature fait état d'une réaction autocatalytique, les arguments en faveur de l'autocatalyse sont ici résumés et les lois de cinétique pouvant correspondre à ce type de réaction sont présentées dans la suite de ce chapitre.

La réaction de dissolution étant une réaction solide-liquide, la suite du chapitre aborde les spécificités associées à ce type de réaction. Les contraintes supplémentaires liées au couplage entre transport de matière externe et étude cinétique sont aussi évoquées.

Finalement, la dernière partie présente les paramètres qui influencent la cinétique de la réaction et comment ceux-ci doivent être différenciés et considérés pour permettre le développement d'un modèle de la dissolution du dioxyde d'uranium.

I.1. Sommaire

I Chapitre 1 – étude bibliographique 24

I.1. Sommaire 25

I.2. Le traitement du combustible nucléaire usé 27

I.2.1. Le combustible nucléaire 27

I.2.2. Principe du procédé de recyclage du combustible PUREX 28

I.2.3. Les réacteurs de dissolution industriels 30

I.2.4. Enjeux pour les nouveaux dissolveurs 32

I.3. Équation bilan pour la dissolution de l'UO_2 33

I.3.1. La complexité des milieux nitriques 33

I.3.2. Étude des produits et réactifs de la réaction de dissolution 35

I.3.3. Première hypothèse : l'acide nitrique est réduit en acide nitreux lors de la dissolution. 37

I.3.4. Deuxième hypothèse : deux réactions simultanées 38

I.3.5. Troisième hypothèse : un équilibre entre NO et NO_2 en solution 39

I.3.6. Nature de cette réaction secondaire 40

I.3.7. Domaine de prédominance des espèces 40

I.3.8. Conclusion sur l'équation bilan de la réaction 41

I.4. Aspects thermiques. 42

I.5. Une réaction autocatalysée 43

I.5.1. Arguments en faveur de l'autocatalyse 43

I.5.2. Une espèce catalytique difficile à identifier 46

I.5.3. Conclusion sur le catalyseur 49

I.6. Cinétique chimique pour une réaction autocatalysée 50

I.6.1. Avancement de la réaction 50

I.7. Les problématiques liées à la diffusion 52

I.7.1. Réactions hétérogènes sur un solide 52

I.7.2. Diffusion externe 53

I.7.3. Accumulation des espèces 54

I.7.4. Fraction de résistance externe 54

I.7.5. Résistance interne 55

I.7.6. Conclusion 55

I.8. Paramètres de la cinétique chimique 56

I.8.1. Influence de la température 56

I.8.2. La concentration en acide nitrique et ions nitrates 60

I.9. Impact de la morphologie du solide. 62

I.9.1. La taille des grains 62

I.9.2. Rôle des failles 62

I.9.3. La surface spécifique du solide 63

I.9.4. Conclusion sur l'impact de la morphologie du solide 64

I.10. Conclusion 64

I.11. Liste des figures du chapitre 1 66

I.12. Liste des tableaux du chapitre 1 67

I.13. Références bibliographiques 68

I.2. Le traitement du combustible nucléaire usé

Après son passage en réacteur, le combustible nucléaire, essentiellement composé d'uranium et de plutonium, contient encore une grande partie d'éléments valorisables. La France a choisi de traiter ces combustibles usés pour former du combustible neuf. Le traitement est actuellement réalisé sur l'usine de la Hague, en Normandie. Cette politique présente deux avantages majeurs :

- Le traitement permet une économie d'environ 20% des ressources en minerais [BOU−08−01].
- Il permet également une diminution de la masse, du volume, ainsi que de la toxicité des déchets ultimes de forte activité et à vie longue.

I.2.1. Le combustible nucléaire

De nombreux types de combustibles nucléaires existent à l'heure actuelle, ils sont généralement classés selon le type de réacteur qu'ils alimentent. Leurs compositions chimiques varient également en fonction de la durée d'irradiation, ils doivent donc être entièrement caractérisés avant traitement. Un combustible de référence a été défini pour l'élaboration des schémas de procédé de l'usine actuelle. C'est un combustible de réacteur à eau pressurisé (REP), qui est actuellement la filière de réacteur la plus répandue dans le monde.

Pour le cas d'un combustible UO_X, c'est-à-dire un combustible contenant au départ uniquement des oxydes d'uranium, les pastilles de combustibles contiennent de 3 à 5% d'uranium enrichi en U^{235}. L'illustration présentée Figure I.1, issue du site internet d'EDF, illustre la composition d'un combustible REP : les pastilles d'uranium sont insérées dans des gaines en alliage métallique (du Zircaloy), l'ensemble s'appelle un crayon et mesure environ 4 m de long. Les crayons sont ensuite regroupés par lot d'assemblage combustible.

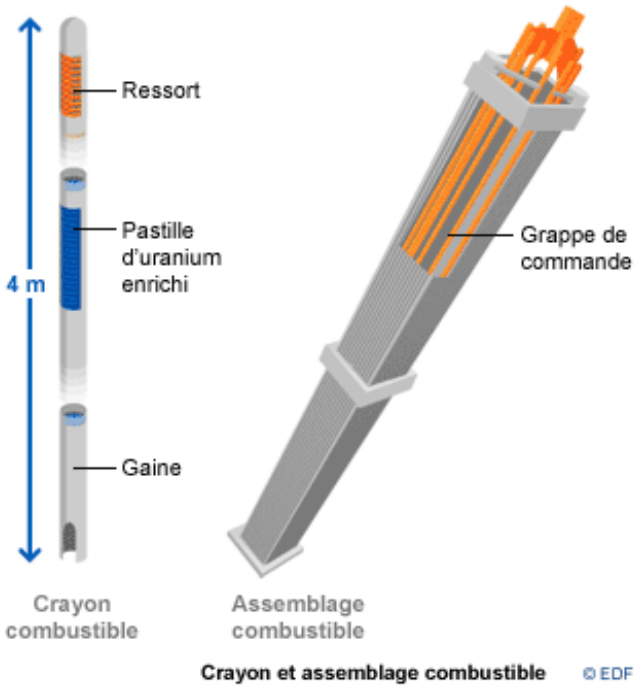


Figure I.1 : Composition d'un assemblage de combustible nucléaire.

Le combustible séjourne entre 4 et 5 ans dans le réacteur nucléaire, il s'épuise en uranium enrichi U^{235} et doit être alors être remplacé. Après irradiation, la composition du combustible de référence est celle présentée dans le Tableau I.1. L'uranium et le plutonium peuvent servir à l'élaboration de nouveaux combustibles, il y a donc près de 96 % d'éléments valorisables après irradiation par rapport au combustible neuf.

Composition élémentaire	Kg par tonnes de métal lourd initial (uranium initial pour le combustible UO_X)
Uranium U^{238}	941
Uranium U^{235}	9,5
Plutonium	10
Actinides mineurs	0,7
Produits de fission (PF)	34

Tableau I.1 : Combustible de référence REP de EDF, puissance électrique 900 MW [BOU−00−01].

I.2.2. Principe du procédé de recyclage du combustible PUREX

Le procédé actuel de recyclage des combustibles se base sur la mise en solution des pastilles pour les séparer de leur gaine métallique. Cette mise en solution est faite par dissolution du combustible dans l'acide nitrique. Les éléments d'intérêt tels que le plutonium et l'uranium sont ensuite séparés du reste par extraction liquide-liquide et purification. Dans le cadre du procédé PUREX, l'extraction est réalisée par le tributylphosphate (TBP) dilué (dans une coupe pétrolière. Le schéma Figure I.2 résume les différentes étapes du procédé.

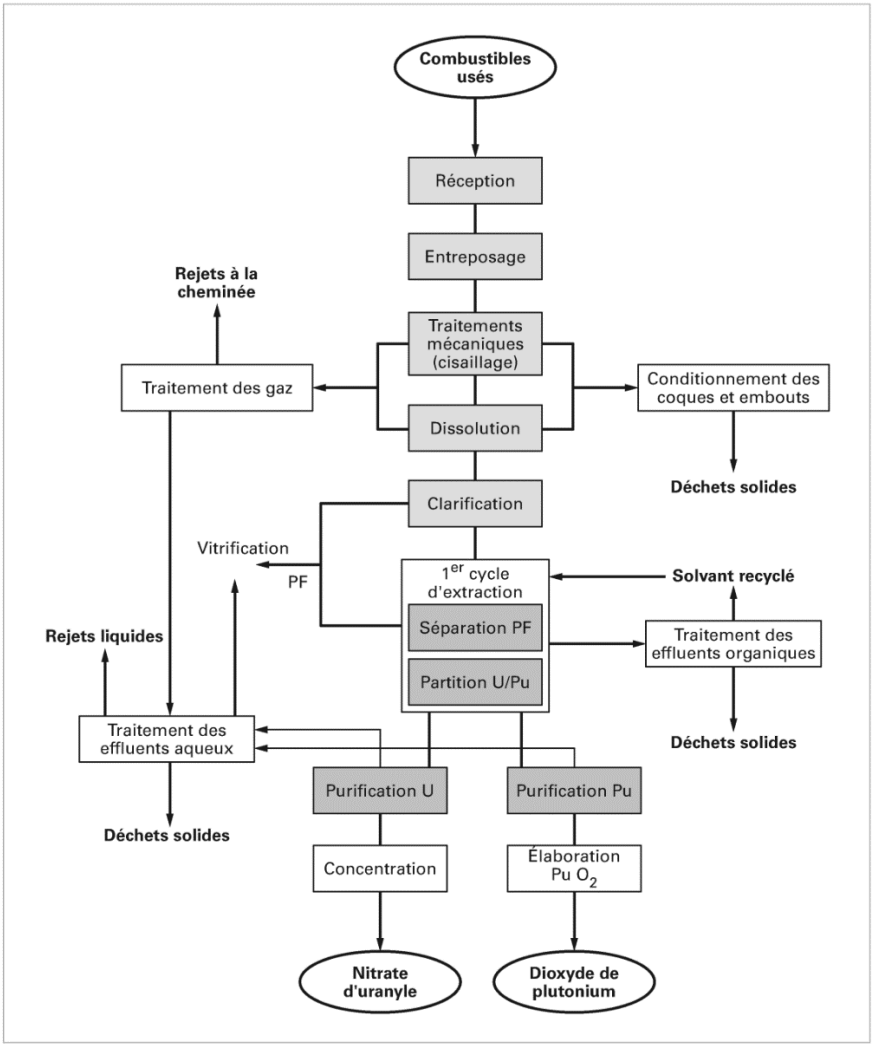


Figure I.2 : Schéma des étapes principales du procédé PUREX. [BOU−00−01]

I.2.2.1. La tête de procédé [BOU−00−01]

Le combustible voyage tout d'abord de la centrale nucléaire vers l'usine de recyclage de La Hague. Les combustibles y sont ensuite entreposés pendant une durée qui dépend du type de combustible et de son irradiation. L'entreposage peut se faire à sec, dans des puits ventilés, ou encore en piscine. Durant cette période, qui est d'au moins 3 ans, la radioactivité et la puissance thermique des combustibles décroissent très rapidement.

La première étape du procédé de recyclage est une étape de traitement mécanique, le combustible passe dans une cisaille qui le découpe en tronçons de quelques centimètres. Ces derniers sont ensuite envoyés au dissolveur.

La dissolution du combustible est l'étape clef, elle a pour but de faire passer les éléments radioactifs en solution avec le meilleur rendement possible. Les jus de dissolution sont ensuite envoyés à la clarification.

Cette étape permet de séparer par centrifugation les jus des fines, petites particules non dissoutes ou issues de la gaine métallique lors du cisaillage. Après dissolution, les coques métalliques qui contenaient le combustible sont rincées, avant d'être envoyées dans les conteneurs en acier, puis compactées pour être entreposées comme déchets nucléaires.

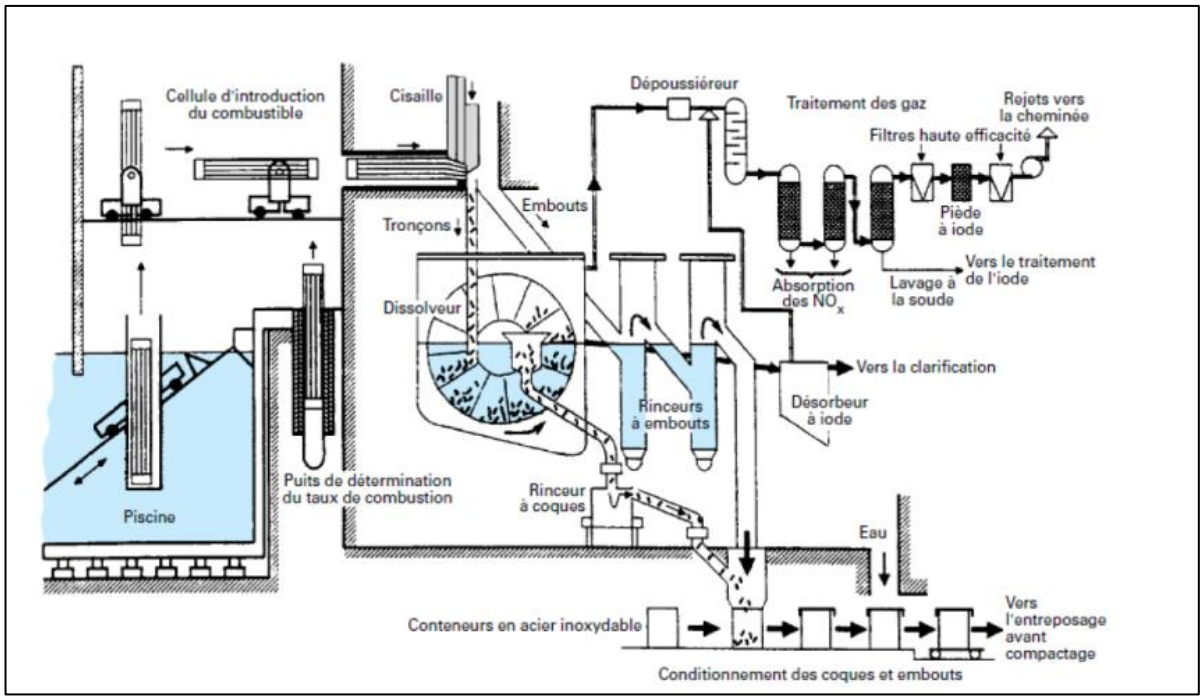


Figure I.3 : Schéma de la tête de procédé de l'usine de recyclage des combustibles usés de La Hague, France. [BOU−00−01]

I.2.2.2. Extraction et purification [DIN−08−01]

Après clarification, les jus de dissolution passent par plusieurs cycles d'extraction. Cette étape comporte deux opérations élémentaires : l'opération d'extraction, qui consiste en l'extraction proprement dite de l'uranium et du plutonium, et la seconde, de lavage, qui est destinée à éliminer les produits de fissions et éléments métalliques encore présents dans les jus de dissolution.

Trois types d'appareils d'extraction liquide-liquide sont utilisés dans le procédés : les mélangeurs décanteurs, les colonnes pulsées et les extracteurs centrifuges. Le tributylphosphate est toujours utilisé comme solvant pour l'extraction. En effet, il est très peu miscible avec les solutions aqueuses et complexe bien l'uranium et le plutonium, tout en ayant peu d'affinités avec les autres produits de fission.

Les éléments d'intérêt sont ensuite transférés du solvant dans une autre phase aqueuse, qui sera évaporée. Suite à ces opérations, l'uranium et le plutonium sont conditionnés sous des formes stables, le nitrate d'uranyle et le dioxyde de plutonium. Le solvant est quant à lui régénéré pour servir à nouveau dans le cycle d'extraction.

I.2.3. Les réacteurs de dissolution industriels

Les dissolveurs doivent assurer les fonctions suivantes [BOU−00−01] :

- mettre en solution les éléments radioactifs avec le meilleur rendement possible, et ceci pour tous les types de combustibles,
- prévenir les risques d'emballement et de formation des mousses lors de la dissolution,
- être résistants à la corrosion,
- nécessiter très peu de maintenance, car elle est difficile à mettre en œuvre,
- effectuer la séparation gaine – matière nucléaire, si celle-ci n'a pas déjà été faite en amont,
- répondre aux problématiques de sureté nucléaire. Le risque est ici le déclenchement intempestif d'une réaction en chaine due à une trop grande quantité de matière fissile dans un volume ne permettant pas l'évacuation des neutrons. Ce risque est appelé risque de criticité, il est évité en choisissant une géométrie de dissolveur permettant d'évacuer les neutrons, grâce à des éléments neutrophages dans le réacteur, ou encore par limitation de la masse des éléments fissibles.

Deux types de dissolveurs ayant servi dans les usines de retraitement sont présentés dans les paragraphes suivants.

I.2.3.1. Dissolveur batch

Les dissolveurs discontinus sont historiquement les plus anciens et ne peuvent être utilisés que pour de faibles capacités de traitement. Le dissolveur consiste en deux tubes de session rectangulaire associés à une cuve où est stockée la solution. Cette cuve est plate, c'est-à-dire très longue et de faible largeur, pour être sous critique de par sa géométrie. La Figure I.4 présente l'un des deux tubes et une partie de la cuve. Les tubes contiennent des paniers perforés alimentés en combustibles par la goulotte de chargement. Ils sont chauffés par double enveloppe. Les paniers sont munis d'une trappe pour être vidangés une fois la dissolution terminée. L'acide nitrique utilisé pour la dissolution est concentré à 6 ou 7 $mol \cdot l^{-1}$ et est porté à ébullition [BOU−00−01]. Les dissolveurs de ce type étaient limités à une dizaine de kilogrammes de combustible par batch et les tubes de dissolution devaient être multipliés pour accroitre les capacités de l'usine [VAU−08−01].

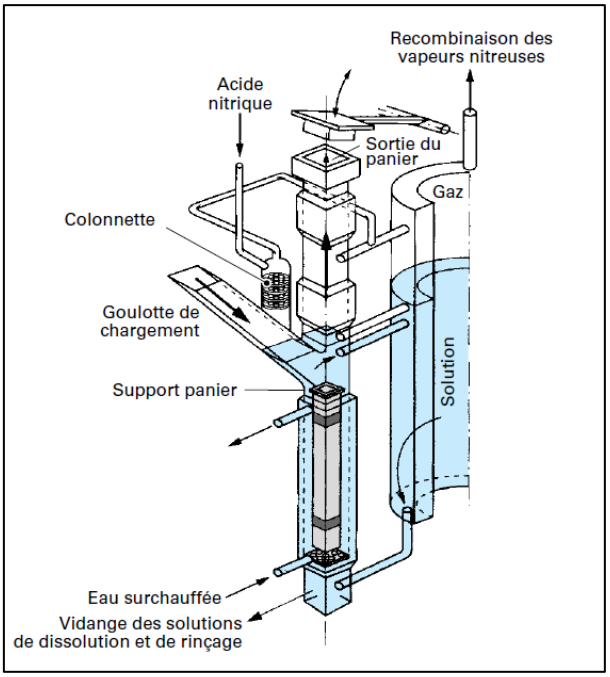


Figure I.4 : Dissolveur discontinu sous-critique de l'usine UP2-400 de La Hague [BOU−00−01].

I.2.3.2. Dissolveur continu

Le seul dissolveur continu mis en service industriellement est celui présenté Figure I.5. C'est un dissolveur rotatif comportant une roue munie de 12 godets. L'ensemble tourne dans une cuve de faible épaisseur, sous critique et chauffée, qui contient la solution de dissolution. Les godets sont chargés au niveau de la goulotte de chargement des tronçons, ils vont ensuite tourner lentement jusqu'au haut de la roue où se fait la vidange des coques. Les tronçons sont ainsi plongés pendant au moins deux heures dans la solution d'acide nitrique. Les usines UP3 et UP2-800 de la Hague sont équipée de trois lignes de dissolution avec ce type de dissolveur. Celles-ci ont chacune une capacité nominale de traitement de 4 tonnes de combustible par jour [VAU−08−01].

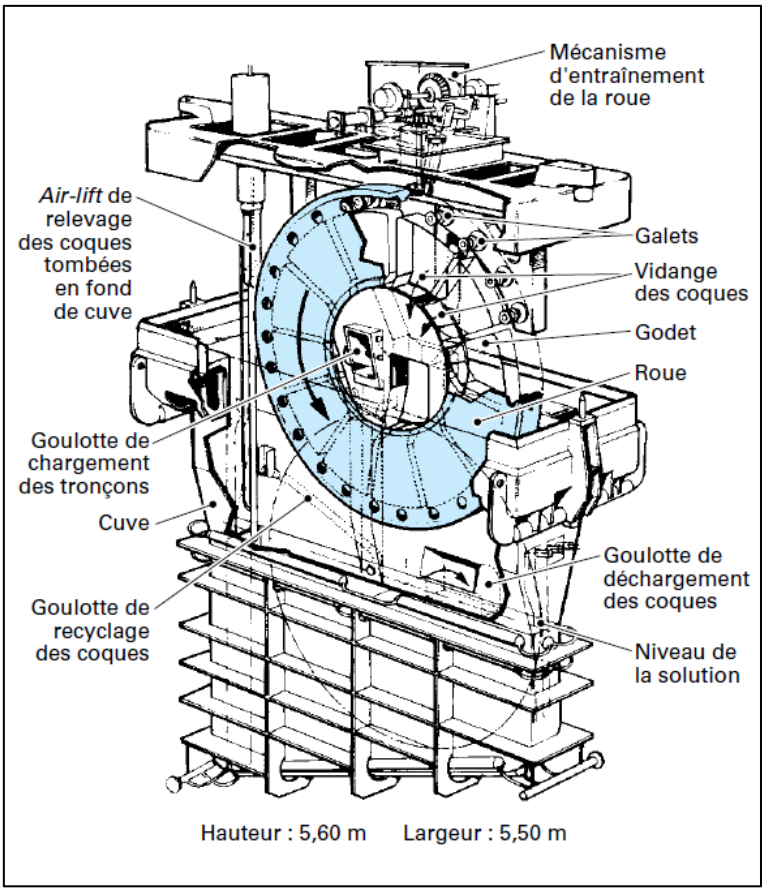


Figure I.5 : Schéma général de la roue de dissolution de l'usine UP3 de La Hague [BOU−00−01].

I.2.4. Enjeux pour les nouveaux dissolveurs

Les réacteurs de dissolution, comme dans beaucoup d'industries hydrométallurgiques, sont en tête du procédé de recyclage des combustibles. Cette étape impose donc le dimensionnement de l'ensemble des équipements ultérieurs et nécessite une bonne efficacité et un bon rendement. De plus, les dissolveurs reçoivent l'ensemble de la matière à recycler, souvent sans concentration préalable et les volumes à traiter sont importants.

Dans le domaine du nucléaire, des contraintes supplémentaires de sureté et de coûts imposent de plus des réacteurs de tailles limitées. Le choix d'un réacteur en continu parait donc la solution la plus appropriée pour traiter ces combustibles, mais il importe d'avoir également des conditions opératoires

permettant une optimisation de la cinétique de la réaction, pour limiter le temps de séjour des réactifs dans le dissolveur et assurer leur complète dissolution.

La dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique met en jeux des réactions complexes, triphasiques et visiblement catalysées par un des produits de la réaction. Une meilleure connaissance de ces phénomènes à l'échelle microscopique, ainsi que des cinétiques impliquées, permettrait de trouver de nouvelles voies d'optimisation pour les dissolveurs.

Un modèle de la dissolution permettrait également de tester différents types de réacteurs pour choisir la solution la plus adaptée. La démarche présentée Figure I.6, inspirée de celle proposée par Villermaux [VIL−85−01] pour développer des réacteurs, est proposée pour l'élaboration du modèle.

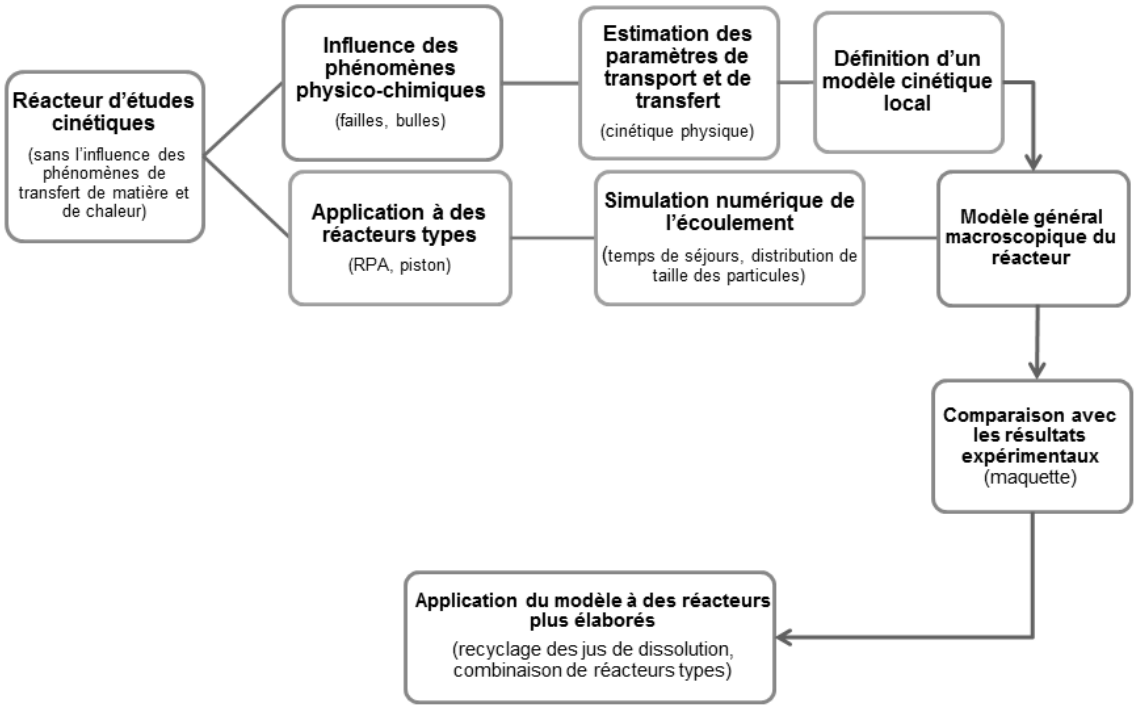


Figure I.6 : Démarche envisagée pour l'élaboration d'un modèle cinétique et hydrodynamique des réacteurs de dissolution. [VIL−85−01].

La première étape consiste à définir les espèces mises en jeux par la réaction de dissolution, ainsi que sa cinétique chimique. Les paragraphes suivants rassemblent les informations issues de la littérature pour définir l'équation bilan de la réaction ainsi que les paramètres cinétiques.

I.3. Équation bilan pour la dissolution de l'UO_2

I.3.1. La complexité des milieux nitriques

L'acide nitrique est non seulement l'un des acides les plus forts, avec un pKa de -1,37, mais c'est aussi un excellent oxydant. Les équilibres sont donc nombreux en milieu nitrique. Schwartz et White répertorient ainsi plus d'une trentaine de réactions [SCH−81−01][SCH−83−01]. Sicsic recense treize espèces, en phase gaz et liquide, qui permettent de décrire le milieu nitrique en fonction de l'acidité et de la température [SIC−11−01]. Les équilibres considérés par l'auteur pour décrire l'ensemble du milieu nitrique, en phase gazeuse (g) et liquide (a), ainsi que les constantes thermodynamiques K et

constantes de Henry associées H, sont répertoriés en annexe I.1. Le schéma Figure I.7 résume l'ensemble de ces équilibres. Les flèches rouges décrivent le sens dans lequel la réaction est favorisée **thermodynamiquement à 25°C**. Les flèches doubles correspondent à des réactions réversibles à cette température.

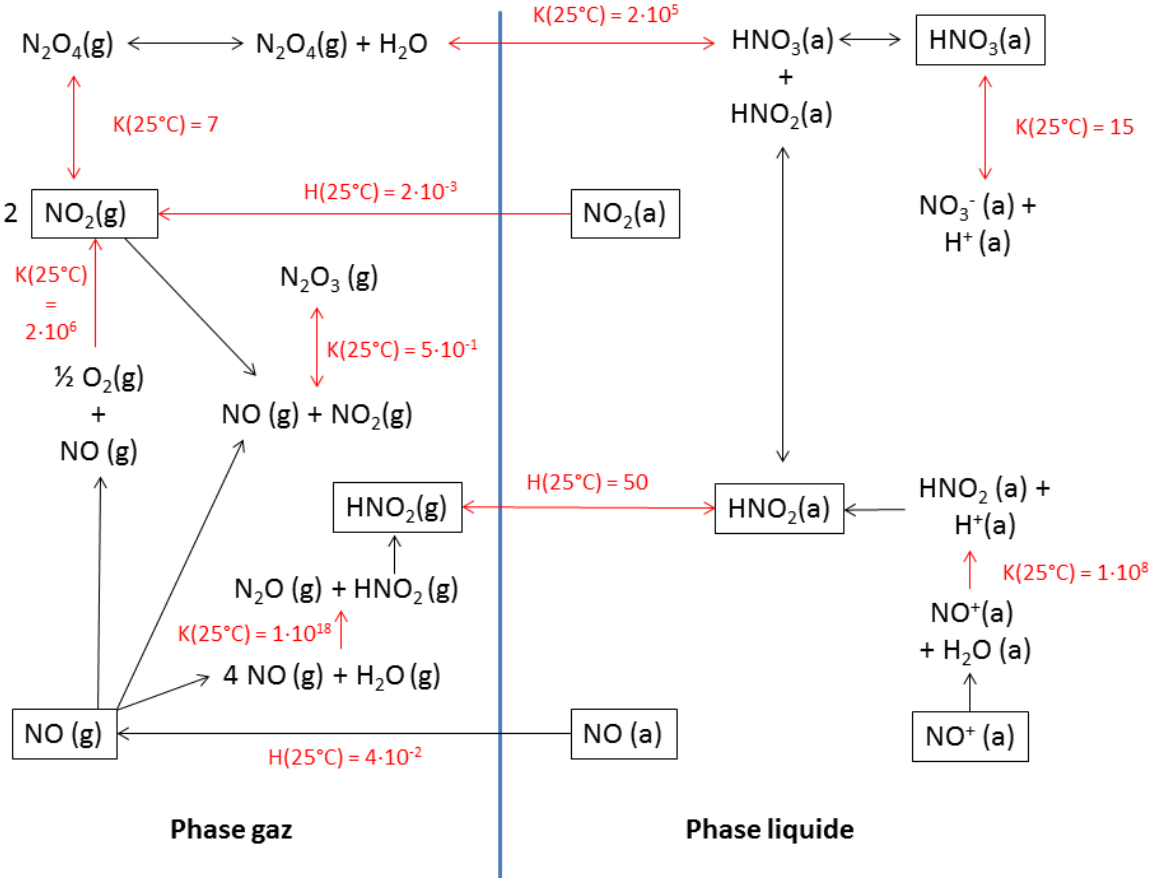


Figure I.7 : Équilibres permettant de décrire le milieu nitrique d'après les travaux de Sicsic [SIC−11−01].

Les équilibres entre ces espèces sont favorisés différemment selon la température, la pression et la concentration des espèces en solution. Dans sa thèse, l'auteur met en équation l'ensemble des équilibres permettant de décrire le milieu nitrique. La dissolution va également modifier ces équilibres, il est important d'en tenir compte car certains d'entre eux interfèrent avec la réaction principale.

Lors de sa dissolution dans l'acide nitrique, le dioxyde d'uranium passe de l'état d'oxydation IV à VI, stabilisé sous la forme de nitrate d'uranyle $UO_2(NO_3)_2$. Cependant, à l'échelle de volume et de temps de l'expérience, il est difficile à l'heure actuelle de distinguer les autres produits de la réaction de ceux issus des réactions secondaires mettant en jeu les différents équilibres observables dans les solutions nitriques.

Cette complexité est illustrée par la diversité des équations bilans proposées dans la littérature pour décrire la dissolution nitrique de l'oxyde d'uranium [FOU−01−01][HER−84−01]. Celles-ci sont résumées dans le Tableau I.2.

$UO_2 + {}^{8}/_{3}\ HNO_3 \rightarrow UO_2(NO_3)_2 + {}^{2}/_{3}\ NO + {}^{4}/_{3}\ H_2O$	I.1
$UO_2 + 4\ HNO_3 \rightarrow UO_2(NO_3)_2 + 2\ NO_2 + 2\ H_2O$	I.2
$UO_2 + {}^{5}/_{2}\ HNO_3 \rightarrow UO_2(NO_3)_2 + {}^{1}/_{4}\ N_2O + {}^{5}/_{4}\ H_2O$	I.3
$UO_2 + 3\ HNO_3 \rightarrow UO_2(NO_3)_2 + {}^{1}/_{2}\ NO_2 + {}^{1}/_{2} NO + {}^{3}/_{2} H_2O$	I.4
$UO_2 + {}^{12}/_{5}\ HNO_3 \rightarrow UO_2(NO_3)_2 + {}^{1}/_{5}\ N_2 + {}^{6}/_{5}\ H_2O$	I.5
$UO_2 + {}^{9}/_{4}\ HNO_3 \rightarrow UO_2(NO_3)_2 + {}^{1}/_{4}\ NH_3 + {}^{3}/_{4}\ H_2O$	I.6
$UO_2 + {}^{1}/_{2}\ O_2 + 3\ HNO_3 \rightarrow UO_2(NO_3)_2 + H_2O$	I.7
$UO_2 + 3\ HNO_3 \rightarrow UO_2(NO_3)_2 + HNO_2 + H_2O$	I.8

Tableau I.2 : Equations bilans proposées dans la littérature pour la dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique.

Les réactifs et produits de la réaction ont été largement étudiés pour essayer de définir les coefficients stœchiométriques d'une équation bilan. L'état de l'art est détaillé dans le paragraphe suivant.

I.3.2. Étude des produits et réactifs de la réaction de dissolution

I.3.2.1. Consommation de l'acide nitrique

Uriarte et Raine ont montré que, sur le bilan total de la réaction, le rapport d'acide consommé par mole d'uranium dissous varie selon le domaine d'acidité concerné [URI−65−01]. Les valeurs moyennes mesurées sont présentées dans le Tableau I.3. À masse d'UO_2 identique, plus la concentration en acide nitrique initiale est importante plus la quantité d'acide consommée est grande.

Concentration initiale en acide nitrique ($mol.l^{-1}$)	Acide consommé (mol / mol d'UO_2 dissous)
6,2	2,64
10,3	2,82
14,3	3,36

Tableau I.3 : Acide consommé pour différentes concentrations initiales de HNO_3 [URI−65−01].

D'autre part, les travaux de Taylor et de ses collaborateurs ont montré que 80% à 90% de l'acide nitrique peut être remplacé par des sels de nitrate sans impact mesurable sur les cinétiques de dissolution [TAY−63−01]. Ikeda et coll. confirment également que l'oxydant joue un rôle plus important que le proton dans la réaction. La réaction ne peut néanmoins pas se faire en l'absence d'acide [IKE−95−01]. La protonation des sites de dissolution est donc nécessaire, mais cinétiquement non limitante.

Les auteurs se sont également intéressés à deux produits, ou produits secondaires, de la réaction ; les gaz et l'acide nitreux.

I.3.2.2. Étude des gaz

Afin de déterminer les produits et coefficients stœchiométriques de la réaction, les gaz après dissolution ont été étudiés par différents auteurs [HER−84−01][LAR−86−01][SAK−88−01]. Marc résume l'ensemble des techniques utilisées et analyse les résultats dans sa thèse [MAR−14−01].

Marc souligne qu'il n'existe pas de technique permettant d'identifier les gaz, in situ, à la surface du solide. Seul le résultat de la recombinaison des gaz peut être observé en sortie du réacteur. Son étude conclut néanmoins que les seuls gaz observés pour la dissolution du dioxyde d'uranium, *en sortie* des réacteurs d'étude et sans prendre en compte leurs recombinaisons dans l'air, sont NO et NO_2.

Certaines des réactions citées précédemment, qui mènent à la production de gaz qui ne sont pas observés, peuvent donc être écartées. Il s'agit des réactions I.3, I.5 et I.6.

Pour ce qui est de l'équation I.7, elle ne produit pas non plus d'oxyde d'azote. Cependant, dans l'industrie, les vapeurs nitreuses sont recombinées en acide nitrique, dans une colonne à garnissage par exemple, via les réactions I.9 et I.10 [HER−84−01].

$$2\,NO_{2(g)} + {}^{1}/_{2}\;O_{2(g)} + H_2O = 2\,HNO_{3\,(aq)} \qquad \text{I.9}$$

$${}^{2}/_{3}\;NO_{(g)} + {}^{1}/_{2}\;O_{2(g)} + {}^{1}/_{3}\;H_2O = {}^{2}/_{3}\;HNO_{3\,(aq)} \qquad \text{I.10}$$

Si l'acide nitrique issu de la recombinaison est recyclé en tête de réacteur, l'équation bilan du système prenant en compte le réacteur et la recombinaison serait alors effectivement l'équation I.11. Néanmoins, ce n'est pas le système considéré dans cette étude.

$$UO_2 + {}^{1}/_{2}\;O_2 + 2\,HNO_3 \rightarrow UO_2(NO_3)_2 + H_2O \qquad \text{I.11}$$

I.3.2.3. Suivi de la concentration en acide nitreux

Fukasawa, Nishimura et coll. ont suivi la concentration en acide nitreux lors de la dissolution. Nishimura a dosé HNO_2 par spectrométrie en le faisant réagir avec des agents fluorescents [NIS−95−01]. Fukasawa a déterminé sa concentration par réduction du cérium IV et titrage de ce dernier par le fer II. [FUK−91−01].

Ils ont ainsi montré qu'une mole d'HNO_2 est produite pour une mole d'UO_2 consommée en début de dissolution. De plus, Nishimura et coll. ont montré que HNO_2 est instable en solution et sa décomposition est accélérée lorsque la température augmente [NIS−95−01], les résultats de leurs mesures sont présentés Figure I.8.

Il est difficile de dire si HNO_2 est un produit direct de la réaction de dissolution ou s'il est issu de réactions séquentielles ou parallèles, ce qui explique la diversité des théories émises sur l'équation bilan dans la littérature. Les différentes hypothèses sont présentées au paragraphe suivant.

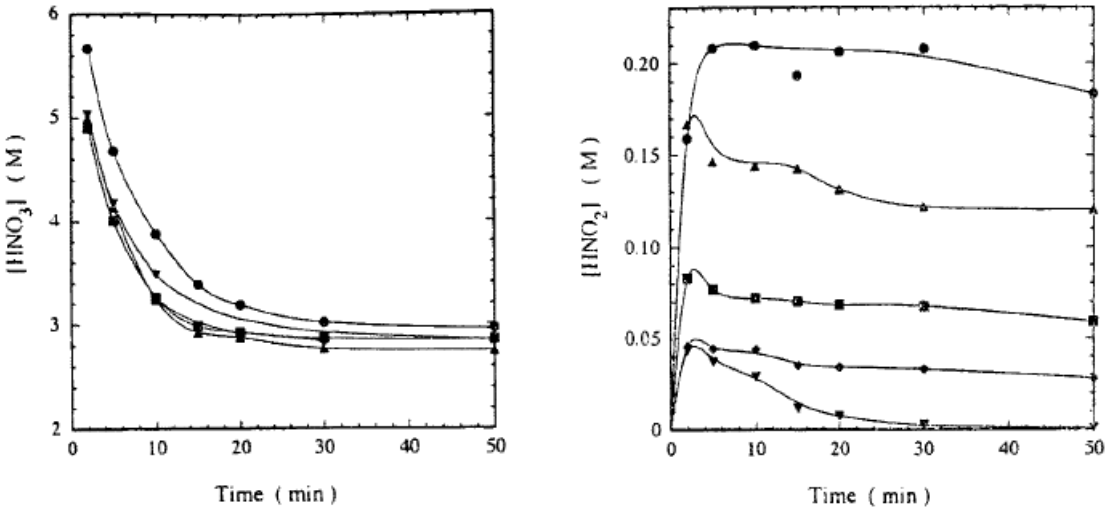


Figure I.8 : Concentration de HNO_3 et HNO_2 en fonction du temps lors de la dissolution de poudres d'UO_2 (100 – 300 µm) dans l'acide nitrique 6 mol.l^{-1} [NIS−95−01].

● 70 °C, ▲ 80°C, ■ 90°C, ◆ 100°C, ▼ 105°C

I.3.3. Première hypothèse : l'acide nitrique est réduit en acide nitreux lors de la dissolution.

Lorsque la dissolution est réalisée à l'air libre, le paragraphe I.3.2.3 (Figure I.8) montre que la concentration en acide nitreux augmente proportionnellement avec la quantité de solide dissoute puis décroit en solution.

Fukasawa et coll. [FUK−91−01] ont placé un film de silicone en surface de la solution où a lieu la dissolution. Ce film permet de limiter les échanges gaz et liquide. Ils observent alors que la concentration en nitrate d'uranyle et la concentration en acide nitreux restent proportionnelles (Figure I.9).

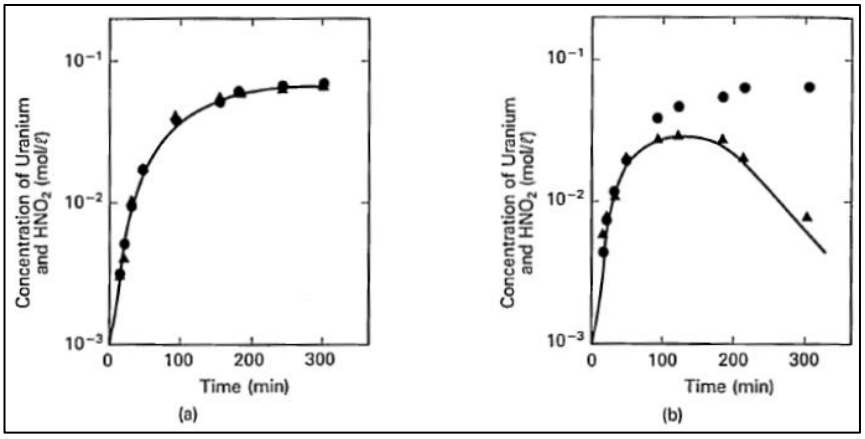


Figure I.9 : Évolution des concentrations d'acide nitreux (▲) et de nitrate d'uranyle (●) au cours du temps, avec (a) ou sans film d'huile de silicone (b) [FUK−91−01].

Les auteurs en déduisent la réaction I.12, à l' origine de l'apparition de HNO_2. La décroissance observée lorsque les échanges ne sont pas inhibés est expliquée par la décomposition de l'acide nitreux en NO et NO_2 selon la réaction I.13.

$$UO_{2(s)} + 3\,HNO_{3(aq)} \rightarrow UO_2(NO_3)_{2(aq)} + HNO_{2(aq)} + H_2O \qquad \text{I.12}$$

$$2\,HNO_{2\,(aq)} \rightleftarrows NO_{(g)} + NO_{2\,(g)} + H_2O$$

$$K_{\mathrm{I.13}}(22°C) = 1{,}34 \cdot 10^{-2}\,m^3 \cdot mol^{-1}s^{-1}[\mathrm{SCH-81-01}] \qquad \text{I.13}$$

Nishimura a également montré que la vitesse de décomposition de l'acide nitreux est plus importante avec l'augmentation de la surface d'échange liquide-gaz et de la température [NIS−95−01]. Mais elle est indépendante de la concentration en acide nitrique.

Cependant les travaux de Schwartz et White [SCH−81−01][SCH−83−01] ainsi que ceux de Park et Lee [PAR−88−01] montrent que la réaction I.13 est thermodynamiquement favorisée dans le sens inverse de celui considéré à 22 et 25°C (Tableau I.4). Pourtant NO fait quand même partie des produits observés pour ces températures.

	[PAR−88−01] (22°C)	[SCH−81−01] [SCH−83−01] (25°C)
$k_{\mathrm{I.13}}$ ($m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$)	$1{,}34 \cdot 10^{-2}$	$5{,}6 \cdot 10^{-3}$
$k_{-\mathrm{I.13}}$ ($m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$)	$1{,}58 \cdot 10^{5}$	$3{,}00 \cdot 10^{4}$
$K_{\mathrm{I.13}}$	$8{,}48 \cdot 10^{-8}$	$7{,}94 \cdot 10^{-3}$

Tableau I.4 : Constantes cinétiques et d'équilibre thermodynamique pour la réaction I.13

De plus, Marc souligne qu'il est peu vraisemblable que la réaction de décomposition de HNO_2, relativement lente d'après les expériences de Fukasawa (Figure I.9), mène à une quantité de gaz suffisante pour produire des bulles, qui sont pourtant observées lors de la dissolution. [MAR−14−01].

Ces arguments supportent l'hypothèse que l'acide nitreux est un produit secondaire de la réaction. Les observations de Fukasawa et Nishimura pourrait correspondre à cette interprétation, car lorsque les NO_X ne dégazent pas, ils mènent à une plus grande concentration d'acide nitreux en solution. Des travaux plus approfondis à la surface du solide, et en étudiant les bulles produites lors de la dissolution, seraient nécessaires pour conclure sur la réaction ayant effectivement lieu.

I.3.4. Deuxième hypothèse : deux réactions simultanées

Shabbir et Robbins [SHA−68−01] proposent les réactions simultanées et prédominantes I.14 et I.15 dans différents domaines de concentration en acide. D'autres articles de la littérature montrent un changement de cinétique à partir d'une certaine concentration en acide, ce qui confirmerait cette hypothèse [BEN−81−01][GUE−89−01].

$$UO_{2(s)} + {}^{8}/_{3}\,HNO_{3(aq)} \rightarrow UO_2(NO_3)_{2(aq)} + {}^{2}/_{3}\,NO_{(g)} + {}^{4}/_{3}\,H_2O \qquad \text{I.14}$$

$$UO_{2(s)} + 4\,HNO_{3(aq)} \rightarrow UO_2(NO_3)_{2(aq)} + 2\,NO_{2\,(g)} + 2\,H_2O \qquad \text{I.15}$$

Le Tableau I.5, issu de la thèse de Marc [MAR−14−01], résume les différents domaines observés.

Référence	Température (°C)	Équation I.14	Réaction intermédiaire	Équation I.15
[BEN−81−01]	?	$[HNO_3] < 10$ mol.l^{-1}	-	$[HNO_3] > 10$ mol.l^{-1}
[SHA−68−01]	95		-	
[GUE−89−01]	?	$[HNO_3] < 3$ mol.l^{-1}	3 mol.l^{-1} < $[HNO_3]$ < 6 mol.l^{-1}	$[HNO_3] > 6$ mol.l^{-1}
[BOU−00−01]	?	$[HNO_3] < 3$ mol.l^{-1}	3 mol.l^{-1} < $[HNO_3]$ < 8 mol.l^{-1}	$[HNO_3] > 8$ mol.l^{-1}

Tableau I.5 : Domaines de prédominance des différentes équations [MAR−14−01]

I.3.5. Troisième hypothèse : un équilibre entre NO et NO_2 en solution

Cette hypothèse est soutenue par les résultats de Sakurai. L'auteur a réalisé un bullage de NO ou NO_2 dans une solution d'acide nitrique pur à différentes concentrations. Les gaz sont piégés et analysés en sortie de réacteur [SAK−88−01]. La composition des gaz a ensuite été comparée à celle obtenue pour la dissolution de pastilles d'uranium (Tableau I.3). L'auteur observe qu'un bullage de monoxyde d'azote dans une solution d'acide nitrique pur conduit à des teneurs en NO et NO_2 très proches de celles mesurées pour la dissolution d'une pastille d'UO_2.

Les résultats Tableau I.7 montrent que la composition des NO_X ne change pas lorsque différents débits sont choisis pour le flux de NO. A l'inverse, pour des flux variables de NO_2 des différences sont observées à forte concentration. Sakurai en déduit que la réaction est plus rapide dans le sens de production de NO_2. L'auteur en conclut que seul NO est produit par la réaction de dissolution, mais cette conclusion n'est valable que pour une concentration en HNO_3 inférieure à 6,7 mol·l^{-1}.

Concentration en HNO_3	Masse du réactif (g) ou concentration molaire (%) dans le gaz en entrée de solution		Temps de dissolution ou du bullage (min)	Quantité de NO_X piégée après dissolution ou bullage (mmol)	Composition des NO_X	
					NO (%)	NO_2 (%)
3,4	UO_2	1,0195 g	4	2,673	86	14
	NO	25%	12	2,476	86	14
	NO_2	46%	10	5,805	87	13
4,5	UO_2	1,0050 g	3	2,599	84	16
	NO	25%	12	2,917	85	15
	NO_2	47%	12	7,153	84	16
6,7	UO_2	0,9904 g	1	2,718	75	25
	NO	25%	12	2,917	73	27
	NO_2	48%	12	7367	54	46
		5%	70	2420	70	30

Tableau 6 : Composition des NO_x piégés pour différentes concentrations d'acide nitrique

Herrmann et Laribe ont également étudié la composition des gaz. Elles montrent que le rapport de NO_2 sur NO :

- évolue en faveur du dioxyde d'azote lors de la dissolution [HER−84−01],
- augmente avec une plus grande concentration initiale en nitrates [HER−84−01],
- augmente en fin de dissolution avec une élévation de la température [LAR−86−01].

Ces observations confortent l'hypothèse d'une réaction reliant les deux composés azotés.

I.3.6. Nature de cette réaction secondaire

Le paragraphe I.3.2.1 souligne que la quantité d'acide consommée par mole de dioxyde d'uranium varie en fonction de la concentration d'acide nitrique. Dans le cadre de cette hypothèse, cette observation va dans le sens d'un équilibre entre NO et NO_2 impliquant HNO_3.

Les travaux de la littérature ne concluent pas sur la nature de l'équilibre à envisager. En soustrayant les équations I.14 et I.15, Sakurai et coll. trouvent que l'équilibre en jeu devrait être celui de l'équation I.16 [SAK−88−01].

$$NO_{(g)} + 2\,HNO_{3\,(aq)} = 3\,NO_{2\,(g)} + H_2O \qquad \text{I.16}$$

$$1/K_{\text{I.16}} = 1.75 \cdot 10^{-9}\,exp(4644/T) \qquad 10^{-5}\,Pa^{-1} \quad \text{[LEF−80−01]} \qquad \text{I.17}$$

Lefers [LEF−80−01] souligne que cette réaction d'oxydation de NO est favorisée pour des solutions à plus de 12 mol.l^{-1}. Elle est en fait le bilan d'un mécanisme compliqué et autocatalytique, incluant l'acide nitreux, décrit en annexe I.2. L'équilibre se fait en phase gaz mais également en phase liquide.

Pour des solutions en acide nitrique plus diluées, entre 1 et 4,5 mol.l^{-1}, Lefers [LEF−80−01] et Sicsic [SIC−11−01] citent Abel et Schmid, qui proposent la réaction bilan présentée à l'équation I.18. Le mécanisme associé présente de nombreux intermédiaires, et est détaillé en annexe I.2. Cette réaction pourrait expliquer la présence de HNO_2 en solution.

$$2\,NO_{(aq)} + HNO_{3\,(aq)} + H_2O_{(l)} = 3\,HNO_{2\,(aq)} \qquad \text{I.18}$$

I.3.7. Domaine de prédominance des espèces

Trois espèces sont donc à considérer, HNO_2, NO_2 et NO, leurs domaines de prédominances sont différents et pourraient expliquer les variations d'interprétations observées dans la littérature.
Pour la réaction I.16 en phase gaz, Lefers [LEF−80−01] cite la constante thermodynamique présentée à l'équation I.17 mais la constante d'équilibre en phase liquide n'est pas connue.

La réaction est favorisée thermodynamiquement dans le sens de production de NO_2 pour de fortes températures, ce qui va dans le sens des observations de Laribe [LAR−86−01].

De plus, plus la concentration d'acide nitrique est importante, plus l'équilibre est déplacé dans le sens de production de NO_2. La concentration à partir de laquelle NO_2 peut être considéré comme majoritaire par rapport à NO est très différente selon les auteurs (paragraphe I.3.2.2), cela peut s'expliquer par des températures différentes d'une part, et par les différences de surface d'échange gaz-liquide d'autre part.

D'après l'étude de Nishimura présentée Figure I.8, l'acide nitreux semble également être favorisé pour de faibles températures. La prédominance des espèces en phase aqueuse peut donc schématiquement être représentée par la Figure I.10. L'expression des constantes thermodynamiques

en fonction de la température pour les réactions en phase aqueuse permettrait d'établir un diagramme plus précis. Malheureusement, elles ne sont pas disponibles à l'heure actuelle dans la littérature. Les échanges liquides gaz ont également un rôle à jouer dans ces équilibres.

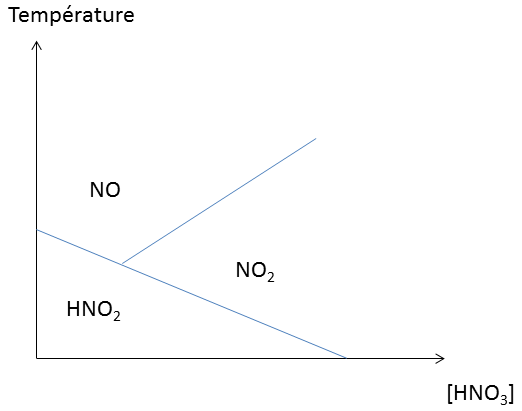


Figure I.10 : Schéma du diagramme de prédominance des espèces en phase aqueuse

I.3.8. Conclusion sur l'équation bilan de la réaction.

Les principales hypothèses de la littérature pour le mécanisme de dissolution de l'UO_2 en milieu nitrique sont résumées sur le schéma de la Figure I.11. Les différentes couleurs présentent deux mécanismes prépondérants différents à partir d'une certaine concentration en acide nitrique égale à M.

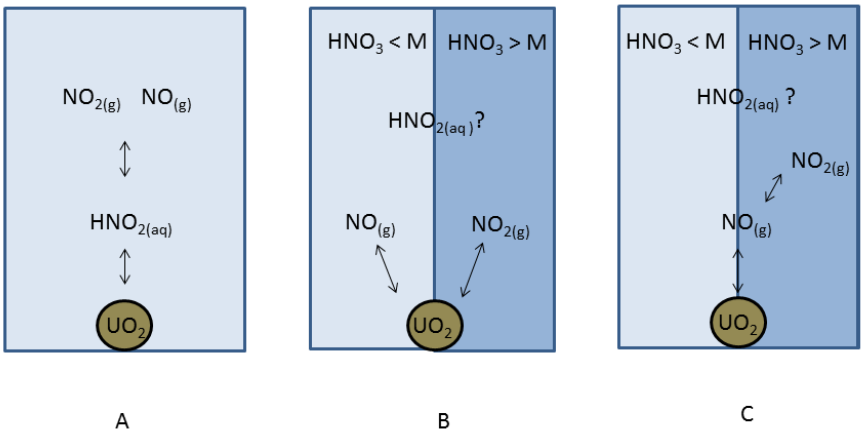


Figure I.11 : Schémas des trois hypothèses principales de la littérature

La décomposition de HNO_2 n'est pas favorisée pour des températures aux alentours de 25°C et ne suffit pas à expliquer la présence de bulles. Il ne peut donc pas être un produit direct de la réaction. De même, à faibles températures, l'équilibre entre NO_2 et NO n'est pas favorisé dans le sens de production du NO, qui est pourtant observé à 25°C. NO est donc certainement l'espèce produite par la réaction de dissolution.

En conclusion, l'équation bilan de la réaction de dissolution semble être celle-ci-dessous lorsque le système considéré est le solide.

$$UO_{2\,(s)} + {}^{8}/_{3}\,HNO_{3\,(aq)} = UO_2(NO_3)_{2\,(aq)} + {}^{4}/_{3}\,H_2O + {}^{2}/_{3}\,NO_{(g)} \qquad \text{I.19}$$

D'autres réactions parallèles mènent à la production des autres espèces observées, les équilibres envisagés sont l'équilibre I.16 pour la production de NO_2, et I.20 pour HNO_2.

$$NO_{(g)} + 2\,HNO_{3\,(aq)} = 3\,NO_{2\,(g)} + H_2O \qquad \text{I.16}$$

$$2\,NO_{(aq)} + HNO_{3\,(aq)} + H_2O_{(l)} = 3\,HNO_{2\,(aq)} \qquad \text{I.20}$$

Si le système considéré est l'ensemble du réacteur, l'équation I.21 est alors l'équation bilan de la réaction, x étant la fraction de NO convertie en NO_2, HNO_2 est dans ce cas considéré uniquement comme un intermédiaire réactionnel et ne prend pas part au bilan global.

$$UO_2 + {}^{4}/_{3}\,(2+x)HNO_3 \rightarrow UO_2(NO_3)_2 + 2x\,NO_2 + {}^{4}/_{3}\,(1-x)NO + {}^{2}/_{3}\,(2+x)H_2O \qquad \text{I.21}$$

Les cinétiques des équilibres cités précédemment ont été pour l'instant étudiées à 25°C, mais une étude plus complète des constantes d'équilibres en fonction de la température serait nécessaire pour définir les domaines de prédominance des différentes espèces. Certains autres équilibres secondaires interfèrent certainement aussi avec la réaction de dissolution, ils devront être identifiés pour pouvoir formaliser complétement la cinétique de dissolution de l'UO_2.

I.4. Aspects thermiques.

Les valeurs de l'enthalpie de la réaction $\Delta_r H^0$ sont nécessaires pour pouvoir réaliser des bilans d'énergie dans le cadre de la modélisation de dissolveurs.

Les enthalpies de formation des différents réactifs et produits permettent de calculer l'enthalpie standard théorique pour la réaction I.19 de dissolution.

Composé	État physique	Enthalpie de formation $H^0_{f,i}$ à 25°C (kJ.mol^{-1})	Référence
NO	Gaz	90,3	[GRE−98−01].
NO_2	Gaz	33,3	
HNO_3 (~10% massique)	Aqueux	-205,7	
H_2O	Liquide	-285,5	
UO_2	Solide	-1073	
$UO_2(NO_3)_2$	Aqueux	-1433	[RAN−63−01]

Tableau I.6 : Enthalpies de formation des éléments jouant un rôle dans la dissolution

D'après la loi de Hess et l'équation bilan I.19 choisie au chapitre précédent, l'enthalpie de la réaction dans les conditions standards vaut :

$$\Delta_r H^0(T = 25°C) = \sum \nu_i\, H^0_{f,i}\ (T = 25°C) = -131{,}9\ kJ/mol \qquad \text{I.22}$$

Bourasseau rapporte une enthalpie de réaction de - 113 kJ.mol^{-1} à 60°C [BOU−10−01], ce qui correspond à la valeur calculée à 25°C de la formule I.22.

I.5. Une réaction autocatalysée

Un autre aspect majeur de la réaction de dissolution de l'uranium, mais également de la dissolution de nombreux métaux en milieu nitrique [ABD−92−01][EPS−80−01][DEL−11−01], est que la réaction est dite autocatalysée. C'est à dire que l'un de ses produits joue le rôle de catalyseur. Le terme n'est pas tout à fait approprié, car contrairement à un catalyseur, l'espèce catalytique apparait dans le bilan de la réaction. Dans la littérature, de nombreuses observations montrent néanmoins qu'une espèce produite lors de sa dissolution accélère la disparition du dioxyde d'uranium.

I.5.1. Arguments en faveur de l'autocatalyse

I.5.1.1. Profil des courbes de dissolution

Un premier indice est le profil particulier des courbes de suivi des cinétiques. En effet, les auteurs observent qu'elles se scindent en trois domaines [SHA−68−01] [SHA−69−01] [FUK−86−01] [INO−86−01] [LEU−85−01] :

1) Une période d'induction au cours de laquelle la vitesse de dissolution augmente peu à peu jusqu'à atteindre un maximum. Une hypothèse fréquente est que cette période correspond à la durée nécessaire pour atteindre la concentration d'équilibre en espèce autocatalytique. Cependant, ce n'est pas la seule explication envisageable : parmi d'autres hypothèses, certains auteurs l'attribuent par exemple au développement de la surface spécifique en début de réaction. Deux phénomènes peuvent être envisagés : d'une part, le développement de germes d'attaque préférentiels en surface des grains, avec une cinétique propre à la « germination » [SCA−11−01]. D'autre part, des phénomènes comme la dislocation rapide des pastilles dans le cas du combustible nucléaire [MAR−14−01][FOU−01−01].
2) Un domaine où la vitesse est quasi constante. L'équilibre avec l'espèce catalytique serait alors atteint.
3) Enfin, une période de traine qui correspond à la diminution de la surface disponible.

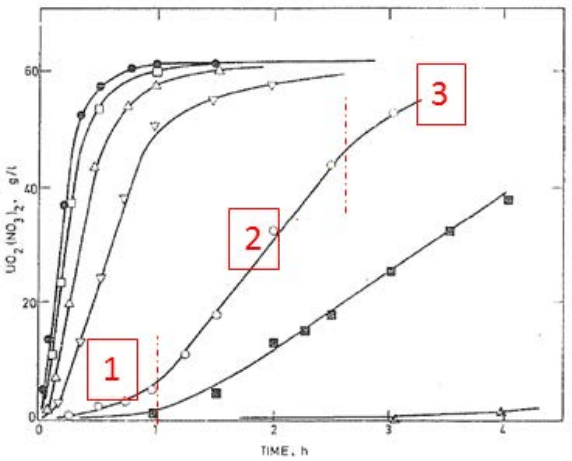


Figure I.12 : Dissolution de sphères d'UO_2 dans l'acide nitrique à 95°C pour différentes concentrations en HNO_3 [SHA−69−01].

●10 molal, □ 8 molal, Δ 6 molal, ▽ 4 molal, ○ 2 molal, ■ 1 molal et ▲0,5 molal

I.5.1.2. Influence de l'agitation

Un deuxième indice réside dans l'influence de l'agitation sur les cinétiques. En effet, l'agitation permet en général une réduction de la couche limite de résistance au transport externe, un transfert des espèces facilité, et donc une cinétique de dissolution plus rapide. Dans le cas de la dissolution de l'UO_2, la vitesse décroit lorsque la solution est agitée, comme le montre la Figure I.13. Cette observation est caractéristique des réactions autocatalytiques hétérogènes. Elle s'explique par le fait que l'agitation aurait pour effet de disperser l'espèce catalytique et de limiter son accumulation à l'interface solide/liquide. Un palier est atteint à partir du moment où l'agitation permet un transfert de matière suffisant pour que la concentration des espèces à la surface du solide soit égale à celle des espèces dans le milieu.

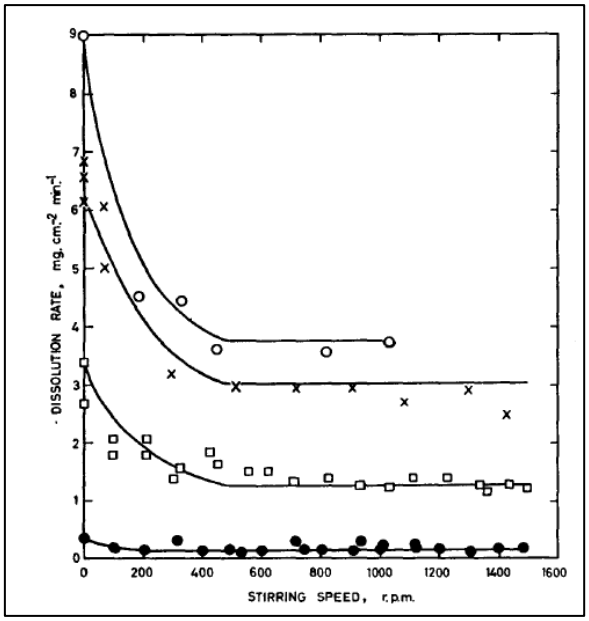


Figure I.13 : Vitesse de dissolution en fonction de la vitesse d'agitation [TAY−62−01].

○ HNO_3 à 6 mol.l^{-1} et 80°C avec 2 mol.l^{-1} de nitrate d'uranyle

x 95°C, HNO_3 à 6 mol.l^{-1}, □ 80°C HNO_3 à 6 mol.l^{-1}, ●50°C HNO_3 à 6 mol.l^{-1}

I.5.1.3. Dissolution dans des solutions contenant des produits de la réaction

Finalement, Marc [MAR−14−01] a réalisé, en réacteur batch, l'expérience décrite sur la Figure I.14 et détaillée ci-après :

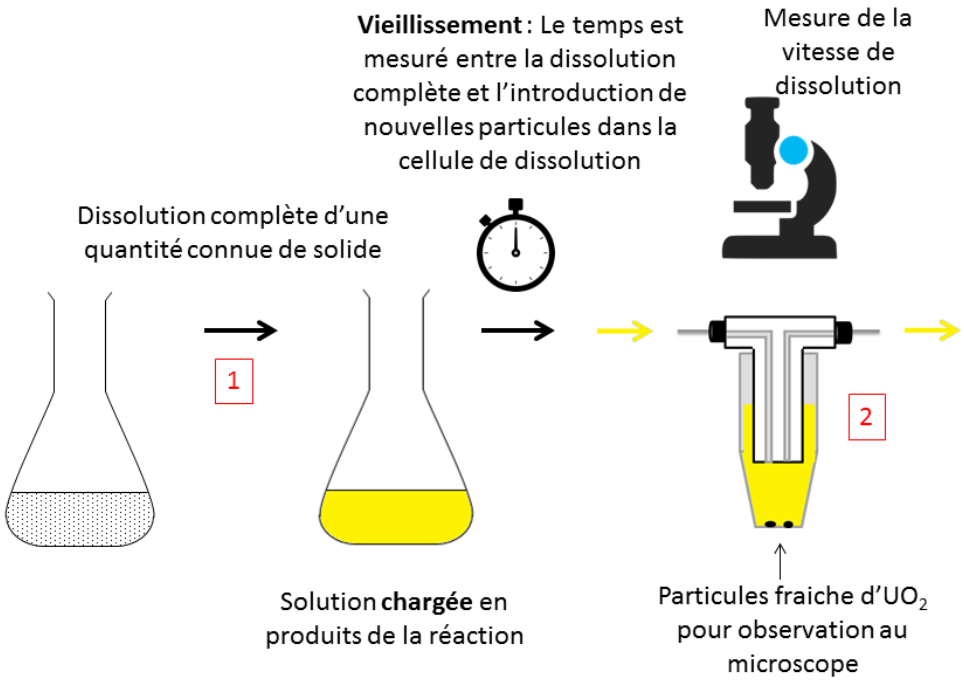


Figure I.14 : Protocole expérimental de P. Marc pour l'étude du mécanisme autocatalytique de la réaction [MAR−14−01].

1) L'auteur prépare une solution de dissolution en dissolvant une masse variable d'uranium dans l'acide nitrique. Cette solution est donc chargée en produits de la réaction, même s'ils ne sont pas tous identifiés.

2) Il plonge alors des pastilles de dioxyde d'uranium dans l'acide nitrique, ces pastilles se délitent en grains lors de la dissolution. Les grains sont ensuite lavés et séchés.

3) Les grains obtenus sont plongés dans la solution chargée en produits de la réaction et en acide, où ils poursuivent leur dissolution. L'évolution de leurs surfaces et périmètres est suivie par microscopie optique, ce qui permet de définir une vitesse apparente de dissolution.

Les résultats de cette expérience sont illustrés sur la Figure I.15 qui présente la vitesse de dissolution des grains en fonction de la charge de la solution d'attaque. La vitesse de dissolution des grains augmente avec la concentration d'uranium prédissous dans la solution jusqu'à atteindre un plateau. Si la réaction n'était pas autocatalytique, la consommation d'acide nitrique lors de la préparation de la charge devrait au contraire entrainer une diminution des cinétiques. La réaction est donc bien auto accélérée.

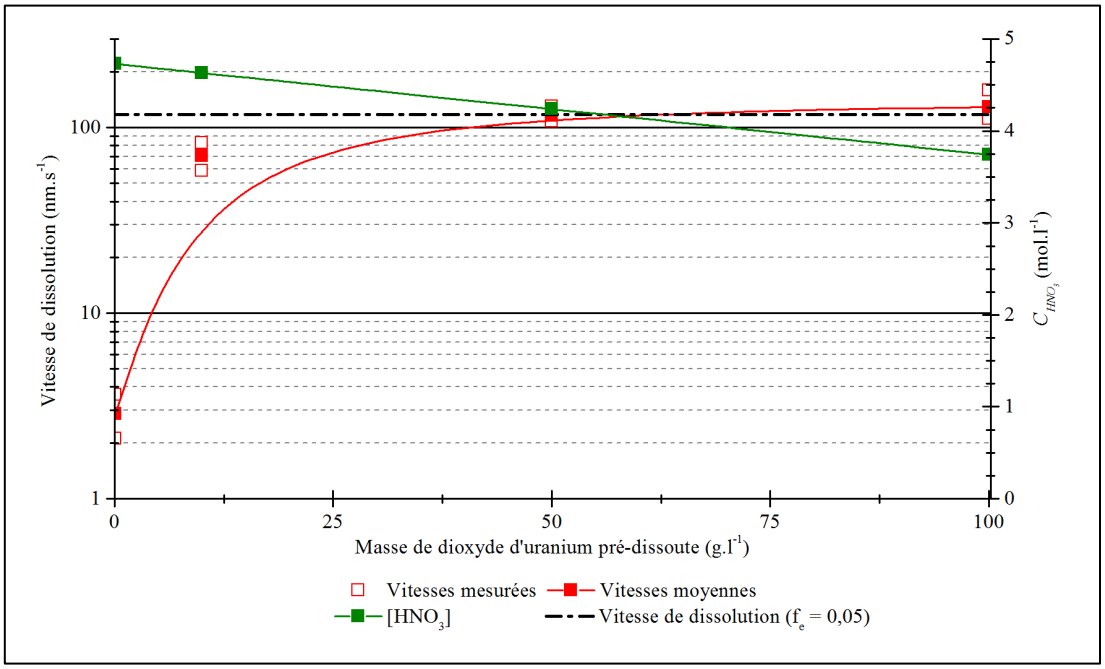


Figure I.15 : Vitesses de dissolution en fonction de la masse de dioxyde d'uranium pré-dissoute dans la solution d'attaque [MAR−14−01].

Ces observations montrent que l'aspect autocatalytique du procédé de dissolution ne semble pas dû à des aspects cinétiques de surface, liés au développement et à la propagation de germes en surface, mais bien à des aspects hydrodynamiques, liés au transport d'espèces de la solution vers la surface des particules.

I.5.2. Une espèce catalytique difficile à identifier

La nature de l'espèce catalytique fait controverse dans la littérature. Elle est en effet difficile à identifier en raison de la complexité des réactions dans l'acide nitrique évoquée au chapitre I.3.1. Plusieurs entités sont proposées et les conclusions varient selon les auteurs. Les espèces les plus citées sont présentées dans les paragraphes qui suivent.

I.5.2.1. Le nitrate d'uranyle

Taylor et coll. [TAY−63−01][TAY−62−01], Uriarte et Rainey [URI−65−01], Herrmann [HER−84−01], Homma et coll. [HOM−93−01] et Shabbir et coll. [SHA−68−01] observent que lorsque une solution de nitrate d'uranyle prédissous est ajoutée au milieu, les cinétiques de dissolution de l'UO_2 s'accélèrent.

Cependant, en ajoutant le nitrate d'uranyle sans diminuer la quantité d'acide nitrique, la concentration en nitrate en solution est augmentée, même si c'est la spéciation de l'espèce qu'il faut prendre en compte et non sa concentration totale. Or, comme cela a été présenté au paragraphe I.3.2.1, les ions nitrates jouent un rôle favorable sur les cinétiques de dissolution, il est donc normal d'observer une accélération de la réaction.

Les auteurs ayant travaillé en considérant constants l'ensemble des nitrates sous toutes leurs formes, et non uniquement l'ion [NO_3-] [IKE−95−01], n'observent pas de modification de la vitesse de la réaction (Figure I.16).

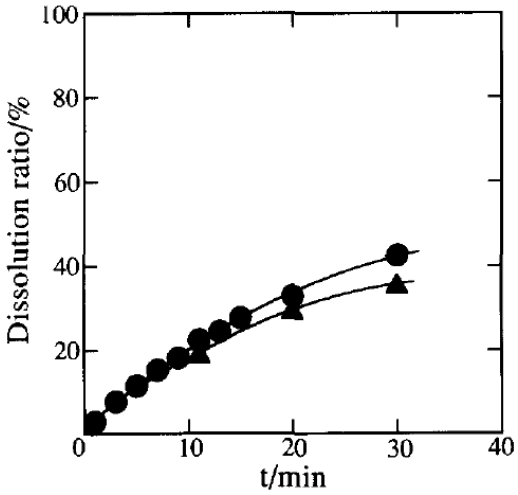


Figure I.16 : Effet des ions UO_2^{2+}sur la vitesse de dissolution de poudres d'UO_2 à concentration en nitrate constante [IKE−95−01].

● Dissolution à 80°C dans HNO_3 6 mol.l^{-1}

▲ Dissolution à 80°C dans une solution avec 1 mol.l^{-1} de UO_2^{2+}, HNO_3 à 4 mol.l^{-1} et NO_3^- à 2 mol.l^{-1}.

I.5.2.2. L'acide nitreux

Parmi les espèces citées comme catalyseur potentiel, l'acide nitreux est celle qui est le plus fréquemment proposée. La littérature présente en effet de nombreux arguments en faveur de cette espèce.

Ikeda et coll. (Figure I.17) montrent qu'en ajoutant des sels de nitrite, qui mènent à la formation de HNO_2 dans l'acide, la réaction est accélérée. Ils proposent l'équation I.23 pour décrire la cinétique de dissolution [IKE−95−01]. $[NO_3^-]_T$ est la concentration totale en ions nitrate. Ces résultats sont confirmés dans d'autres travaux. [SHA−69−01][HER−84−01] [NIS−95−01].

$$v = (k_a + k_b\,[HNO_2])\,[NO_3^-]_T^{2,3} \qquad \text{I.23}$$

A l'inverse, en ajoutant des anti-nitreux, comme l'urée ou l'hydrazine, la réaction est ralentie [TAY−63−01][POG−93−01].

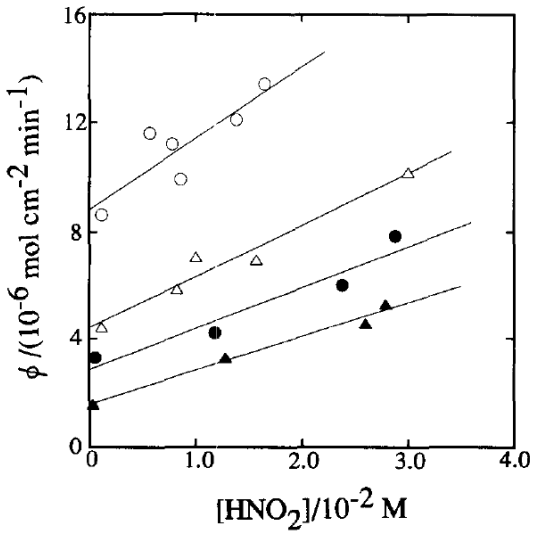


Figure I.17 : vitesse de dissolution de poudres d'UO_2 (300-355 µm) en fonction de [HNO_2] dans l'acide nitrique 8 mol.l^{-1} [IKE−95−01].)

▲70°C, ● 75°C, Δ 80°C, ○ 90°C

Nishimura et coll. proposent le mécanisme I.24, repris par d'autres auteurs [HOM−93−01], pour expliquer le rôle de l'acide nitreux. Il serait selon eux produit par la réaction entre NO_2 issu de la réaction de dissolution et l'eau.

$$\begin{gathered} UO_2 + 2\,NO_3^- + 4\,H^+ = UO_2^{2+} + 2\,NO_{2(aq)} + 2\,H_2O \\ 2\,NO_{2(aq)} + 2\,H_2O = HNO_3 + HNO_2 \\ UO_2 + 2\,HNO_2 + 2\,H^+ = UO_2^{2+} + 2\,NO_{(g)} + 2\,H_2O \\ 2\,HNO_2 = NO_{(g)} + NO_{2\,(g)} + H_2O \end{gathered} \qquad \text{I.24}$$

Toutefois, certaines études ne confirment pas ces observations.

Uriarte et Rainey n'observent aucune variation de la cinétique avec l'ajout de sel de nitrites de sodium. [URI−65−01]. Cependant, leurs travaux sont réalisés à l'ébullition de la solution, au cours de laquelle la réaction de décomposition de l'acide nitreux et l'entrainement à la vapeur des gaz dissous sont très favorisés.

Fukasawa et coll. [FUK−91−01] suivent la concentration en acide nitreux lors de la dissolution. En empêchant sa décomposition grâce à un film d'huile de silicone (Figure I.9 paragraphe I.3.3), aucune influence n'est observée sur les cinétiques lorsque la concentration en HNO_2 décroit dans la solution et l'auteur en conclut que l'acide nitreux n'est pas le catalyseur.

De même, Nishimura [NIS−95−01] étudie la cinétique de dissolution en suivant l'évolution de la masse des pastilles au cours du temps. Il mesure également la concentration d'acide nitreux par spectrométrie en formant un complexe coloré à l'aide de deux réactifs : la sulfanilamide et le N-naphtyl-1-éthylène diamine. Il montre que l'acide nitreux se décompose au cours du temps. Cela ne semble pourtant pas affecter les cinétiques.

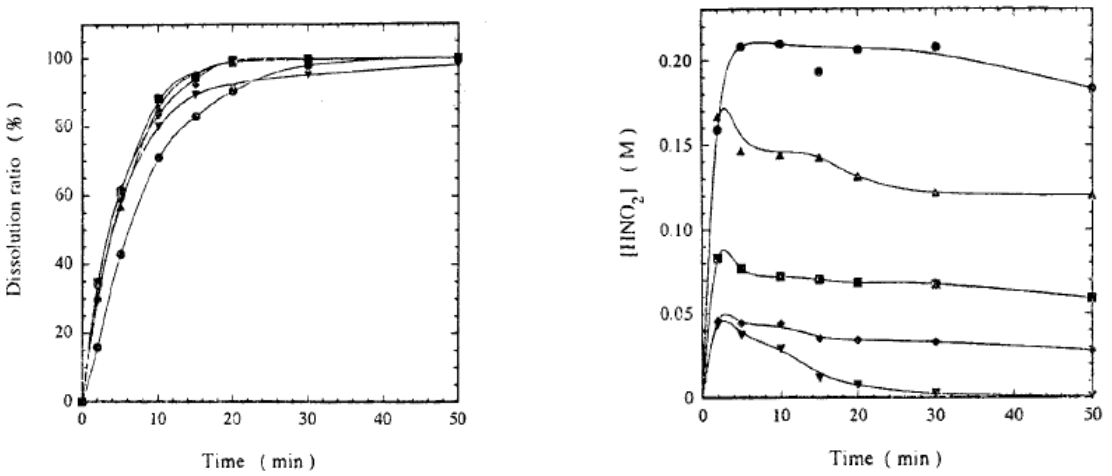


Figure I.18 : rapport de la masse de dioxyde d'uranium au temps t sur la masse initiale et concentration d'HNO_2 en fonction du temps lors de la dissolution pour des poudres d'UO_2 (100 – 300 µm) dans l'acide nitrique 6 mol.l^{-1} [NIS−95−01].

● 70 °C, ▲ 80°C, ■ 90°C, ◆ 100°C, ▼ 105°C

I.5.2.3. Autres espèces envisagées

D'autres espèces très instables ont été citées dans la littérature comme catalyseurs potentiels de la réaction. C'est le cas de l'ion nitroacidium $H_2NO_2^+$ [INO−90−01] et l'ion nitrosium NO^+ [HER−84−01]. Ces espèces sont très réactives et n'ont donc pas pu être formellement identifiées dans le mécanisme d'autocatalyse. Elles ne peuvent donc pas être écartées comme catalyseurs potentiels.

$$UO_2 + H_2NO_2{}^+ \rightarrow UO_2{}^+ + NO \quad + H_2O \qquad \text{I.25}$$

$$UO_2 + NO^+ \rightarrow UO_2{}^+ + NO \qquad \text{I.26}$$

I.5.3. Conclusion sur le catalyseur

La réaction de dissolution de l'uranium est bien une réaction autocatalysée.

L'acide nitreux est majoritairement proposé comme catalyseur. Il est également cité pour la dissolution de certains métaux, tels que le cuivre [TRA−61−01], le plomb [ABD−92−01] et le fer [EPS−80−01]. Cependant, cette hypothèse n'est pas validée par l'ensemble des auteurs ayant travaillé sur le sujet. De nombreux équilibres, parfois très rapides, existent en milieu nitrique. Il est impossible à l'heure actuelle d'étudier la concentration en acide nitreux à la surface du solide, il n'est également pas possible de conclure sur ses propriétés catalytiques.

S'il ne s'agit pas de HNO_2, il est néanmoins probable que le catalyseur soit une espèce en équilibre plus ou moins rapide avec lui. Dans ce cas, l'espèce est certainement très instable et les échelles de temps de l'expérimentation ne permettront pas de la quantifier.

En attendant d'avoir clarifié cette question et pour la suite de cette étude, **le catalyseur est nommé Z avec un coefficient stœchiométrique associé μ_Z.**

Dans le cadre de la modélisation de la dissolution, il importe surtout de savoir si cette espèce Z est stable ou non dans le temps. Plusieurs auteurs évoquent en effet un catalyseur instable.

Nishimura et coll. montrent ainsi qu'à partir de 80°C, la vitesse de dissolution du dioxyde d'uranium varie peu en fonction de la température. Ils expliquent ce phénomène par une réaction de décomposition du catalyseur favorisée à haute température [NIS−95−01]. Leurs observations soulèvent la question d'un catalyseur lié ou non aux gaz. En effet, à haute température, l'entrainement à la vapeur et la baisse de solubilité des gaz pourraient expliquer une baisse de réactivité.

I.6. Cinétique chimique pour une réaction autocatalysée

Marc [MAR−14−01] et Ikeda [IKE−95−01] proposent deux étapes pour le mécanisme chimique d'une réaction autocatalysée. Lors de la première étape I.27 le catalyseur Z n'a pas d'influence sur les cinétiques. Pour la deuxième I.28 la réaction est catalysée et va rapidement prendre le dessus sur la première étape.

$$UO_2 + \mu_H\, H \rightarrow \mu_P\, P + \mu_Z\, Z \qquad \text{I.27}$$

$$UO_2 + \mu_H\, H + \mu'_Z\, Z \rightarrow \mu_P\, P + (\mu_Z + \mu'_Z)\, Z \qquad \text{I.28}$$

L'expression globale de la vitesse est alors celle des deux réactions en parallèle :

$$r_{disso} = r_{nc} + r_c = k_{nc}\,[H]^{n_1} + k_c\,[H]^{n_2}\,[Z]^p$$

$$k_{nc} = A_{nc}\, exp(-\frac{E_{a,nc}}{R_{gp}T}) \qquad k_c = A_c\, exp\left(-\frac{E_{a,c}}{R_{gp}T}\right) \qquad \text{I.29}$$

Les paramètres n_1 n_2, p, A_{nc}, $E_{a,nc}$, A_c, $E_{a,c}$ sont encore à déterminer ou à déduire de la littérature en prenant en compte les conditions expérimentales et l'accumulation du catalyseur.

Pour ce qui est de la concentration en catalyseur $[Z]$, une première hypothèse est de considérer que l'espèce catalytique Z ne se décompose pas à l'échelle de temps de la réaction, et qu'elle est un produit direct de la réaction de dissolution. Sa concentration peut alors s'exprimer selon le bilan matière I.30. C_0 est la concentration initiale en acide nitrique.

$$[Z] = \frac{\mu_Z}{\mu_H}\,(C_0 - [H]) \qquad \text{I.30}$$

I.6.1. Avancement de la réaction

Un bilan matière (Tableau I.7) permet de rendre compte de l'état du système lors de la dissolution. Marc définit la concentration relative en acide nitrique X (équation I.31) qui est représentative du taux de conversion du solide pour un réacteur fermé. La vitesse de la réaction s'exprime alors selon I.32.

$$X = \frac{[H]}{C_0} \qquad \text{I.31}$$

$$r_{disso} = k_{nc}[H]^{n_1} + k_c[H]^{n_1}\frac{\mu_Z}{\mu_H}\,(C_0 - [H])$$

$$r_{disso} = k_{nc}\,X^{n_1}C_0^{n_1} + k_c\,X^{n_2}(1-X)^p\left(\frac{\mu_Z}{\mu_H}\right)^p\, C_0^{n_2+p} \qquad \text{I.32}$$

L'hypothèse réalisée ici est que le coefficient stœchiométrique du catalyseur μ_Z vaut 1. C_0 et V_H correspondent respectivement à la concentration initiale et au volume d'acide.

	UO_2 +	$\mu_H\ HNO_3$ →	$\mu_Z\ Z$
Avant dissolution	$\frac{m_{sol\ 0}}{M_{sol}}$	$C_0 V_H$	0
Après dissolution	$\frac{m_{sol}}{M_{sol}} = \frac{m_{sol\ 0}}{M_{sol}} - \frac{m_{sol\ dis}}{M_{sol}}$ $\frac{m_{sol\ dis}}{M_{sol}} = \frac{(1-X)C_0 V_H}{\mu_H}$	$[H]\ V_H = C_0 V_H - \mu_H \frac{m_{sol\ dis}}{M_{sol}}$ $= X\ C_0\ V_H$	$[Z]\ V_H = \mu_Z \frac{m_{sol\ dis}}{M_{sol}}$ $= \frac{\mu_Z}{\mu_H}(1-X) C_0\ V_H$

Tableau I.7 : Bilan matière en fonction de X pour la dissolution en réacteur fermé d'UO_2 en milieu nitrique

Le facteur X permet donc de définir le couple concentration en catalyseur et concentration en acide en solution à partir d'une masse de solide dissoute (équation I.33). Si $X = 1$, la concentration en catalyseur est nulle. Si $X = 0$ c'est la concentration en acide nitrique qui est nulle.

$$X = 1 - \frac{\mu_H}{\mu_Z}\frac{[Z]}{C_0} = 1 - \mu_H \frac{m_{sol\ dis}}{M_{sol}\ C_0\ V_H} \qquad \text{I.33}$$

I.6.1.1. Facteur d'accélération

Marc [MAR−14−01] définit également dans sa thèse un facteur d'accélération ω de la réaction catalysée par rapport à la réaction non catalysée. Il montre alors que la réactivité peut s'exprimer en fonction de ω et X selon l'équation I.34 (Annexe I.3). C_0 est toujours la concentration initiale en acide nitrique.

$$\omega = \frac{k_c}{k_{nc}}\left(\frac{\mu_Z}{\mu_H}\right)^p C_0^{n_2+p-n_1} \qquad \text{I.34}$$

$$\frac{r_{disso}}{k_{nc} C_0^{n_1}} = X^{n_1} + \omega\ X^{n_2}(1-X)^p \qquad \text{I.35}$$

La Figure I.19 représente l'allure générale de la courbe de réactivité exprimée en fonction de X. Les ordres par rapport aux réactifs sont ceux mesurés par Ikeda [IKE−95−01] $\{n_1, n_2, p\}$ = {3, 3, 1}. La Figure I.19 présente les variations de la vitesse de réaction pour plusieurs facteurs ω. Les valeurs reportées par Ikeda [IKE−95−01] sont de l'ordre de 7000.

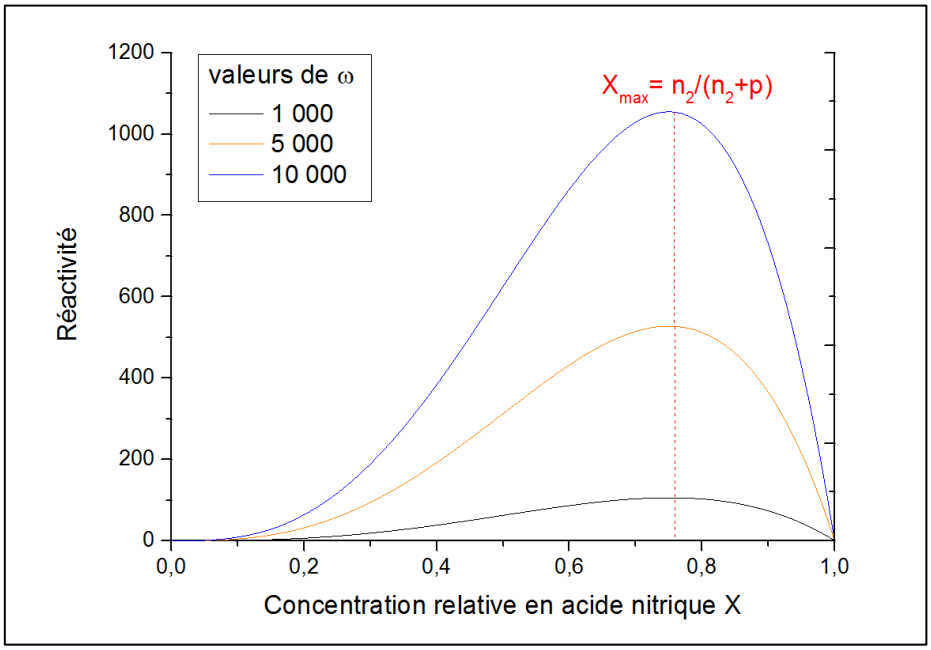


Figure I.19 : Cinétique de la réaction autocatalysée pour différentes valeurs de ω

Cette courbe est très intéressante pour la conception d'un réacteur optimisé car elle fait apparaitre un optimum de fonctionnement X_{max} qui ne correspond pas à la concentration maximale en acide nitrique mais à une concentration intermédiaire, définie par le couple réactifs et espèces catalytiques.

Cependant, la vitesse de la réaction ne se résume pas qu'à la vitesse chimique de la réaction, les phénomènes de transfert de matière doivent aussi être pris en compte et sont le sujet des chapitres suivants.

I.7. Les problématiques liées à la diffusion

I.7.1. Réactions hétérogènes sur un solide

Les réactions solides-liquides se font en plusieurs étapes qui peuvent être résumées de la manière suivante (Figure I.20) :

1. diffusion des réactifs dans la couche limite entourant la partie externe du solide,
2. diffusion des réactifs dans les pores du solide,
3. adsorption des réactifs à la surface du solide pour certaines réactions, dans le cas de la catalyse hétérogène par exemple,
4. réaction chimique,
5. éventuellement désorption des produits de la réaction,
6. diffusion des produits dans les pores du solide,
7. diffusion des produits dans la couche limite entourant la partie externe du solide, pour rejoindre le milieu réactionnel.

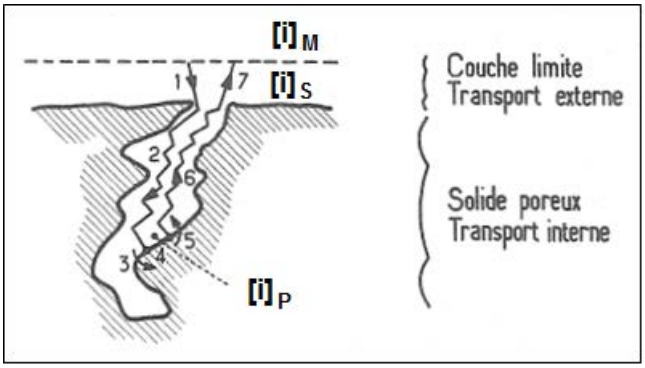


Figure I.20 : Étapes d'une réaction solide-liquide en présence de porosité ouverte [VIL−85−01].

L'étape la plus difficile, c'est-à-dire la plus lente, va définir la cinétique de l'ensemble de la réaction dans le cas de réactions en série. Si l'étape concernée est liée au processus chimique (étapes 3 à 5), la réaction sera dite sous **contrôle ou régime réactionnel**. La diffusion interne (étapes 2 et 6) et externe (1 et 7) des réactifs et produits se fait alors plus vite que la réaction et la concentration des espèces à l'interface $[\mathrm{i}]_\mathrm{S}$ et dans les pores $[\mathrm{i}]_\mathrm{P}$ est la même que celle du milieu réactionnel $[i]_M$ = $[i]_S$= $[i]_P$.

Si l'étape limitante est le transport de matière (étapes 1, 2, 6 et 7), la réaction est alors dite sous **contrôle diffusionnel**. Dans ce cas les concentrations varient entre la surface de la particule et le milieu. La vitesse de la réaction dépend de $[\mathrm{i}]_\mathrm{P}$ ou $[\mathrm{i}]_\mathrm{S}$ différentes de la concentration du milieu $[\mathrm{i}]_\mathrm{M}$.

Il n'existe actuellement pas de technique in-situ pour mesurer la concentration d'une espèce au niveau de l'interface dans le cas de réactions rapides, la vitesse mesurée est donc appelée **vitesse apparente** de la réaction.

L'influence des paramètres tels que la température et la concentration sur la réaction nécessite d'avoir accès à la cinétique chimique de la réaction uniquement. La diffusion doit alors être maîtrisée, et la manière de déterminer le régime de contrôle de la réaction est détaillée dans les paragraphes suivants.

I.7.2. Diffusion externe

La vitesse de diffusion externe s'exprime par un flux en mol·s^{-1} selon la relation I.36. Le paramètre $k_{d,i}$ est le coefficient de transfert de matière, il dépend entre autre de la taille des particules et de la vitesse du fluide. Sous contrôle diffusionnel externe, la vitesse apparente $r_{app,i}$ de l'espèce i dépendra donc de l'agitation et de la taille des particules, ce qui n'est pas le cas lorsque la réaction est sous contrôle réactionnel.

Une méthode pour identifier le régime de contrôle est donc de voir si l'agitation influence ou non les vitesses de dissolution.

Le flux de diffusion s'exprime selon I.36. $S_{géo}$ est la surface géométrique du solide.

$$r_{diff,i} = k_{d,i}([\mathrm{i}]_\mathrm{M} - [\mathrm{i}]_\mathrm{S})\, S_{géo} \qquad \text{I.36}$$

Le coefficient de transfert de matière $k_{d,i}$ est estimé grâce aux corrélations exprimant le nombre de Sherwood. Pour une sphère soumise à la convection avec un écoulement rampant, la corrélation I.37 du Perry's chemical engineers' handbook est proposée [GRE−98−02].

$$Sh = \frac{k_{d,i}\, 2\, r_p}{D_i} = (4{,}0 + 1{,}21\, Re^{2/3}\, Sc^{2/3})^{1/2}$$

$$Re = \frac{\rho_i\, v_{fluide}\, 2\, r_p}{\nu_i} \qquad Sc = \frac{\nu_i}{\rho_i\, D_i} \qquad \text{I.37}$$

I.7.3. Accumulation des espèces

Lorsque la diffusion est suffisamment lente, les espèces s'accumulent à l'interface solide/liquide. Ce phénomène doit être tout particulièrement considéré pour une réaction autocatalysée, le catalyseur va en effet rapidement influencer les cinétiques lorsqu'il s'accumule.

Plusieurs échelles d'accumulation sont à considérer :

1. dans le milieu,
2. dans la couche limite,
3. dans les pores du solide.

L'accumulation des espèces dans le milieu peut être écartée si leurs concentrations ne varient pas entre le début et la fin de la dissolution. Pour cela le rapport entre UO_2 dissous et concentration en acide nitrique initiale est considéré. Ce paramètre peut également être quantifié par le rapport X (Équation I.38), tel que décrit précédemment. Si la quantité de solide dissous est négligeable par rapport au volume du réacteur et à la concentration initiale en acide, les concentrations des espèces peuvent être considérées comme constantes dans le milieu. Le facteur X est alors proche de 1.

$$X = 1 - \frac{\mu_H\, m_{sol\ dis}}{V_H C_0 M_{sol}} \qquad \text{I.38}$$

En considérant une couche limite autour du solide d'épaisseur δ, un bilan matière sur les concentrations à la surface donne l'expression I.39. La surface réactionnelle $S_{réac}$ est ici considérée égale à la surface de diffusion des espèces $S_{géo}$. Le flux de diffusion doit être très rapide par rapport aux flux lié à la vitesse apparente de la réaction pour que cette vitesse puisse être considérée comme la vitesse intrinsèque de la réaction.

Accumulation = Génération + Diffusion

$$S_{géo}\, \delta \frac{d[i]_S}{dt} = \mu_i r_{app} S_{réac} + k_{d,i}([\mathrm{i}]_\mathrm{M} - [\mathrm{i}]_\mathrm{S}) S_{géo} \qquad \text{I.39}$$

I.7.4. Fraction de résistance externe

Villermaux et Mears [VIL−85−01][MEA−71−01] proposent un nombre adimensionnel pour estimer si la résistance externe est négligeable ou non par rapport à la cinétique de la réaction. C'est la fraction de résistance externe f_e qui se définit par l'équation I.40. Ce rapport compare les différences de concentration entre la surface du solide et le milieu.

$$f_{e,i} = \frac{[i]_\mathrm{M} - [i]_\mathrm{S}}{[i]_\mathrm{M}} \qquad \text{I.40}$$

En considérant que l'équilibre des flux de diffusion et réaction est atteint, la fraction de résistance externe peut aussi se définir avec l'équation I.41. r_{app} est ici la vitesse apparente de disparition du solide.

$$f_{e,i} = \frac{\mu_i \, r_{app}}{k_{d,i} \, [i]_M} \qquad \text{I.41}$$

Avec cette définition, les trois cas suivants peuvent être distingués :

1. lorsque $f_{\mathrm{e,i}}$< 0,05 pour l'ensemble des réactifs i, $[i]_{\mathrm{S}} = [i]_{\mathrm{M}}$ et la cinétique est sous contrôle réactionnel.
2. inversement, si $f_{\mathrm{e,i}}$ > 0,95, $[HNO_3]_{\mathrm{S}} = 0$ la cinétique est alors sous contrôle diffusionnel et la vitesse de dissolution apparente est égale au flux de diffusion du réactif (équation I.42).

$$\mu_i r_{app} = k_{d,i}[i]_M \qquad \text{I.42}$$

3. si la fraction de résistance externe est comprise entre ces deux valeurs, la cinétique apparente est fonction de la concentration des espèces en surface $[i]_S$, qui peut être déterminée lorsque le régime permanent est atteint par l'équation I.43.

$$r_{app} = \mathrm{f}([HNO_3]_{\mathrm{S}}, [Z]_{\mathrm{S}})$$

$$\mu_i r_{app} = k_{d,i}([i]_{\mathrm{M}} - [i]_{\mathrm{S}}) \qquad \text{I.43}$$

Cette définition permet une première approximation lorsque l'ordre de la réaction est inconnu. Cependant, si cet ordre est très grand, la vitesse est fortement impactée par la différence de concentration entre le milieu et la surface du solide. Les limites définies ci-dessus ne suffisent alors pas à assurer que la réaction est en régime chimique. C'est le cas pour une réaction autocatalysée pour laquelle une très faible différence de concentration en catalyseur peut mener à des cinétiques très différentes. La fraction de résistance externe sera donc adaptée pour notre étude au chapitre 2.

I.7.5. Résistance interne

Dans les pores du solide, l'accumulation est plus difficile à quantifier. La résistance interne peut être prise en compte en considérant la diffusivité effective des réactifs et produits dans le solide. Cette dernière se mesure expérimentalement et est fonction de la porosité ε_p et de la tortuosité τ_p de la matrice solide [VIL−85−01].

$$D_{e,i} = \frac{\varepsilon_p D_i}{\tau_p} \qquad \text{I.44}$$

En prenant en compte la diffusivité effective, les fractions de résistance interne peuvent être définies de la même manière que précédemment en considérant la concentration d'acide nitrique ou de catalyseur au sein des pores. Les mêmes conditions s'appliquent pour pouvoir estimer que la réaction est sous contrôle chimique uniquement.

I.7.6. Conclusion

L'influence des paramètres observables, c'est-à-dire des paramètres du milieu, ne peut donc être étudiée expérimentalement que lorsque la vitesse de la réaction n'est pas sous contrôle diffusionnel. Pour vérifier cela, il faut adapter le coefficient de transfert de matière. Dans ces conditions, les caractéristiques du solide et du réacteur sont importantes. En effet, la diffusion se fait plus rapidement pour de petites particules et avec une forte agitation dans le réacteur.

I.8. Paramètres de la cinétique chimique

I.8.1. Influence de la température

Les influences de la température et de la concentration des réactifs sur les cinétiques de dissolution ont été largement étudiées dans la littérature. Cependant, dans les travaux publiés, les conditions expérimentales sont très variées. Il est parfois difficile de savoir comment interpréter les résultats.

Deux questions doivent être considérées :

1) le régime de contrôle de la réaction est-il clairement défini ? C'est-à-dire est-on en présence ou non de gradients de concentrations qui sont dus à des limites diffusionnelles externes et / ou internes ?
2) Les cinétiques sont-elles influencées par l'accumulation du catalyseur à l'une des échelles citées précédemment ?

Chez tous les auteurs cités dans le Tableau I.1, l'augmentation de la température induit une dissolution plus rapide.

Pour l'ensemble des travaux, pour des plages de températures comprises entre 0 et 90°C, la cinétique chimique est fonction de la température au travers de la loi d'Arrhenius, présentée à l'équation I.45. Le facteur de fréquence A et l'énergie d'activation E_A ne dépendent pas de la température pour le domaine considéré.

$$k = A\exp(\frac{-E_A}{R_{gp}T}) \qquad \text{I.45}$$

Les valeurs de l'énergie d'activation, ainsi que les conditions expérimentales pour lesquelles elles ont été obtenues sont répertoriées dans le Tableau I.9. Le rapport des concentrations X et la fraction de résistance externe ont été calculés à partir des valeurs expérimentales que fournissaient les auteurs dans leurs travaux.

Deux observations peuvent être faites à partir des résultats des différents auteurs :

1. **Plus la diffusion est limitante, plus l'énergie d'activation est faible.**

Lorsque l'influence de la diffusion n'est pas négligeable, l'énergie d'activation observée est une résultante de l'énergie d'activation de la réaction de dissolution mais également de celle de diffusion. Villermaux donne les expressions de l'énergie d'activation globale pour les différents régimes de contrôle de la réaction (Tableau I.8). E_D est la variation d'énergie qui correspond à la diffusion.

Étape limitante	Énergie d'activation apparente
Réaction	E_A
Diffusion externe	~ 0
Diffusion interne	$(E_D + E_A)$ / 2

Tableau I.8 : Influence du régime de contrôle sur l'énergie d'activation [VIL−85−01].

Cela rejoint les observations de Taylor (Figure I.21) et Leudet [LEU−85−01]. Les auteurs observent une rupture de pente des diagrammes d'Arrhenius pour des valeurs proches de l'ébullition. Ils supposent alors que la réaction passe sous contrôle diffusionnel. Ces observations sont confirmées par le calcul de la fraction de résistance externe en prenant en compte leurs conditions expérimentales (Tableau I.9).

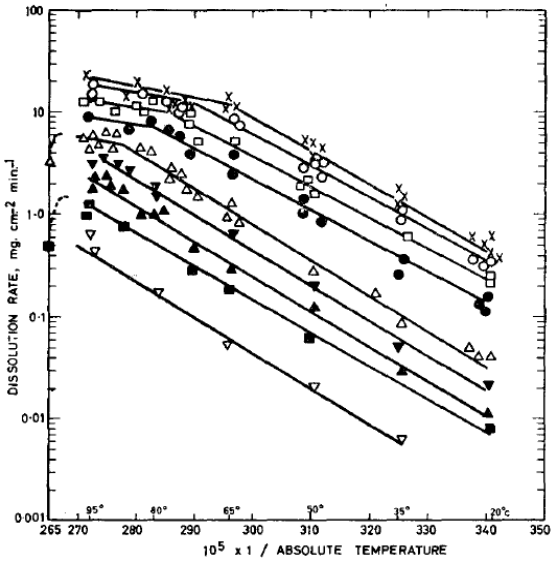


Figure I.21 : Diagrammes d'Arrhénius des vitesses de dissolution pour des pastilles d'UO_2. Les points pour des températures supérieures à 95°C correspondent à l'ébullition sous reflux du mélange [TAY−62−01].
Concentration en acide nitrique :
x 14 mol.l^{-1}, ○ 12 mol.l^{-1}, □ 10 mol.l^{-1}, ● 8 mol.l^{-1}, △ 6 mol.l^{-1} ▼ 5 mol.l^{-1}, ▲4 mol.l^{-1}, ■ 3 mol.l^{-1}, △ 2 mol.l^{-1}.

2. Le catalyseur s'accumule en solution pour la plupart des auteurs.

Le chapitre I.7.3 montre en effet que les effets du catalyseur sur les cinétiques ne peuvent être négligés que lorsque l'acidité relative X est proche de 1. D'après le Tableau I.9, les résultats de Marc [MAR−14−01] et Claparede [CLA−15−01] font exception : ce sont en effet les seuls pour lesquels le rapport solide / liquide permet de considérer la concentration en catalyseur comme quasi nulle dans le milieu tout au long de la dissolution.

Finalement les énergies d'activation n'ont de sens que si les deux conditions suivantes sont réunies :

1. le régime de contrôle de la réaction est connu,
2. l'influence du catalyseur peut être quantifiée.

Les énergies d'activation proposées dans la littérature doivent donc être considérées en gardant en mémoire ces conclusions.

Auteur	Entités considérées	$X = \frac{[HNO_3]}{[HNO_3]_0}$ en fin de dissolution	Agitation	$[HNO_3]$ (mol·l^{-1})	Température (°C)	Valeur de l'énergie d'activation E_A (kJ·mol^{-1})	Régime de contrôle supposé par les auteurs et valeur de f_{e,HNO_3} calculée à partir des conditions opératoires
[TAY−63−01]	Pastilles d'UO_2 frittées	0,994	non	2 à 5	30 – 95	61,9 ± 5,5	$0,05 < f_{e,H} < 0,95$
				14	65 – 95	8,3 – 21	Diffusionnel $f_{e,H} > 0,95$
[SHA−68−01]]	Poudres d'UO_2 ou particules sphériques (100 – 500 µm)	0,976	Oui*	0,3 - 25	30 - 95	67	Pas de contrôle par la diffusion externe
[HER−84−01]	Pastilles d'UO_2 enrichi frittées non irradiées	0,778	Oui*	4,5 - 8	60-95	50 ± 4	?
[LEU−85−01]	Pastilles d'UO_2 enrichi frittées	0,993	Non	4 et 9	30-70	50 - 54	$0,05 < f_{e,H} < 0,95$
					90- ébullition	8 - 13	Diffusionnel $f_{e,H} > 0,95$
[IKE−95−01]	Poudres d'UO_2	0,992	Oui*	4-8	70 – 90	Réaction non catalysée : 79,5 ± 6,7	Réactionnel
		?				Réaction catalysée : 36,8 ± 2,9	
[ZHA−08−01]	Particules d'UO_2 frittées (450-550µm)	0,997	Oui*	4 – 8	90 – 110 (micro-ondes)	73,2±1,8	Pas de contrôle par la diffusion externe mais diffusion interne limitante

Auteur	Entités considérées	$X = \frac{[HNO_3]}{[HNO_3]_0}$ en fin de dissolution	Agitation	$[HNO_3]$ ($mol \cdot l^{-1}$)	Température (°C)	Valeur de l'énergie d'activation E_A ($kJ \cdot mol^{-1}$)	Régime de contrôle supposé par les auteurs et valeur de f_{e,HNO_3} calculée à partir des conditions opératoires
[ZHA−08−02]	Particules d'UO_2 frittées (450-550µm)	0,997	Oui*	8	90 – 110 (micro-ondes)	71	Pas de contrôle par la diffusion externe mais diffusion interne limitante
					90 – 110 (classique)	50	Réactionnel
[ZHA−08−03]	Particules d'UO_2 frittées (450-550µm)	0,997	Oui*	4	90 – 110 (micro-ondes)	77,4	Pas de contrôle par la diffusion externe mais diffusion interne limitante
					90 – 110 (classique)	31,1	Réactionnel
[MAR-14-01]	Grains délités de pastilles d'UO_2 frittées	Un grain d'UO_2 pour 10mL d'acide X ~ 1	Non	5 – 8	30 - 90	12 - 77	Réactionnel
[CLA-14-01]	Poudre d'UO_2	Acide renouvelé 6 ml / h X ~ 1	Oui*	2	40 - 90	15±1	Réactionnel

Tableau I.9 : Valeur des énergies d'activation dans la littérature.

*l'auteur vérifie que la vitesse d'agitation n'influe pas sur la vitesse de la réaction.

I.8.2. La concentration en acide nitrique et ions nitrates

Différentes expressions cinétiques, fonction de la concentration en acide nitrique ou en nitrates, ont été proposées dans la littérature. Elles sont présentées dans le Tableau I.10.

En représentant le logarithme de la vitesse en fonction du logarithme d'un réactif, il est possible d'obtenir l'ordre par rapport à ce réactif.

Le Tableau I.10 résume les conditions expérimentales, les expressions de la vitesse de dissolution et les ordres par rapport aux réactifs rapportés dans la littérature. La plupart des auteurs ne considèrent pas l'impact de la dissociation de l'acide nitrique sur la concentration en nitrate en solution, elle est pourtant très dépendante de la concentration en acide nitrique globale $[HNO_3]$ [SIC−11−01]. La concentration $[NO_3^-]_T$ prend en compte toutes les espèces nitrées en solution, sans tenir compte de leurs spéciations.

Dans la plupart des travaux, deux régimes apparaissent pour de fortes acidités. De même que précédemment ce basculement est possiblement dû à un changement du régime de contrôle de la réaction. L'ordre n par rapport à l'acide nitrique est en effet plus proche de 1 lorsque la diffusion influence la cinétique globale [VIL−85−01].

Auteur	Équation considérée	$X = \frac{[HNO_3]}{[HNO_3]_0}$ en fin de dissolution	Agitation	$[HNO_3]$ (mol.l^{-1})	Température (°C)	Valeur de l'ordre n par rapport à $[HNO_3]$ ou $[NO_3^-]_T$	Valeur de l'ordre p par rapport à $[cat]$	Régime de contrôle supposé par les auteurs et valeur de f_{e,HNO_3} calculée à partir des conditions opératoires
[TAY-63-01]	$r = k\,[HNO_3]^n$	0,994	Non	2 -10	20 - 95	2,3 – 3,3	-	0,05 < f_{e,HNO_3} < 0,95
				10 -14		1	-	Diffusion
[URI-65-01]	$r = k\,[HNO_3]^n$	0,922	Uniquement par effet de l'ébullition	2 - 15,6	Ébullition	2,06	-	?
	$r = k\,[NO_3^-]_T^n$					2	-	?
[LEU-85-01]	$r = k\,[NO_3^-]_T^n$	0,993	Non	3 – 9	50 – Ébullition	1,9	-	Diffusionnel f_{e,HNO_3} > 0,95
[IKE-95-01]	$r = (k_{nc} + k_c\,[Cat]^p)[NO_3^-]_T^n$	0,992	Oui*	4 - 8	70 – 90	Réaction catalysée et non catalysée : 2,3 ± 0,3	1	Réactionnel
[ZHA-08-01]	$r = k\,[HNO_3]^n$	0,997	Oui*	4 – 8	90 – 110 (micro-ondes)	1,58 ± 0,05	-	diffusion interne limitante
[MAR-14-01]	$r = k_{nc}\,[HNO_3]^{n1} + k_c\,[HNO_3]^{n2}[Cat]^p$	1grain d'UO_2 pour 10mL d'acide X ~ 1	Non	5 – 8	30 - 70	3,10 – 4,45	1	Réactionnel
[CLA-14-01]	$r = k\,[H_3O^+]^n$	Acide renouvelé 6 ml / h X ~ 1	Oui*	2	40 - 90	1,35 ± 0,14	-	Réactionnel

Tableau I.10 : Cinétiques de dissolution dans des milieux HNO_3 et $UO_2(NO_3)_2$ reportées dans la littérature.
*la vitesse d'agitation n'influe pas sur la vitesse de la réaction.

I.9. Impact de la morphologie du solide.

Les données essentielles de la littérature sont également reprises ici. Pour plus de détails le lecteur pourra se référer aux travaux de Marc et Vaudano qui donnent des résumés plus exhaustifs [MAR−14−01][VAU−12−01].

I.9.1. La taille des grains

Lorsque le solide considéré est un grain seul, sa taille n'est censée jouer sur les cinétiques que lorsque le régime de contrôle de la réaction est diffusionnel externe. Plus la taille du grain est importante, et plus l'accumulation de catalyseur autour de lui l'est également. Cependant l'acide peut également être en diffusion limitante, il y aurait donc une taille de grain pour laquelle la vitesse est optimale.

Pour le cas d'une pastille, les travaux de Zhao et coll. [ZHA−08−02] montrent que la dissolution se fait préférentiellement aux joints de grains. Leur taille joue alors un rôle important car la vitesse de désintégration de la pastille sera concernée. Par exemple, si les grains initiaux sont petits, l'attaque de la pastille sera favorisée, car la surface offerte par les joints de grains est plus importante [PIL−92−01].

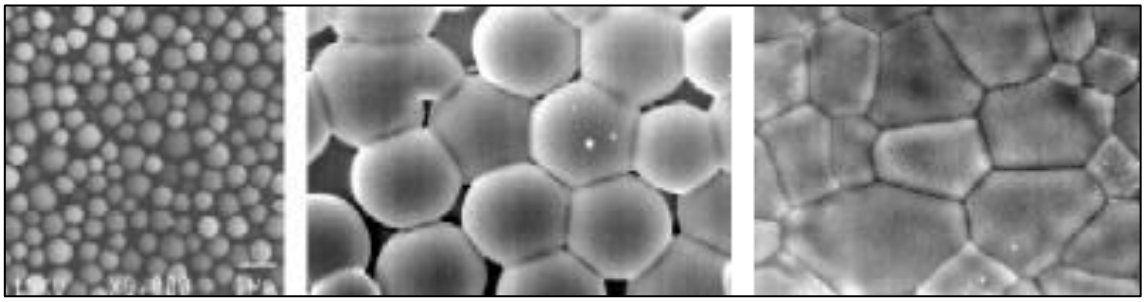


Figure I.22 : Exemple du frittage d'une céramique : solide (poudre pressée) avant frittage (A), en cours de frittage (B), et à la fin du frittage (C). Les joints de grains sont ici apparents. [MAR−14−01].

I.9.2. Rôle des failles

Dans sa thèse, Marc [MAR−14−01] démontre que le catalyseur s'accumule mieux dans les failles du solide. Cette observation explique l'attaque préférentielle au niveau des anfractuosités et des joints de grains évoqués au paragraphe précédent.

Cependant, au-delà d'une certaine taille, l'auteur montre également que les failles peuvent être considérées comme confinées. Le transport de matière par diffusion ne devrait pas alors être suffisant pour renouveler l'acide dans la faille, et la réaction devrait alors arriver à sa fin. Cependant, l'auteur démontre que le bullage, qui a lieu à la surface du solide lors de la dissolution, permet de renouveler l'acide dans les failles, et d'entretenir leur développement préférentiel.

Les travaux de Marc expliquent également pourquoi les pastilles se délitent en petites particules lors de la dissolution (Figure I.23). L'attaque se fait préférentiellement aux joints de grains, ce qui, une fois les joints entièrement dissous, libère les grains dans la solution.

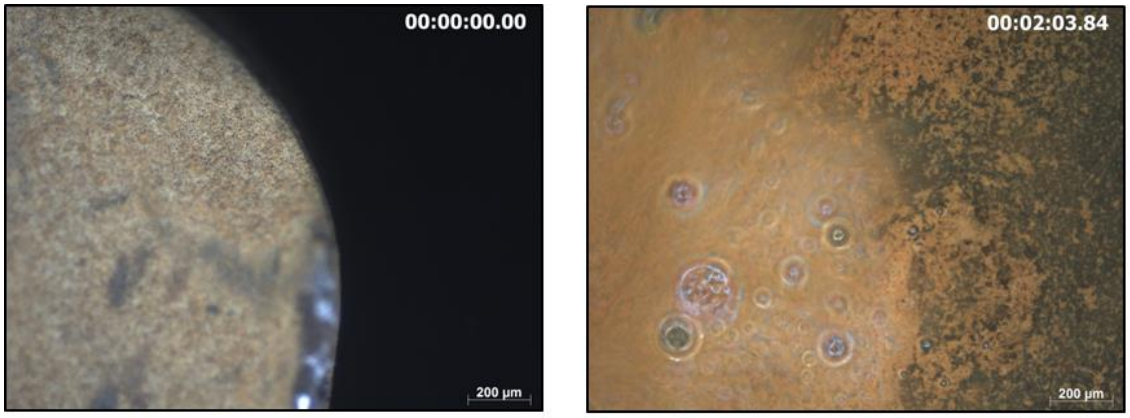


Figure I.23 : Dissolution d'une pastille de dioxyde d'uranium dans l'acide nitrique à 5 mol·l^{-1} et à température ambiante. [MAR−14−01].

I.9.3. La surface spécifique du solide

Les vitesses chimiques de dissolution sont rapportées à une surface. Cette surface sur laquelle se fait la réaction, appelée surface spécifique réactionnelle, ou surface spécifique de dissolution, est difficile à définir.

En effet, elle ne correspond pas forcément à la surface spécifique mesurée par la méthode BET, c'est-à-dire la surface accessible par un gaz par unité de masse du solide. Ce n'est pas non plus la surface apparente seule car la réaction se fait préférentiellement dans les interstices (Paragraphe I.9.2).

Les variations de la surface développée par une pastille au cours de sa dissolution ont été étudiées par Fukasawa, Pillon et coll. en suivant sa perte de masse pendant la dissolution [FUK−86−01][PIL−92−01]. L'annexe I.4 donne le détail de cette technique. Les résultats montrent une augmentation de la surface développée en début de dissolution (Figure I.24, Figure I.25, et Figure I.26). Cela peut s'expliquer par les sites pour lesquels l'accumulation du catalyseur est plus importante, et qui mènent à la formation de failles [MAR−14−01][FOU−01−01]. La surface décroit ensuite, en raison de la consommation du solide.

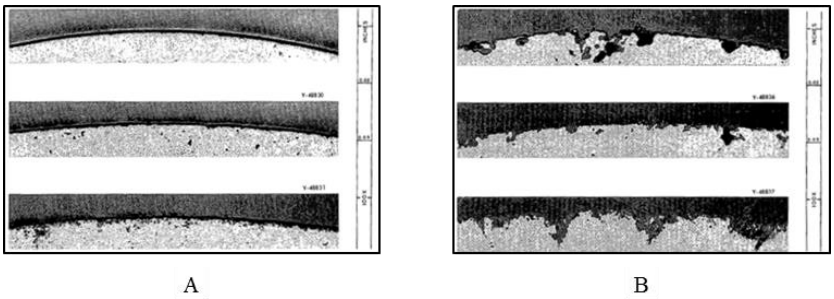


Figure I.24 : Évolution microscopique de la surface d'une pastille de dioxyde d'uranium au cours de la dissolution : surface avant dissolution (A) et après dissolution (B) [URI−65−01]

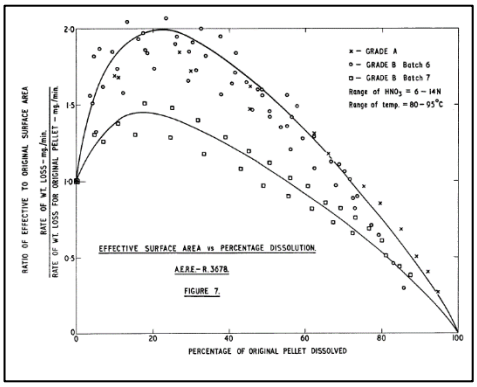


Figure I.25 : Évolution de la surface spécifique en fonction du pourcentage dissous [TAY−62−01]

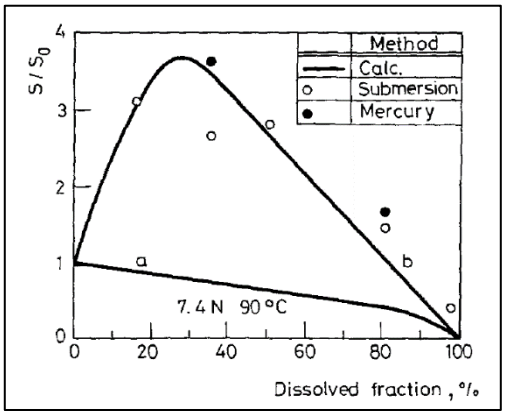


Figure I.26 : Évolution de la surface spécifique en fonction du pourcentage dissous [FUK−86−01]

I.9.4. Conclusion sur l'impact de la morphologie du solide

La morphologie du solide va avoir un double impact sur les cinétiques. D'une part, certaines morphologies vont faciliter l'accumulation du catalyseur en surface du solide et donc mener à une accélération de la vitesse de la réaction.

D'autre part, la réaction est une réaction solide - liquide, la surface réactionnelle a donc un rôle conséquent à jouer, son évolution joue un rôle important sur la vitesse de disparition du solide. La surface réelle sur laquelle se fait la dissolution pose à l'heure actuelle de nombreux problèmes non résolus. Cette donnée pourra être accessible en travaillant sur des monocristaux et en suivant l'évolution de la surface en cours de dissolution par des techniques d'analyse poussées, comme par exemple la microscopie électronique à balayage ou la microscopie à force atomique.

Cependant, la morphologie du solide est rarement un paramètre qui peut être choisi lors de l'élaboration d'un procédé de dissolution. De plus, le suivi in situ de la surface est très difficile à réaliser pour des processus rapides. Les travaux présentés ici se concentreront donc plutôt sur les perspectives d'optimisation de procédé pour une morphologie définie.

Ces données seront cependant nécessaires pour définir un modèle de dissolution adapté à tout type de morphologies.

I.10. Conclusion

L'équation bilan de la réaction de dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique est difficile à définir. En effet les équilibres sont nombreux en milieu nitrique et selon les conditions expérimentales, différentes espèces, plus ou moins stables, sont prédominantes.

L'hypothèse réalisée ici pour l'équation bilan est que la dissolution produit du monoxyde d'azote (équation I.46), ainsi que d'autres équilibres parallèles, plus ou moins rapides, qui mènent à la production des autres espèces observées (équations I.47 et I.48).

$$UO_{2\,(s)} + {}^{8}/_{3}\,HNO_{3\,(aq)} = UO_2(NO_3)_{2\,(aq)} + {}^{4}/_{3}\,H_2O + {}^{2}/_{3}\,NO_{(g)} \qquad \text{I.46}$$

$$NO_{(g)} + 2\,HNO_{3\,(aq)} = 3\,NO_{2\,(g)} + H_2O \qquad \text{I.47}$$

$$2\,NO_{(aq)} + HNO_{3\,(aq)} + H_2O_{(l)} = 3\,HNO_{2\,(aq)} \qquad \text{I.48}$$

La dissolution est également autocatalytique. Le catalyseur est inconnu à l'heure actuelle même s'il semble être une espèce en équilibre avec l'acide nitreux. L'expression de la cinétique chimique présente deux composantes (équation I.49), l'une pour la réaction non catalysée et l'autre pour la réaction catalysée.

$$r = r_{nc} + r_c = k_{nc}\,[H]^{n_1} + k_c\,[H]^{n_2}\,[Z]^p$$

$$k_{nc} = A_{nc}\,exp(-\frac{E_{A,nc}}{R_{gp}T}) \qquad k_c = A_c\,exp(-\frac{E_{A,c}}{R_{gp}T}) \qquad \text{I.49}$$

L'étude cinétique est rendue complexe par les nombreux équilibres en milieu nitrique. Les concentrations des espèces varient selon les conditions, et les valeurs des paramètres cinétiques doivent être considérées sur des plages bien définies de concentration et de température.

De plus, il est difficile expérimentalement de s'affranchir de l'accumulation du catalyseur lors des mesures cinétiques. Les énergies d'activation et ordres par rapport aux réactifs ont rarement été déterminés en distinguant la réaction catalysée ou non catalysée.

La vitesse globale dépend également de paramètres qui sont intrinsèques au réacteur, liés aux conditions hydrodynamiques, et aux particules en cours de dissolution. Ces paramètres, liés à la cinétique physique cette fois ci, sont les suivants :

1. la taille des grains,
2. les conditions de transport,
3. la surface réactionnelle du solide.

La taille des grains et les conditions hydrodynamiques impactent les cinétiques au travers du transfert de matière, car l'accumulation du catalyseur est fortement dépendante de ces deux paramètres.

Pour ce qui est de la surface réactionnelle du solide, il s'agit d'un paramètre difficile à identifier, d'autant que l'attaque se fait de manière préférentielle à certains endroits du solide, tels que les joints de grains et les failles. Elle dépend de la taille des grains mais également de l'avancement de la réaction de dissolution.

Les cinétiques chimique et physique doivent être prises en compte pour définir la cinétique globale dans un réacteur de dissolution. Chaque phénomène est dépendant des autres, ainsi la cinétique chimique dépend du transfert de matière surtout à cause de l'accumulation du catalyseur. L'accumulation est favorisée lorsque la surface présente des failles, et la surface évolue plus rapidement s'il y a accumulation.

La première étape est alors de formaliser la cinétique chimique de la réaction, qui est indépendante des paramètres liés au réacteur de dissolution. Ainsi, l'objectif présenté au prochain chapitre est de définir un réacteur d'étude cinétique. Ce dispositif doit permettre une étude des paramètres cinétiques pour la réaction catalysée mais aussi non catalysée.

I.11. Liste des figures du chapitre 1

Figure I.1 : Composition d'un assemblage de combustible nucléaire. 27
Figure I.2 : Schéma des étapes principales du procédé PUREX. [BOU−00−01] 29
Figure I.3 : Schéma de la tête de procédé de l'usine de recyclage des combustibles usés de La Hague, France. [BOU−00−01] 30
Figure I.4 : Dissolveur discontinu sous-critique de l'usine UP2-400 de La Hague [BOU−00−01]. 31
Figure I.5 : Schéma général de la roue de dissolution de l'usine UP3 de La Hague [BOU−00−01]. 32
Figure I.6 : Démarche envisagée pour l'élaboration d'un modèle cinétique et hydrodynamique des réacteurs de dissolution. [VIL−85−01]. 33
Figure I.7 : Équilibres permettant de décrire le milieu nitrique d'après les travaux de Sicsic [SIC−11−01]. 34
Figure I.8 : Concentration de HNO_3 et HNO_2 en fonction du temps lors de la dissolution de poudres d'UO_2 (100 – 300 μm) dans l'acide nitrique 6 mol.l^{-1} [NIS−95−01]. 37
Figure I.9 : Évolution des concentrations d'acide nitreux (▲) et de nitrate d'uranyle (●) au cours du temps, avec (a) ou sans film d'huile de silicone (b) [FUK−91−01]. 37
Figure I.10 : Schéma du diagramme de prédominance des espèces en phase aqueuse 41
Figure I.11 : Schémas des trois hypothèses principales de la littérature 41
Figure I.12 : Dissolution de sphères d'UO_2 dans l'acide nitrique à 95°C pour différentes concentrations en HNO_3 [SHA−69−01]. 43
Figure I.13 : Vitesse de dissolution en fonction de la vitesse d'agitation [TAY−62−01]. 44
Figure I.14 : Protocole expérimental de P. Marc pour l'étude du mécanisme autocatalytique de la réaction [MAR−14−01]. 45
Figure I.15 : Vitesses de dissolution en fonction de la masse de dioxyde d'uranium pré-dissoute dans la solution d'attaque [MAR−14−01]. 46
Figure I.16 : Effet des ions $UO22+$ sur la vitesse de dissolution de poudres d'UO_2 à concentration en nitrate constante [IKE−95−01]. 47
Figure I.17 : vitesse de dissolution de poudres d'UO_2 (300-355 μm) en fonction de [HNO_2] dans l'acide nitrique 8 mol.l^{-1} [IKE−95−01].) 48
Figure I.18 : rapport de la masse de dioxyde d'uranium au temps t sur la masse initiale et concentration d'HNO_2 en fonction du temps lors de la dissolution pour des poudres d'UO_2 (100 – 300 μm) dans l'acide nitrique 6 mol.l^{-1} [NIS−95−01]. 49
Figure I.19 : Cinétique de la réaction autocatalysée pour différentes valeurs de ω 52
Figure I.20 : Étapes d'une réaction solide-liquide en présence de porosité ouverte [VIL−85−01]. 53
Figure I.21 : Diagrammes d'Arrhénius des vitesses de dissolution pour des pastilles d'UO_2. Les points pour des températures supérieures à 95°C correspondent à l'ébullition sous reflux du mélange [TAY−62−01]. Concentration en acide nitrique : × 14 mol.l^{-1}, ○ 12 mol.l^{-1}, □ 10 mol.l^{-1}, ● 8 mol.l^{-1}, △ 6 mol.l^{-1} ▼ 5 mol.l^{-1}, ▲4 mol.l^{-1}, ■ 3 mol.l^{-1}, △ 2 mol.l^{-1}. 57
Figure I.22 : Exemple du frittage d'une céramique : solide (poudre pressée) avant frittage (A), en cours de frittage (B), et à la fin du frittage (C). Les joints de grains sont ici apparents. [MAR−14−01]. 62
Figure I.23 : Dissolution d'une pastille de dioxyde d'uranium dans l'acide nitrique à 5 mol·l^{-1} et à température ambiante. [MAR−14−01]. 63
Figure I.24 : Évolution microscopique de la surface d'une pastille de dioxyde d'uranium au cours de la dissolution : surface avant dissolution (A) et après dissolution (B) [URI−65−01] 63
Figure I.25 : Évolution de la surface spécifique en fonction du pourcentage dissous [TAY−62−01] 64
Figure I.26 : Évolution de la surface spécifique en fonction du pourcentage dissous [FUK−86−01] 64

I.12. Liste des tableaux du chapitre 1

Tableau I.1 : Combustible de référence REP de EDF, puissance électrique 900 MW [BOU−00−01]. 28
Tableau I.2 : Résumé des équations bilans proposées dans la littérature 35
Tableau I.3 : Acide consommé pour différentes concentrations initiales de HNO_3 [URI−65−01]. 35
Tableau I.4 : Constantes cinétiques et d'équilibre thermodynamique pour la réaction I.13 38
Tableau I.5 : Domaines de prédominance des différentes équations [MAR−14−01] 39
Tableau I.6 : Enthalpies de formation des éléments jouant un rôle dans la dissolution 42
Tableau I.7 : Bilan matière en fonction de X pour la dissolution en réacteur fermé d'UO_2 en milieu nitrique 51
Tableau I.8 : Influence du régime de contrôle sur l'énergie d'activation [VIL−85−01]. 56
*Tableau I.9 : Valeur des énergies d'activation dans la littérature. *l'auteur vérifie que la vitesse d'agitation n'influe pas sur la vitesse de la réaction.* 59
*Tableau I.10 : Cinétiques de dissolution dans des milieux HNO_3 et $UO_2(NO_3)_2$ reportées dans la littérature. *la vitesse d'agitation n'influe pas sur la vitesse de la réaction.* 61

I.13. Références bibliographiques

[ABD−92−01] E. E. ABD EL AAL, S. ABD EL WANES, A. ABD EL AAL, "Autocatalytic dissolution of Pb in HNO_3", *Journal of material science,* vol. 27, 1992, p. 365-373.

[BEN−81−01] M. BENEDICT, T. H. PIGFORD & H. W. LEVI, *Nuclear chemical engineering,* Deuxième édition, McGrow-Hill, New-York 1981, p. 1008

[BOU−00−01] M. BOURGEOIS, *Retraitement du combustible. Principales opérations*, Techniques de l'ingénieur, Paris 2000, p. 29.

[BOU−08−01] B. BOULLIS, « La séparation des actinides : une brique majeure de l'électronucléaire durable», *Traitement-recyclage du combustible nucléaire usé : La séparation des actinides - Application à la gestion des déchets*. CEA Saclay; Groupe Moniteur, 2008, E-den, Une monographie de la Direction de l'énergie nucléaire, CEA, 9782281113761.

[BOU−10−01] M. BOURRASSEAU, « TMP – Traitement des matières plutonifères non-irradiée dans l'atelier T4 Note de synthèse R&D chimie TMP », *Document technique AREVA*, novembre 2010.

[CAM−97−01] B. CAMES, « Comportement redox des espèces – l'acide nitrique et produits de réduction de l'acide nitrique », *Étude de l'oxydation électrochimique directe et indirecte de l'hydrazine en milieu acide nitrique sur platine*, Rapport CEA – R-5779, 1997.

[CLA−15−01] L.CLAPAREDE, F. TOCINO, S. SZENKNECT, A. MESBAH, N. CLAVIER, P. MOISY & N. DACHEUX. « Dissolution of $Th_{1-x}U_xO_2$: Effects of chemical composition and microstructure », *Journal of Nuclear Materials,* vol. 457, 2015.

[DEL−11−01] C. DELWAULLE, *Étude de la dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique : une nouvelle approche visant à la compréhension des mécanismes interfaciaux*, Thèse de l'Institut national polytechnique de Lorraine, 10 novembre 2011.

[DEL−11−02] C. DELWAULLE, A. MAGNALDO, A. SALVATORES, E. SCHAER, J.-L. HOUZELOT, B. RODIER & E. BOSSÉ, « Development of a new method for investigating the mechanisms of solid particle dissolution in nitric acid media: Millifluidic study using fluorescent indicators », *Chemical Engineering Journal*, vol. 174, nº1, 2011, p. 383-389.

[DIN−08−01] B. DINH, P. BARON & J. DUHAMET, « Opérations de séparation et de purification du procédé PUREX», *Traitement-recyclage du combustible nucléaire usé : La séparation des actinides - Application à la gestion des déchets*. CEA Saclay; Groupe Moniteur, 2008, E-den, Une monographie de la Direction de l'énergie nucléaire, CEA, 9782281113761.

[EPS−80−01] I. R. EPSTEIN, K. KUSTIN & L. J. WARSHAW, « A kinetics study of the oxidation of iron (II) by nitric acid ». Journal of the American society, 1980, vol. 102 (11), p. 3751-3758.

[FUK−86−01] T. FUKASAWA & Y. OZAWA, « Relationship between dissolution rate of uranium dioxide pellets in nitric acid solutions and their porosity », *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry - Letters*, vol. 106, nº6, 1986, p. 345-356.

[FUK−91−01] T. FUKASAWA, Y. OZAWA & F. KAWAMURA, « Generation and decomposition behavior of nitrous acid during dissolution of UO_2 pellets by nitric acid », *Journal of nuclear technology*, vol. 94, nº1, 1991, p. 108-113.

[FOU−01−01] S. FOURNIER, *Étude de la dissolution des oxydes mixtes (U,Pu)O_2 à forte teneur en plutonium*, Thèse de l'université de Montpellier II, 8 novembre 2000.

[GRE−98−01] D.W. GREEN, J.O. MALONEY & R.H. PERRY, «Physical and chemical data. Heats and free energies of formation», *Perry's chemical engineers' handbook*. McGraw-Hill 1998, chap. 2 p. 187.

[GRE−98−02] D.W. GREEN, J.O. MALONEY & R.H. PERRY, «Mass transfer. Mass transfer correlations for flow past submerged object», *Perry's chemical engineers' handbook*. McGraw-Hill 1998, chap. 5 p. 65.

[GUE−89−01] J. P. GUE, « Dissolution des MOX et choix des conditions du test de solubilité de ces combustibles avant irradiation », *Document technique DEN*, Réf. NT SCHA/89-07, décembre 1989.

[HER−84−01] B. HERRMANN, « Dissolution de pastilles d'UO_2 non irradiées dans de l'acide nitrique », *Projet de retraitement et de traitement des déchets*, Réf. KfK 3673, février 1984.

[HOM−93−01] S. HOMMA, J. KOGA, S. MATSUMOTO & T. KAWATA, « Dissolution rate equation of UO_2 pellets », *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 30, nº9, 1993, p. 959-961.

[IKE−95−01] Y. IKEDA, Y. YASUIKE, K. NISHIMURA, S. HASEGAWA & Y. TAKASHIMA, « Kinetic study on dissolution of UO_2 powders in nitric acid », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 224, nº3, 1995, p. 266-272.

[INO−86−01] A. INOUE, « Mechanism of the oxidative dissolution of UO_2 in HNO_3 solution », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 138, nº1, 1986, p. 152-154.

[INO−90−01] A. INOUE, « Nuclear fuel reprocessing of (U,Pu)O_2 fuel », *Nuclear Technology*, vol. 90, nº2, 1990, p. 186-190.

[JAM−09−01] JAM, *Kroin! une histoire de cochonnets,* Broquet Jeunesse, Saint-Constant, Quebec, 2009.

[LAR−86−01] S. LARIBE, « Mesure des NOx à la surface d'une solution de dissolution de pastilles de UO_2 », *Rapport de stage DGR/SEP/SDP*, octobre 1986.

[LEF−80−01] J. B. LEFERS, *Absorption of nitrogen oxides into diluted and concentrated nitric acid*, Thèse de l'université de Delft, 1980.

[LEM−96−01] M. LEMAIRE, *Optimisation des conditions opératoires de production de vapeurs nitreuses par réduction électrochimique d'acide nitrique*, Thèse de l'université Paul Sabatier, 1996.

[LEU−85−01] A. LEUDET & A. MUGNIER, « Étude de la cinétique de dissolution des pastilles d'UO_2 non irradiées », *Document technique DEN*, Réf. NT SDP/85-03, juin 1985.

[MAR−14−01] P. MARC, *Étude de réactions hétérogènes autocatalytiques. Application à la dissolution du dioxyde d'uranium*. Thèse de l'université de Lorraine, 17 décembre 2014.

[MEA−71−01] D.E. MEARS, *Industrial and Engineering Process Design and Development,* vol. 10, p. 541, 1971.

[NIS−95−01] K. NISHIMURA, T. CHIKAZAWA, S. HASEGAWA, H. TANAKA, Y. IKEDA, Y. YASUIKE & Y. TAKASHIMA, « Effect of nitrous acid on dissolution of UO_2 powders in nitric acid – Optimal conditions for dissolving UO_2 », *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 32, nº1, 1995, p. 157-159.

[PAR−88−01] J. Y. PARK & Y. N. LEE, « Solubility and decomposition kinetics of nitrous acid in aqueous solution », *The journal of physical chemistry,* vol.92, n°22 1988.

[PIL−92−01] S. PILLON, « Influence des caractéristiques physico-chimiques du combustible sur son aptitude à la dissolution. Cas du combustible présentant une homogénéité élevée », *Document technique DEN*, Réf. NT LCN nº13 SP/HG, mars 1992.

[POG−93−01] O. N. POGORELKO & O. A. USTINOV, « Effect of urea on the dissolution of U, UO_2, and U_3O_8 in concentrated HNO_3 and on the release of nitrogen oxides », *Radiochemistry*, vol. 35, nº2, 1993, p. 182-186.

[RAN−63−01] M. H. RAND AND O. KUBASCHEWSKI, *The Thermochemical Properties of Uranium Compounds,* Oliver and Boyd Ltd., 1963, p. 36.

[SAK−88−01] T. SAKURAI, A. TAKAHASHI, N. ISHIKAWA & Y. KOMAKI, « The composition of NOx generated in the dissolution of uranium dioxide », *Nuclear Technology*, vol. 83, nº1, 1988, p. 24 - 30.

[SAN−99−01] R. SANDER, « Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry», (version 3), http://www.henrys-law.org/henry-3.0.pdf, 1999.

[SCA−11−01] S. GERARD, B. MICHEL, F. JEAN-FRANÇOIS, Z. ORFAN & F. RENE, « Cinétique hétérogène », *Cinétique et catalyse,* Technique et documentation – Lavoisier, Paris 2011, p. 401.

[SCH−81−01] S.E. SCHWARTZ & W.H. WHITE, « Solubility equilibria of the nitrogen oxides and oxyacids in dilute aqueous solution », *Advances in environmental science and engineering*, vol.4, 1981.

[SCH−83−01] S.E. SCHWARTZ & W.H. WHITE, « Kinetics of reactive dissolution of nitrogen oxides into aqueous solution », *Advances in environmental science and technology*, vol.12, 1983.

[SHA−68−01] M. SHABBIR & R. G. ROBINS, « Kinetics of the dissolution of uranium dioxide in nitric acid. I. », *Journal of Applied Chemistry*, vol. 18, nº5, 1968, p. 129 - 134.

[SHA−69−01] M. SHABBIR & R. G. ROBINS, « Kinetics of the dissolution of uranium dioxide in nitric acid. II. », *Journal of Applied Chemistry*, vol. 19, nº2, 1969, p. 52 - 56.

[SIC−11−01] D. SICSIC, *Modélisation thermodynamique et cinétique de la réduction de l'acide nitrique concentré*. Thèse de l'université Pierre et Marie Curie (Paris 6), 2011, p. 40 - 54.

[TAY−62−01] R. F. TAYLOR, E. W. SHARRATT, L. E. M. DE CHAZAL & D. H. LOGSDAIL, « Processing in limited geometry. Part III. The dissolution of uranium dioxide sintered pellets in nitric acid », *AERE Report*, Réf. AERE-R 3678, janvier 1962.

[TAY−63−01] R. F. TAYLOR, E. W. SHARRATT, L. E. M. DE CHAZAL & D. H. LOGSDAIL, « Dissolution rates of uranium dioxide sintered pellets in nitric acid systems », *Journal of Applied Chemistry*, vol. 13, nº1, 1963, p. 32-40.

[TRA−61−01] E. A. TRAVNICEK & J. H. WEBER, « Continuous dissolution of copper by nitric acid ». *Journal of physical chemistry*, 1961, vol. 65 (2), p. 235-240.

[URI−65−01] A. L. URIARTE & R. H. RAINEY, « Dissolution of high-density UO_2, PuO_2, and UO_2-PuO_2 pellets in inorganic acids », *Document technique ORNL*, Réf. ORNL-3695, avril 1965.

[VAU−08−01] A. VAUDANO, « Les opérations de tête du procédé PUREX», *Traitement-recyclage du combustible nucléaire usé : La séparation des actinides - Application à la gestion des déchets*. CEA Saclay; Groupe Moniteur, 2008, E-den, Une monographie de la Direction de l'énergie nucléaire, CEA, 9782281113761.

[VAU−12−01] A. VAUDANO, « Dissolution des combustibles UO_X. Aspects cinétiques et caractérisation des déchets solides générés. Compilation bibliographique. État des connaissances. », *Document technique DEN*, Réf. DEN/MAR/DRCP/SE2A/NT/2012/10, 06 août 2012.

[VIL−85−01] J. VILLERMAUX, *Génie de la réaction chimique : conception et fonctionnement des réacteurs*, Technique et documentation – Lavoisier, Paris 1985, p. 401

[WEI−62−01] P. B. WEISZ & J. S. HICKS, « The behavior of porous catalyst particles in view of internal mass and heat diffusion effects », *Chemical Engineering Science*, vol. 17, 1962, p. 265-275.

[ZHA−08−01] Y. ZHAO & J. CHEN, « Studies on the dissolution kinetics of ceramic uranium dioxide particles in nitric acid by microwave heating », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 373, nº1-3, 2008, p. 53-58.

[ZHA−08−02] Y. ZHAO & J. CHEN, « Comparative studies on the dissolution of ceramic UO_2 pellets in nitric acid by microwave and conventional heating », *Radiochimica Acta*, vol. 96, nº8, 2008, p. 467-471.

[ZHA−08−03] Y. ZHAO & J. CHEN, « Kinetics study on the dissolution of UO_2 particles by microwave and conventional heating in 4 mol/L nitric acid », *Science in China Series B: Chemistry*, vol. 51, nº7, 2008, p. 700-704.

Chapitre 2
-
Étude cinétique

II Chapitre 2 – Etude cinétique

Le chapitre précédent a montré qu'il est difficile de séparer les réactions catalysées et non catalysées. Il est pourtant nécessaire de pouvoir quantifier la quantité de catalyseur en solution afin de définir les cinétiques de ces réactions. La première étape de l'étude concerne donc la définition d'un réacteur d'étude cinétique.

Quelques paramètres adimensionnels seront définis dans la première partie de ce chapitre afin de pouvoir définir un réacteur approprié à la réalisation de cette étude cinétique. Cela veut dire, d'une part, qu'il faut vérifier que les espèces ne s'accumulent pas dans le volume global du réacteur au fur et à mesure de la dissolution, mais également dans la couche limite du solide. Des fractions de résistances externes, permettant de comparer la vitesse de réaction et la vitesse de diffusion seront redéfinies dans le cas d'une réaction autocatalytique.

La méthode d'analyse et la géométrie du réacteur doivent permettre de valider ces prérequis, mais également d'opérer in situ et de ne pas avoir d'impact sur les nombreux équilibres dans le milieu. La microscopie a été choisie ici et la mise en place d'une cellule de dissolution adaptée est détaillée dans la suite du chapitre.

Pour finir, à l'aide de ces méthodes, la vitesse de dissolution de l'oxyde d'uranium en milieu nitrique, pour une réaction autocatalysée, est déterminée. Les paramètres cinétiques sont discriminés pour les deux mécanismes de la réaction, la partie non catalysée et catalysée.

II.1. Plan du chapitre 2

II Chapitre 2 – Etude cinétique 74

II.1. Plan du chapitre 2 75

II.2. Définition d'un réacteur d'étude cinétique 76

II.2.1. Limitation de l'accumulation dans le milieu 76

II.2.2. Limitation de l'accumulation dans la couche limite 79

II.2.3. Coefficient de transfert de matière kd,i 81

II.2.4. Absence de gradients thermiques 84

II.2.5. Conclusion 85

II.3. Montage expérimental pour l'étude cinétique 85

II.3.1. Méthode d'analyse 85

II.3.2. Détermination de la vitesse de dissolution 86

II.3.3. Description du matériel 87

II.4. Profil des courbes de dissolution 90

II.4.1. Quelles vitesses mesurer pour l'étude cinétique ? 92

II.4.2. Temps de latence 93

II.4.3. Conclusion sur l'origine du temps de latence 97

II.5. Comment étudier la réaction catalysée ? 97

II.5.1. Solutions *chargées* en catalyseur 97

II.5.2. Le cuivre pour produire l'espèce catalytique ? 98

II.5.3. Conclusion pour le réacteur d'étude cinétique 99

II.6. Étude cinétique 100

II.6.1. Énergies d'activation 100

II.6.2. Ordre par rapport à la concentration en acide nitrique 103

II.6.3. Influence du catalyseur 104

II.6.4. Impact d'un catalyseur instable ? 106

II.6.5. Conclusion sur l'étude cinétique 107

II.7. Conclusion 108

II.8. Liste des figures 109

II.9. Liste des tableaux 110

II.10. Références bibliographiques 111

II.2. Définition d'un réacteur d'étude cinétique

Pour réaliser l'étude cinétique, le réacteur doit répondre à certaines contraintes. Les concentrations des réactifs ainsi que la température doivent être connues en tout point du réacteur et à tout moment, pour pouvoir définir leurs impacts sur les cinétiques de la réaction. Pour que la concentration des espèces soit connue, il faut vérifier les points suivants, à trois échelles différentes :

- l'accumulation dans le temps du catalyseur dans le réacteur est négligeable par rapport à son impact sur les cinétiques. Et ceci, du début à la fin de la dissolution.
- Les gradients de concentrations entre la surface du solide et le milieu sont limités. Il n'y a pas d'accumulation dans la couche limite.
- Les gradients de concentrations entre les pores du solide et la surface sont également minimes. Il n'y a pas d'accumulation dans la porosité.

Pour chacun de ces éléments, il est possible de définir un nombre adimensionnel qui compare l'impact d'une différence de concentration sur la vitesse de dissolution. Ceux-ci sont définis dans les paragraphes ci-dessous.

II.2.1. Limitation de l'accumulation dans le milieu

Il n'y a pas d'accumulation, positive ou négative, dans le milieu si la quantité d'espèces produites ou consommées par la dissolution est négligeable par rapport à leurs concentrations dans l'ensemble du réacteur. La vitesse de dissolution devrait alors être constante pendant toute la durée de la réaction.

L'impact de l'accumulation des espèces dans le milieu sera considéré arbitrairement comme négligeable si les vitesses ne varient pas de plus de 5% sur l'ensemble de la dissolution. Comme c'est surtout l'accumulation du catalyseur qui va impacter les cinétiques, la vitesse $r_{disso,t}$ au temps t est supérieure à la vitesse r_{disso,t_0} au temps t_0. Leur rapport doit donc être inférieur à 1,05 pour respecter la condition évoquée précédemment.

$$\frac{r_{disso,t}}{r_{disso,t_0}} = \frac{k_{nc}[H]_t{}^{n_1} + k_C[H]_t^{n_2}[Z]_t^p}{k_{nc}C_0{}^{n_1}} < 1{,}05 \qquad \text{II.1}$$

En prenant l'expression de la vitesse globale exprimée au chapitre 1, cela veut dire que les vitesses doivent vérifier la relation II.15. En prenant l'expression II.2 définie au chapitre précédent, cela donne la relation II.3.

$$r_{disso} = k_{nc}[H]^{n_1} + k_C[H]^{n_2}[Z]^p$$

$$X = \frac{[H]_t}{C_0} \qquad \text{II.2}$$

$$\omega = \frac{k_c}{k_{nc}}\left(\frac{\mu_Z}{\mu_H}\right)^p C_0^{n_2+p-n_1}$$

$$\frac{r_{disso,t}}{r_{disso,t_0}} = X^{n_1} + \omega\, X^{n_2}(1-X)^p < 1{,}05 \qquad \text{II.3}$$

Avec ω un facteur d'accélération définit à l'équation II.2 et X qui représente l'avancement de la réaction au travers de la concentration relative en acide nitrique.

II.2.1.1. Résolution à partir des résultats de la littérature

L'hypothèse est faite que l'ordre de la réaction par rapport à l'acide nitrique est le même pour la réaction catalysée et non catalysée, soit $n_1 = n_2 = 2$ (Tableau I.10). De plus l'ordre par rapport au catalyseur est supposé égal à 1. L'inégalité précédente s'exprime alors selon II.4.

$$\frac{r_{disso,t}}{r_{disso,t_0}} = X^2 + \omega X^2 (1 - X) < 1{,}05 \qquad \text{II.4}$$

L'équation II.4 peut se mettre sous la forme d'un polynôme de degrés 3. La condition a respecter est alors II.5. Les trois racines du polynôme sont définies par X_1, X_2 et X_3.

$$\begin{aligned} &\omega X^3 - (\omega + 1)X^2 + 1{,}05 > 0 \\ &(X - X_1)(X - X_2)(X - X_3) > 0 \end{aligned} \qquad \text{II.5}$$

Les racines de ces polynômes peuvent être calculées par la méthode de cardan, présentée en annexe II.1 avec l'algorithme utilisé pour sa résolution. Les résultats pour différentes valeurs de ω sont présentés à la Figure II.1.

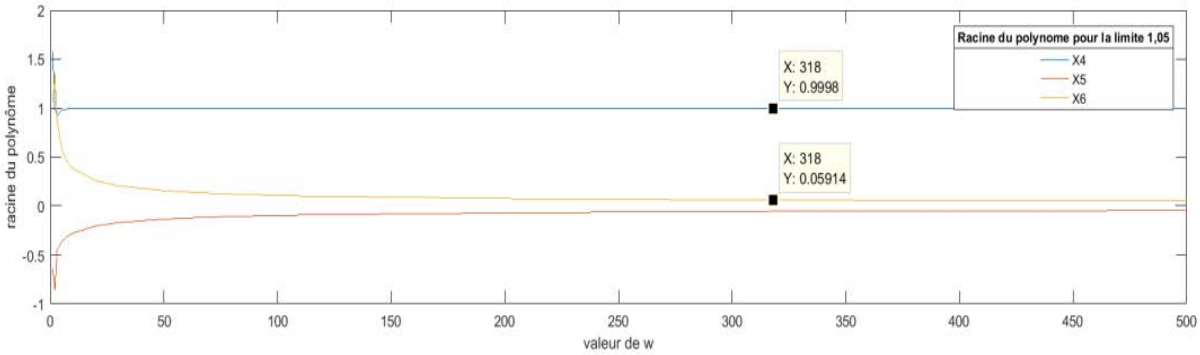


Figure II.1 : Solutions des polynômes pour vérifier l'absence d'accumulation dans le milieu en fonction de ω.

D'après les résultats publiés par Ikeda et coll. [IKE−95−01] à 50°C et pour une concentration en acide entre 4 et 8 mol·l^{-1}, $k_{nc} = 6{,}3 \cdot 10^{-14}\, mole^{1-n_1} \cdot m^{-2+3n_1} \cdot s^{-1}$ et $k_c = 1{,}1 \cdot 10^{-14}\, mole^{1-n_2} \cdot m^{-2+3n_2} \cdot s^{-1}$ (Tableau II.1).

Température °C	50	70	75	80	90
k_{nc} $mol^{1-n_1} \cdot m^{-2+3n_1} \cdot s^{-1}$	6,33·10^{-14}	2,81·10^{-13}	4,92·10^{-13}	7,20·10^{-13}	1,42·10^{-12}
k_c $mol^{1-n_2-p} \cdot m^{-2+3(n_2+p)} \cdot s^{-1}$	1,07·10^{-14}	2,28·10^{-14}	2,64·10^{-14}	3,16·10^{-14}	4,74·10^{-14}
facteur de fréquence A_{nc} $mole^{1-n_1} \cdot m^{-2+3n_1} \cdot s^{-1}$	4,62·10-1				
facteur de fréquence A_c $mol^{1-n_2} \cdot m^{-2+3n_2} \cdot s^{-1}$	9,65·10^{-9}				
$\frac{k_c}{k_{nc}}$ $m^{3p} \cdot mol^{-p}$	0,17	0,08	0,05	0,04	0,03
ω pour 5 mol·m^{-3}	318	152	100	132	100

Tableau II.1 : Constantes cinétique publiées par Ikeda et coll.[IKE−95−01].

Avec ces valeurs, $\omega = 318$ à 50°C. Le facteur d'accélération ω dépend de la température et de la concentration en acide nitrique. Il est intéressant de remarquer que plus la température augmente moins le facteur d'accélération est important. Cela est dû à la petite valeur de l'énergie d'activation (Tableau I.9) que l'auteur trouve pour la réaction non catalysée.

La Figure II.2 présente les valeurs pour lesquelles le polynôme est bien positif pour $\omega = 318$.

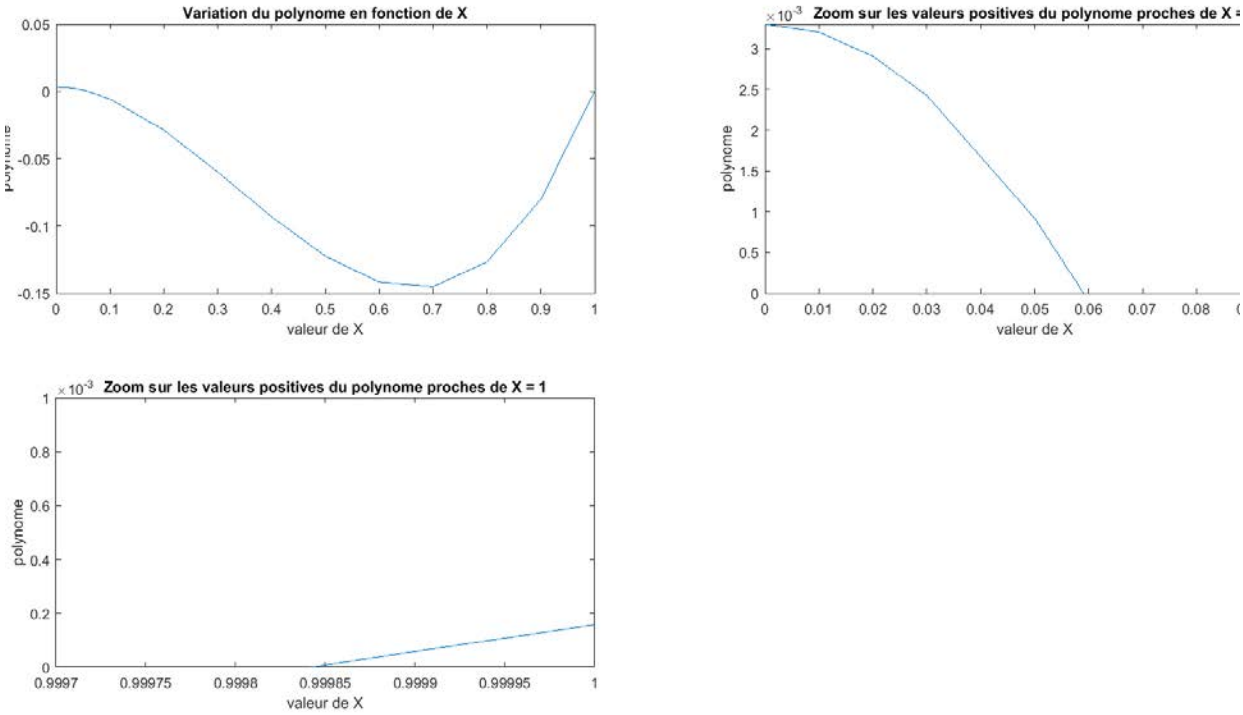


Figure II.2 : Profil du polynôme pour $\omega = 318$

Pour cette valeur de ω les vitesses varient de moins de 5% si les conditions II.6 ou II.7 sont respectées. C'est-à-dire de très grandes valeurs de X ou au contraire très faibles. Cette observation correspond bien au profil de vitesse en fonction de X envisagé à la figure I.19 du chapitre précédent.

$$X < 0{,}0562 \qquad \text{II.6}$$

$$X > 0{,}9998 \qquad \text{II.7}$$

Cependant, dans le cas II.6, la concentration en acide est très faible par rapport à sa valeur initiale, ce qui ne correspond pas à une absence d'accumulation de l'acide en solution. C'est donc la deuxième solution II.7 qui sera retenue. Pour que l'accumulation dans le milieu ait un impact inférieur à 5% sur les cinétiques, à 50°C et pour une concentration en acide de 5 mol·l^{-1}, le facteur X doit être supérieur à $0{,}9998$.

II.2.1.2. Rapport solide sur liquide à vérifier

Le chapitre précédent (paragraphe I.7.1) montre qu'il est possible de relier le facteur X à la masse de solide dissoute rapportée à la quantité d'acide nitrique initiale (Équation II.8). μ_S est le coefficient stœchiométrique par rapport au solide qui vaut ici 1. V_H est le volume utile du réacteur.

$$X = 1 - \mu_H \frac{m_{sol\ dis}}{M_{sol}\ C_0\ V_H} > 0{,}9998 \qquad \text{II.8}$$

L'ordre p par rapport au catalyseur, ainsi que le nombre stœchiométrique μ_Z associé sont toujours égaux à 1 dans les publications où le catalyseur est considéré [MAR−14−01][IKE−95−01]**.** Avec ces hypothèses, le rapport solide - liquide doit respecter l'équation II.9 pour que l'accumulation du catalyseur soit négligeable en solution. Soit pour la dissolution du dioxyde d'uranium à une concentration en acide nitrique de 5 mol·l^{-1} un rapport solide sur liquide inférieur à 0,10 kg·m^{-3}.

$$\frac{m_{sol\ dis}}{V_H} < \frac{0{,}0002\ M_{sol} C_0}{\mu_H} \qquad \text{II.9}$$

Le réacteur d'étude cinétique doit donc permettre d'avoir ce rapport important tout en permettant le suivi en continu de la réaction de dissolution.

II.2.2. Limitation de l'accumulation dans la couche limite

Dans le chapitre précédent, la fraction de résistance externe a été définie comme la différence des concentrations à la surface du solide $[i]_\mathrm{S}$ et dans le milieu $[i]_\mathrm{M}$ (équation II.10).

$$f_{e,i} = \frac{|[i]_\mathrm{M} - [i]_\mathrm{S}|}{[i]_\mathrm{M}} = \frac{\mu_i\ r_{app}}{k_{d,i}\ [i]_M} \qquad \text{II.10}$$

En première approximation, il est possible de considérer l'absence de gradient de concentration si la fraction de résistance externe est inférieure à 5%. Cela permet d'avoir une première idée lorsque les ordres de la réaction sont inconnus.

Cependant, cette limite ne suffit pas si les vitesses de réaction varient très fortement avec les concentrations. C'est le cas pour des réactions fortement autocatalytiques, comme celle étudiée ici. Le catalyseur s'accumule en effet en surface du solide, et même une fraction de résistance externe inférieure à 5% ne suffit pas à garantir que les cinétiques sont sous contrôle chimique. Il faut alors définir de nouvelles limites, plus strictes, pour la fraction de résistance externe.

Le raisonnement doit alors se faire, non sur les concentrations, mais sur les vitesses intrinsèques et les vitesses calculées à partir des concentrations mesurables. La vitesse intrinsèque dépend des concentrations à la surface du solide $[i]_S$. La vitesse calculée à partir des concentrations mesurables est obtenue en considérant les concentrations des espèces dans le milieu $[i]_M$.

II.2.2.1. Fraction de résistance externe pour l'acide nitrique

Pour la réaction non catalysée, la relation II.11 doit être validée pour s'assurer que la diffusion de l'acide nitrique soit suffisamment rapide pour limiter le gradient de concentration entre la surface du solide et le milieu. $[i]_S$ est la concentration de l'espèce i à la surface du solide. $[i]_M$ la concentration dans le milieu. La vitesse en surface est plus faible que dans le milieu si c'est l'acide qui est limitant, le rapport des vitesses doit donc être supérieur à 0,95.

$$\frac{r_{surface}}{r_{milieu}} = \frac{k_{nc}[H]_S^{n_1}}{k_{nc}[H]_M^{n_1}} > 0{,}95 \qquad \text{II.11}$$

En revenant à la définition de la fraction de résistance externe pour l'acide nitrique cela donne :

$$f_{e,H} = \frac{\mu_H\, r_{app}}{k_{d,H}\,[H]_M} = 1 - \frac{[H]_S}{[H]_M} < 1 - 0{,}95^{\frac{1}{n_1}} \qquad \text{II.12}$$

Avec un ordre de la réaction de 4 pour l'acide nitrique, le régime chimique est donc assuré pour l'acide nitrique lorsque la fraction de résistance externe est inférieure à 1,3%. Lors des mesures, c'est cette valeur qui sera utilisée pour vérifier que les cinétiques ne subissent pas l'influence de la diffusion de l'acide nitrique.

Avec la méthode « classique » sans considérer l'ordre de la réaction par rapport à la concentration de l'espèce, la différence de vitesse peut aller jusqu'à 20%.

II.2.2.2. Vitesse de dissolution limite pour l'acide nitrique

L'expression II.12 permet de définir une vitesse **apparente** de dissolution limite $r_{app\,lim}$, au-dessus de laquelle le régime chimique n'est plus assuré. Celle-ci est définie pour l'acide nitrique par II.13.

$$r_{app\,lim} = \frac{k_{d,H}[H]_M}{\mu_H}\left(1 - 0{,}95^{\frac{1}{n_1}}\right) \qquad \text{II.13}$$

II.2.2.3. Fraction de résistance externe pour le catalyseur

La fraction de résistance externe pour le catalyseur doit particulièrement être définie en fonction de son impact sur les cinétiques. De la même manière que précédemment, les vitesses sont comparées en considérant les concentrations à la surface du solide et dans le milieu.

Ces deux vitesses sont considérées égales s'il y a une différence de moins de 5 % entre leurs valeurs. La vitesse calculée à partir des concentrations en catalyseur à la surface est plus importante que celle calculée à partir des concentrations dans le milieu. Le ratio de la vitesse doit donc être inférieur à 1,05.

Si la concentration en acide nitrique a été vérifiée comme non limitante (paragraphe II.2.2.1), alors $[H]_M = [H]_S$. Le rapport k_c sur k_{nc} sera égal à α pour la suite de ce chapitre. Les ordres par rapport à l'acide nitrique n_1 et n_2 sont considérés égaux.

$$\alpha = \frac{k_c}{k_{nc}} \qquad \text{II.14}$$

Le rapport des vitesses peut alors s'exprimer selon la relation II.15.

$$\frac{r_{surface}}{r_{milieu}} = \frac{k_{nc}[H]_S^{n_1} + k_c{[H]_S}^{n_2}[Z]_S^p}{k_{nc}[H]_M^{n_1} + k_c{[H]_M}^{n_2}[Z]_S^p} = \frac{1 + \alpha[Z]_S^p}{1 + \alpha[Z]_M^p} < 1{,}05 \qquad \text{II.15}$$

D'où l'on peut déduire :

$$[Z]_S^p < \frac{0{,}05}{\alpha} + 1{,}05[Z]_M^p \qquad \text{II.16}$$

La fraction de résistance externe est définie cette fois ci par II.17. C_0 est choisie égale à la concentration initiale en acide nitrique, car il faut prendre en compte la possibilité de l'absence de catalyseur dans le milieu.

$$f_{e,Z} = \frac{|[Z]_\mathrm{M} - [Z]_\mathrm{S}|}{C_0} = \frac{\mu_Z r_{app}}{k_{d,Z}\, C_0} \qquad \text{II.17}$$

En tenant compte de la limite obtenue pour $[Z]_\mathrm{S}$ (équation II.16), et si $[Z]_\mathrm{S} > [Z]_\mathrm{M}$, la relation II.18 doit donc être vérifiée pour que la réaction puisse être considérée en régime chimique.

$$f_{e,Z} = \frac{\mu_Z r_{app}}{k_{d,Z}\, C_0} = \frac{[Z]_\mathrm{S}}{C_0} < \frac{\left(\frac{0{,}05}{\alpha} + 1{,}05\,[Z]_M^p\right)^{\frac{1}{p}}}{C_0} - \frac{[Z]_M}{C_0} \qquad \text{II.18}$$

S'il n'y a pas de catalyseur dans le milieu, la fraction de résistance externe doit vérifier l'équation II.19 pour que la diffusion n'ait pas d'influence sur les cinétiques.

$$f_{e,Z} = \frac{[Z]_\mathrm{S}}{C_0} = \frac{\mu_Z r_{app}}{k_{d,Z}\, C_0} < \left(\frac{0{,}05}{\alpha\, C_0^p}\right)^{1/p} \qquad \text{II.19}$$

II.2.2.4. Vitesse de dissolution limite pour le catalyseur

De la même manière que précédemment la vitesse **apparente** de dissolution limite $r_{app\,lim}$, au-dessus de laquelle le régime chimique n'est plus assuré, est définie par II.20 pour le catalyseur.

$$r_{\,app\,lim} = \frac{k_{d,Z}\, C_0}{\mu_Z} - \frac{\left(\frac{0{,}05}{\alpha} + 1{,}05\,[Z]_M^p\right)^{\frac{1}{p}}}{C_0} - \frac{[Z]_M}{C_0} \qquad \text{II.20}$$

II.2.3. Coefficient de transfert de matière $k_{d,i}$

Les expressions ci-dessus dépendent du coefficient de transfert de matière pour l'espèce i, $k_{d,i}$. Celui-ci est calculé à partir de la relation II.21, évoquée au chapitre précédent (paragraphe I.8.2).

Le nombre de Reynolds Re, permet de caractériser le régime hydrodynamique du réacteur. Le nombre de Schmidt Sc compare la diffusivité de quantité de mouvement et la diffusivité massique. L'expression II.21 montre que deux éléments propres au réacteur jouent sur le coefficient de transfert de matière : la taille des particules r_p et la vitesse du fluide au niveau du solide u.

$$\frac{k_{d,i}\, 2\, r_p}{D_i} = \left(4{,}0 + 1{,}21\, Re^{2/3}\, Sc^{2/3}\right)^{1/2}$$

$$Re = \frac{\rho_i\, v_{fluide}\, 2\, r_p}{\nu_i} \qquad Sc = \frac{\nu_i}{\rho_i\, D_i} \qquad \text{II.21}$$

II.2.3.1. Influence du diamètre des particules

La formule II.21 montre que la taille des particules influence fortement le coefficient de transfert de matière $k_{d,i}$. La vitesse limite a été calculée pour différentes tailles de particules, les résultats sont présentés à la Figure II.3.

Le débit d'acide nitrique en entrée du réacteur est considéré comme nul dans un premier temps, le Reynolds est alors nul. La diffusivité de l'acide nitrique dans le milieu est fixée égale à $3 \cdot 10^{-9}$ $m^2 \cdot s^{-1}$ [GRE−98−01], sa concentration est choisie égale à 5 $mol \cdot l^{-1}$.

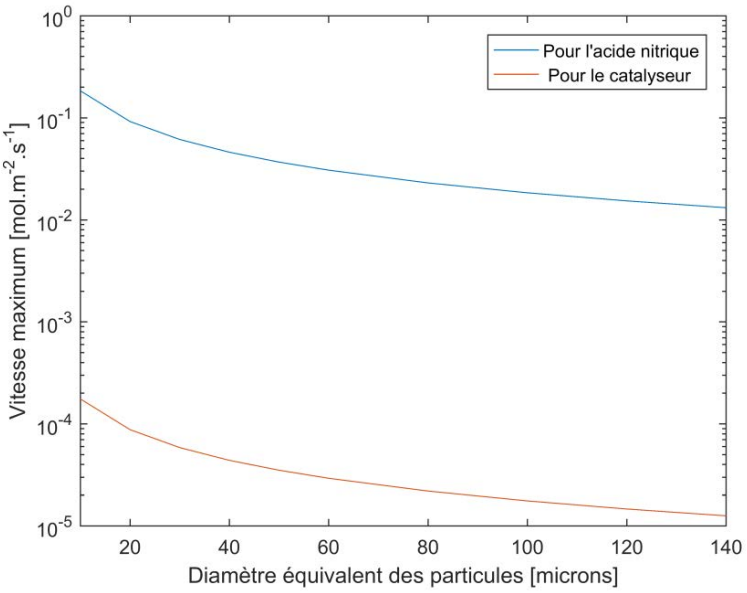


Figure II.3 : Calcul théorique de la vitesse limite au-dessus de laquelle le régime chimique n'est plus garanti. Conditions choisies : vitesse du fluide nulle et $[HNO_3]$ = 5 $mol \cdot l^{-1}$.

L'étude est réalisée sur de l'uranium appauvri, dont les caractéristiques sont présentées en annexe II.3. Deux granulométries ont été réalisées à partir des images du microscope, à l'aide du logiciel de granulométrie par traitement d'image mis au point par Pereira Dos Santos lors de son stage [PER−16−01] et par granulométrie laser Coulter avec la méthode de Fraunhofer. Elles sont présentées Figure II.4 ci-dessous.

La plupart des grains ont un diamètre inférieur à 40 µm. Ce qui veut dire que dans les conditions citées précédemment et pour des vitesses de dissolution mesurées inférieures à $4 \cdot 10^{-5}$ $mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$, la diffusion de l'acide ne devrait pas impacter les cinétiques au-delà de 5%.

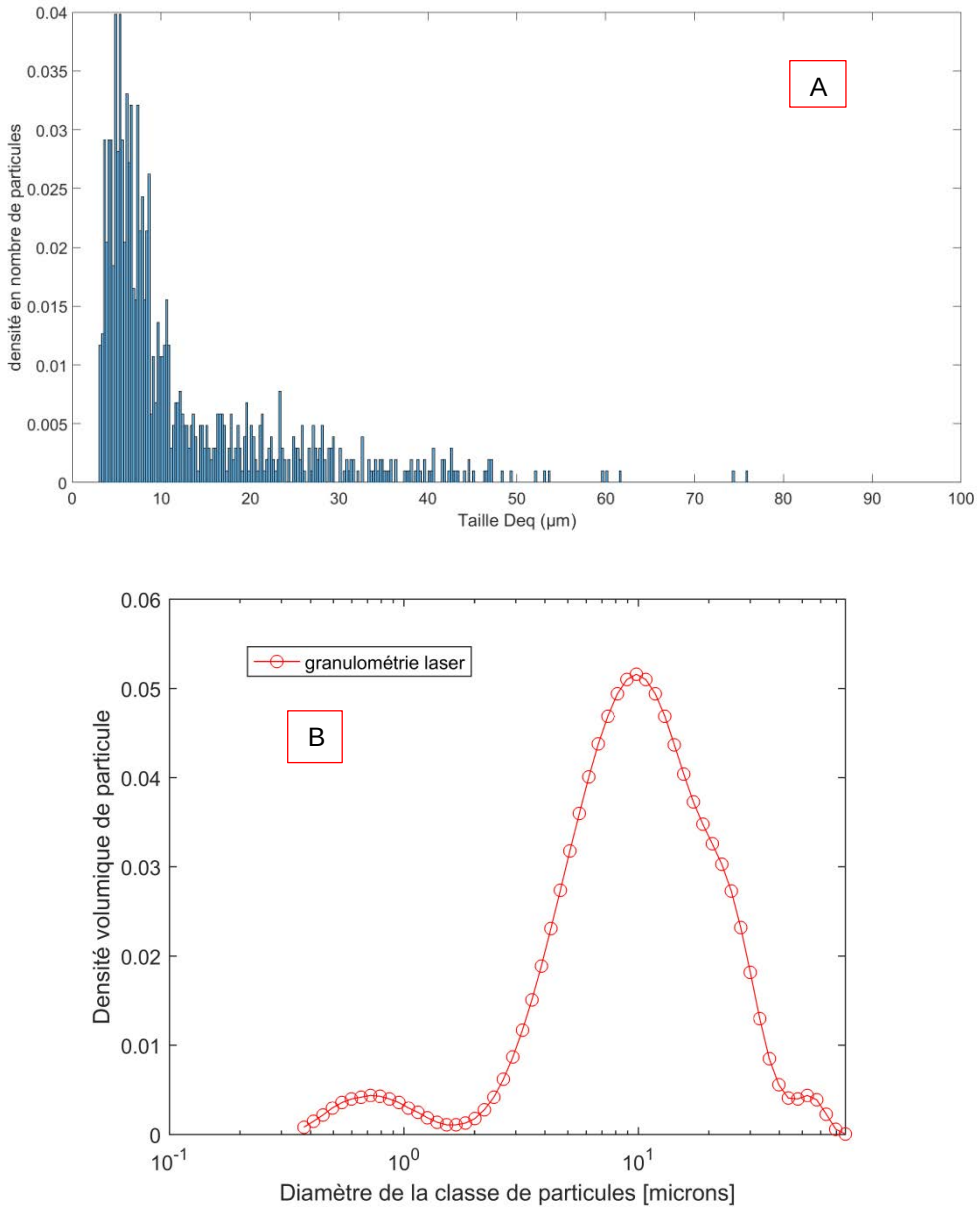


Figure II.4 : Répartition granulométrique de l'échantillon d'UO_2 utilisé pour les mesures cinétiques. A) Granulométrie réalisée par traitement d'image. B) Granulométrie laser sur Coulter.

II.2.3.2. Influence de l'agitation

De la même manière, les conditions hydrodynamiques impactent la vitesse limite de dissolution au travers du nombre de Reynolds, exprimé à la formule II.21. La Figure II.5 représente les vitesses limites de dissolution en fonction de la vitesse d'écoulement autour de grains mesurant 50 microns.

Ce graphe montre que si les vitesses de dissolution apparentes sont trop importantes, une solution est de mettre la cellule d'étude de la dissolution sous débit d'acide nitrique. Le transfert de matière, qui dépend de la vitesse des fluides, est alors amélioré, ce qui limite l'accumulation des espèces à la surface du solide.

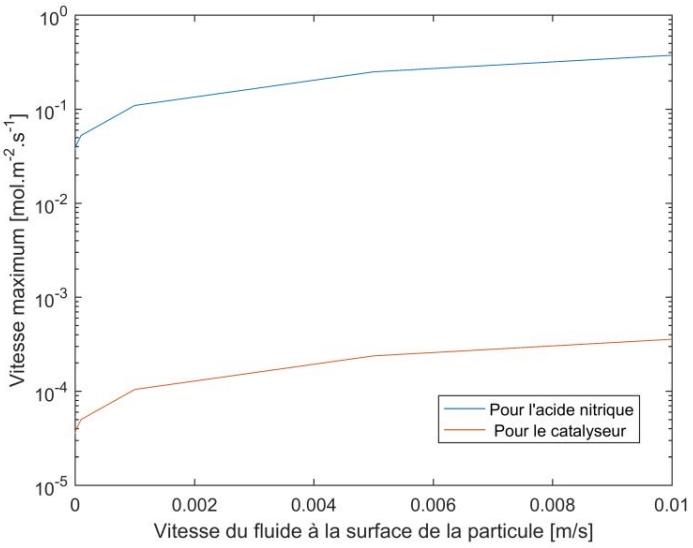


Figure II.5 : Vitesse de dissolution limite en fonction du débit d'acide nitrique au niveau de la particule étudiée. Conditions choisies : diamètre des particules = 50 µm et [HNO_3] = 5 mol·l^{-1}

II.2.4. Absence de gradients thermiques

La cellule de dissolution a un faible volume, ce qui permet d'atteindre rapidement la température souhaitée. Cette dernière reste stable dans la solution au cours du temps, car la température est régulée par un dispositif à effet Peltier.

La quantité de solide est trop faible pour que l'exothermicité de la dissolution ait un impact sur la température globale de la solution. Cependant, il est possible qu'un gradient thermique se crée localement entre le grain de dioxyde d'uranium et le milieu.

À partir d'un bilan d'énergie sur une particule, il est possible de quantifier l'écart maximal de température dans le film par le critère de Prater défini à la relation II.22 , qui est un équivalent thermique de la fraction de résistance externe [VIL−85−01].

T_{surf} et T_{sol} sont respectivement les températures à la surface du grain et dans le mélange réactionnel. $\Delta_r H$ est l'enthalpie de la réaction, sa valeur standard est de -132 kJ·mol^{-1} (Paragraphe I.5) pour la dissolution du dioxyde d'uranium. h est le coefficient de transfert thermique, qui peut se calculer par la relation de Colburn (équation II.23) [VIL−85−01]. Pr est le nombre de Prandtl, qui compare la rapidité des phénomènes hydrodynamiques dans un fluide par rapport à la diffusivité thermique. Nu est le nombre de Nusselt, qui correspond au rapport du transfert thermique total sur le transfert par conduction pure.

$$Prater = \frac{T_{surf} - T_{sol}}{T_{sol}} = \frac{-\Delta_r H \, r_{app}}{h \, T_{sol}} \qquad \text{II.22}$$

$$Nu = \frac{h \, d_p}{\lambda_H} = 0{,}023 \, Re^{0{,}8} \, Pr^{0{,}23} \qquad \text{II.23}$$

$$Pr = \frac{\mu_H \, C_{p\,H}}{\lambda_H} \qquad \text{II.24}$$

Conductivité thermique de l'acide nitrique à 20°C λ_H (W·m^{-1}·K^{-1})	0,26 pour de l'acide à 63%$_{massique}$	[GRE−98−01]
Capacité calorifique de l'acide nitrique $C_{p\ H}$ à 20°C (J·kg^{-1}·°C^{-1})	Varie selon la concentration entre 4,18·10^3 et 2,15·10^3	[GRE−98−01]

Tableau II.2 : Propriétés thermiques de l'acide nitrique

Une estimation de l'écart maximal de température dans le film donne un nombre de Prater égal à 10^{-5}, ce qui est largement inférieur à 0,05. Le gradient de température entre le grain et la solution est donc négligeable.

II.2.5. Conclusion

Le réacteur d'étude cinétique nécessite une bonne maitrise du régime de contrôle de la réaction, en particulier pour l'espèce catalytique Z. L'accumulation des espèces doit être négligeable dans le milieu pour l'ensemble de la dissolution. Cela n'est possible qu'en travaillant avec un rapport solide sur liquide très petit.

De plus, les gradients de concentrations autour du solide doivent être limités. Les facteurs de résistances au transfert de matière vont permettre d'estimer si la vitesse mesurée est bien celle du régime chimique.

Pour répondre à ces exigences, la microscopie optique a été choisie pour mesurer les cinétiques de la réaction. Elle permet en effet de travailler avec de petites particules, ce qui permet d'améliorer les échanges de matière solide liquide. De plus, le rapport solide sur liquide peut être important sans pour autant générer de très gros volumes d'effluent. Cette méthode présente également l'avantage de travailler in situ sans interférer avec le milieu réactionnel.

II.3. Montage expérimental pour l'étude cinétique

II.3.1. Méthode d'analyse

Le suivi de la dissolution par microscopie optique consiste à mesurer l'aire et le périmètre de la particule au cours du temps, pour en déduire une vitesse de dissolution. Marabi a utilisé cette méthode pour suivre la dissolution d'une seule particule [MAR−08−01]. Le but était de comprendre les mécanismes microscopiques de la dissolution avant d'appliquer les lois obtenues à des ensembles plus importants, tels que des poudres ou des pastilles.

Svanbäck a également comparé le suivi microscopique aux analyses chimiques, telles que la spectroscopie UV, plus classiquement utilisée pour étudier la dissolution [SVA−14−01]. Il a montré que les résultats étaient identiques. Marc a utilisé l'ombroscopie, c'est-à-dire le suivi de l'ombre des particules, pour son étude des cinétiques de dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique [MAR−14−01].

II.3.2. Détermination de la vitesse de dissolution

Si la vitesse de dissolution r_{disso} est uniforme, elle peut-être approximée à partir de la différence des aires de la particule aux temps t et $t - \Delta t$ et du périmètre P_t au temps t de la particule, selon la relation II.25 (Figure II.6).

$$A_t = A_{t_0} - r_{disso} \sum_{t=t_0}^{t} P_t \, \Delta t \qquad \text{II.25}$$

Sur des plages de temps où la vitesse est constante, l'équation II.26 permet d'avoir une meilleure approximation de la vitesse de dissolution.

$$A_{t+\Delta t} = A_t - P_t \, \Delta l = A_t - P_t \, r_{disso} \, \Delta t \qquad \text{II.26}$$

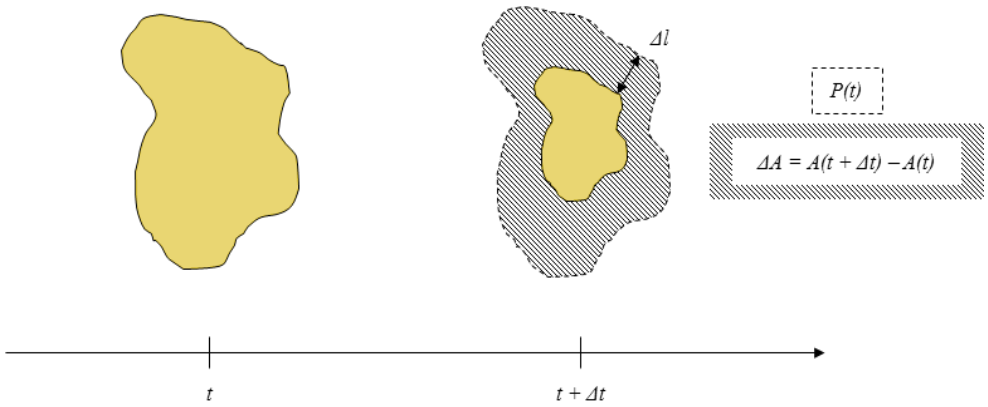


Figure II.6 : Évolution de l'aire et du périmètre d'une particule lors de sa dissolution [MAR−14−01].

II.3.2.1. Traitement des images

Des images des particules au cours de la dissolution ont donc été prises à intervalles de temps réguliers. Elles sont ensuite traitées à l'aide d'un logiciel réalisé sur Scilab qui permet d'en extraire la vitesse à partir de la relation précédente II.25. Le logigramme simplifié du programme est présenté en annexe II.2.

L'acquisition des images doit répondre à certains critères pour permettre l'étude cinétique.

L'histogramme de l'image d'une particule d'UO_2 sur fond clair est représenté Figure II.7. Cet histogramme présente en abscisse les différents niveaux de gris de l'image, et en ordonnée le nombre de pixel correspondant à ce niveau de gris. La moyenne mobile mentionnée Figure II.7 est une moyenne sur 8 niveaux de gris pour lisser l'histogramme.

L'exposition des images doit être bien définie pour obtenir un diagramme des niveaux de gris centré, avec deux pics distincts pour les pixels correspondants à la particule et ceux du fond de l'image.

Les images sont ensuite binarisées, c'est-à-dire qu'une partie des pixels est affectée à la valeur 1, c'est le cas des pixels appartenant au grain. L'autre partie prend la valeur 0 et correspond au fond de l'image. Cette binarisation a une grande influence sur le traitement des images car les pixels considérés comme ceux de la particule vont dépendre du seuil de binarisation.

Plusieurs méthodes existent pour le seuillage. Dans notre cas, le seuil est choisi comme le minimum entre les deux pics de niveau de gris. En effet, cette méthode est facilement programmable et est suffisante pour binariser nos images.

La surface et le périmètre des grains sont ensuite déterminés à partir des images binarisées grâce à la fonction *regionprops* disponible dans les bibliothèques Scilab.

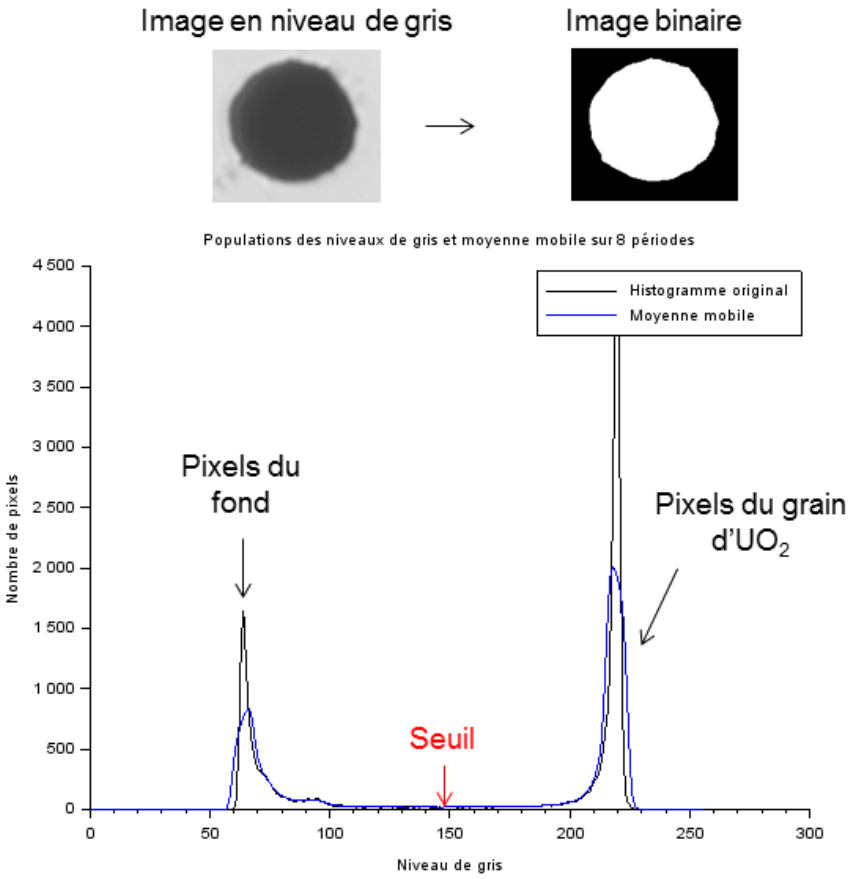


Figure II.7 : Histogramme lissé du nombre de pixels par niveau de gris

II.3.3. Description du matériel

Le montage expérimental est présenté Figure II.8. Il est composé des éléments suivants :

- une platine de chauffage à effet Peltier fournie par la société Anacrismat. Cette platine maintient la cellule de dissolution à une température précise par effet thermoélectrique.
- Un pousse-seringue pour mettre la cellule sous débit d'acide nitrique. Ce dispositif permet un mouvement du fluide pour éviter les gradients de concentrations entre la surface du grain et le milieu. Cependant, le débit doit être choisi de manière à ce que la particule reste immobile lors de l'acquisition, ce qui le limite à 1 $ml \cdot min^{-1}$ dans notre cas.
- Un microscope optique inversé Aziovert Z1.
- Une cellule de dissolution équipée d'un fond en quartz.

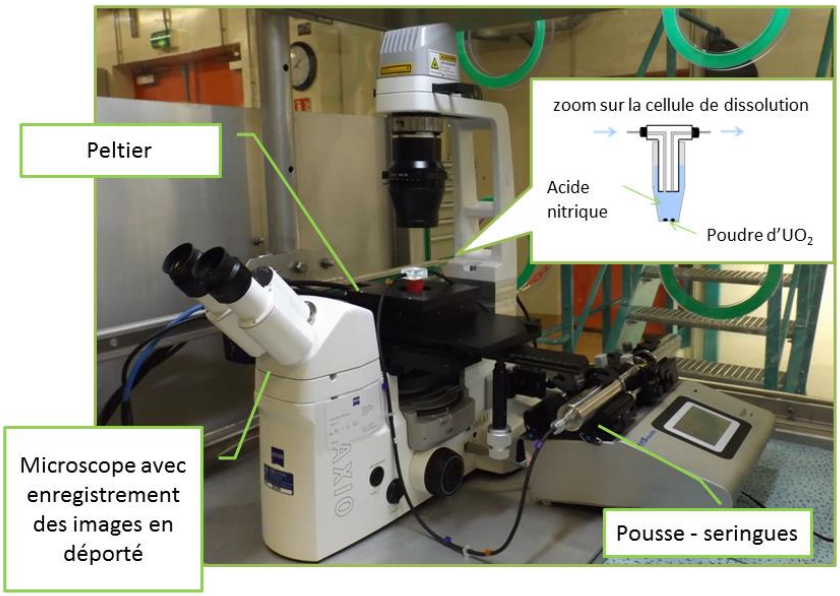


Figure II.8 : Montage expérimental pour les mesures de vitesses de dissolution.

II.3.3.1. Le microscope

Le microscope est utilisé en mode transmission car les contours des particules sont plus nets de cette manière. La lumière traverse l'échantillon et la caméra du microscope enregistre les images de l'ombre des particules étudiées. L'observation est ici réalisée en dessous de l'échantillon car la dissolution produit des gaz qui peuvent gêner l'observation.

Comme c'est l'ombre de l'échantillon qui est observée, les résultats peuvent être fortement impactés par des changements de luminosité en cours d'acquisition. Lors des expériences, la luminosité doit rester constante. La lumière du microscope est donc à son maximum. De plus, le logiciel d'acquisition est configuré pour régler automatiquement l'exposition des images, de façon à éviter de trop fortes variations des niveaux de gris en cas de changement de luminosité.

Les objectifs associés au microscope sont des objectifs avec une longue distance focale pour pouvoir observer les particules à travers le quartz de la cellule de dissolution. Certaines observations sont réalisées avec des objectifs de grossissement X 40 ou X 5, mais la plupart des mesures cinétiques sont réalisées avec un objectif X 20. La calibration du système avec une mire pour cet objectif donne une précision de 2 nm par pixels. Lors de l'étude cinétique, les grains d'UO_2 ne sont pas considérés s'ils apparaissent avec moins de 8 pixels de diamètre, valeur qui est préconisée par Svanbäck [SVA−14−01].

II.3.3.2. La cellule de dissolution

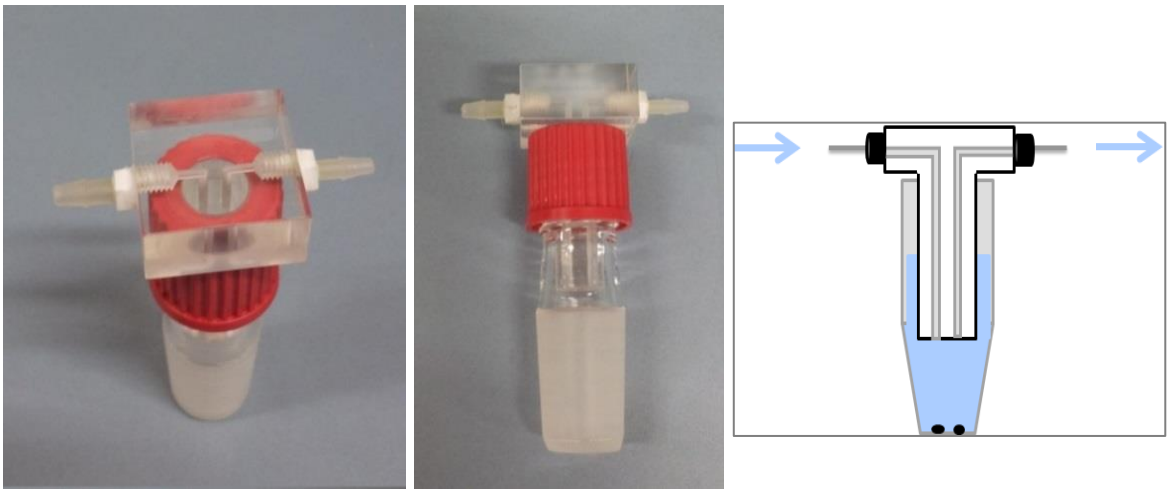


Figure II.9 : Cellule de dissolution pour l'étude cinétique.

La cellule de dissolution a un volume utile faible, de 5 ml, ce qui permet d'assurer que l'ensemble du liquide est rapidement à la température souhaitée. Le fond de la cellule est en quartz pour permettre l'observation des particules sans déformation. Le bouchon a été élaboré de manière à permettre l'entrée et la sortie de l'acide nitrique tout en évitant des changements de luminosité dus au ménisque dans la cellule. Les plans du bouchon de la cellule sont présentés en annexe II.4.

II.3.3.3. Vitesse du fluide au fond de la cellule de dissolution

La vitesse au fond de la cellule de dissolution a été simulée à l'aide du logiciel COMSOL Multiphysic©, elle est de 10^{-9} m·s^{-1} pour un débit d'entrée imposé par les pousses seringues de 1 ml·min^{-1}. Il n'est pas possible de travailler à un débit plus important, car les grains de dioxyde d'uranium se mettent ensuite en mouvement, ce qui complique leur suivi par microscopie optique. Cependant, cette modélisation ne prend pas en compte les échanges thermiques entre le haut et le bas de cellule. Ceux-ci ont une influence sur la convection dans la cellule. La vitesse au fond de la cellule de dissolution est donc certainement plus rapide que la valeur estimée.

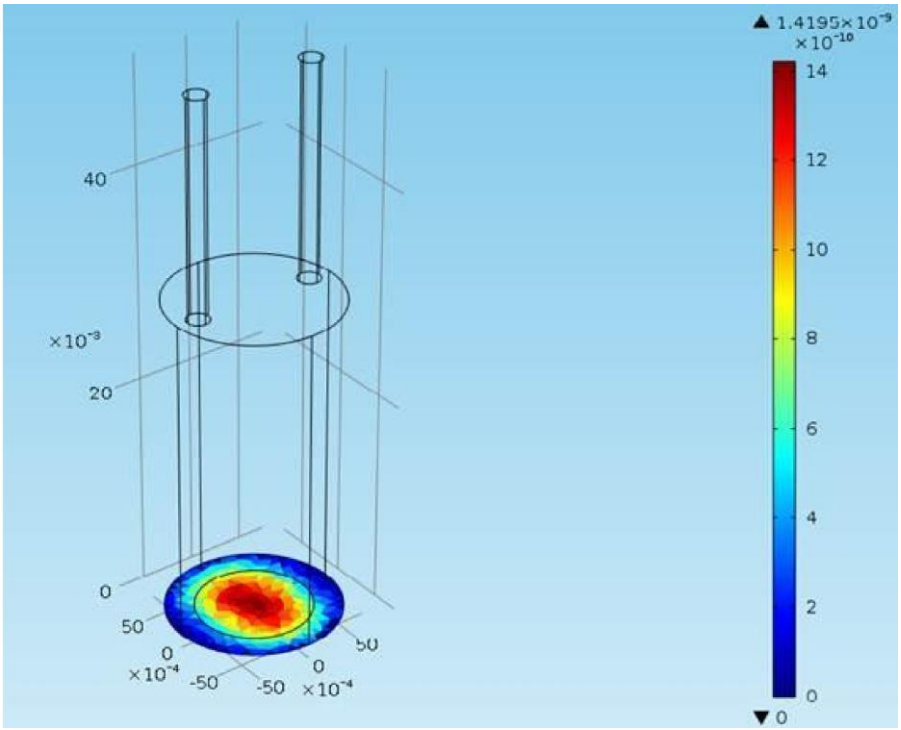


Figure II.10 : Vitesse du fluide au fond de la cellule de dissolution pour un débit d'entrée de 1 ml·min^{-1}.

II.3.3.4. Réactifs

De la poudre de dioxyde d'uranium appauvri et non irradiée est utilisée pour les dissolutions. Plusieurs caractérisations ont été réalisées sur la poudre avant de réaliser l'étude cinétique. Elles sont présentées en annexe II.3.

Le but est d'utiliser le moins de matière possible pour éviter toute accumulation du catalyseur. Seuls quelques grains d'UO_2, soit environ 0,1 mg, sont donc placés dans la cellule pour réaliser les études cinétiques. Le rapport solide sur liquide est alors inférieur à 0,005%. Le diamètre des grains est toujours inférieur à 50 microns. D'après les calculs du paragraphe II.2.2, il n'y a donc pas d'accumulation du catalyseur dans le milieu.

II.4. Profil des courbes de dissolution

La courbe Figure II.11 représente l'évolution de l'aire d'une particule d'UO_2 à faible température. La vitesse, qui est la dérivée de cette courbe, est quasiment constante sur l'ensemble de la dissolution.

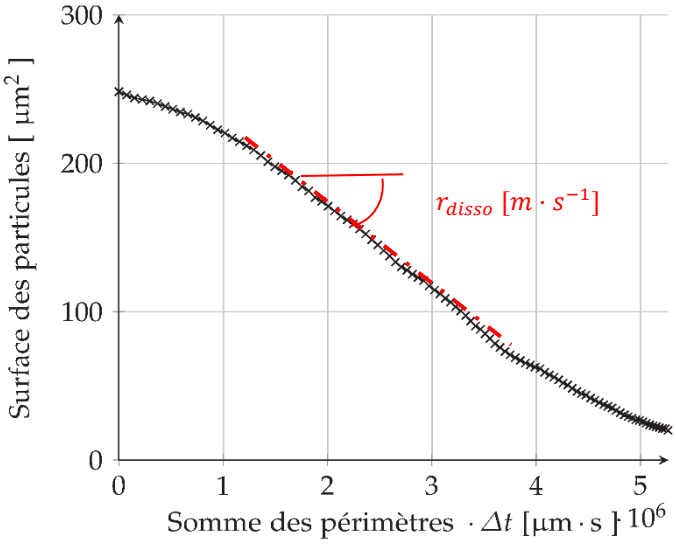


Figure II.11 : Suivi de l'aire et du périmètre lors de la dissolution d'une particule d'UO_2. Conditions expérimentales : T = 30,3°C, $[HNO_3]$ = 5,3 mol.l^{-1} sans agitation.

Cependant, pour la plupart des résultats, réalisés à des températures au-delà de 50°C, le profil typique des courbes de dissolution est celui de la Figure II.12.

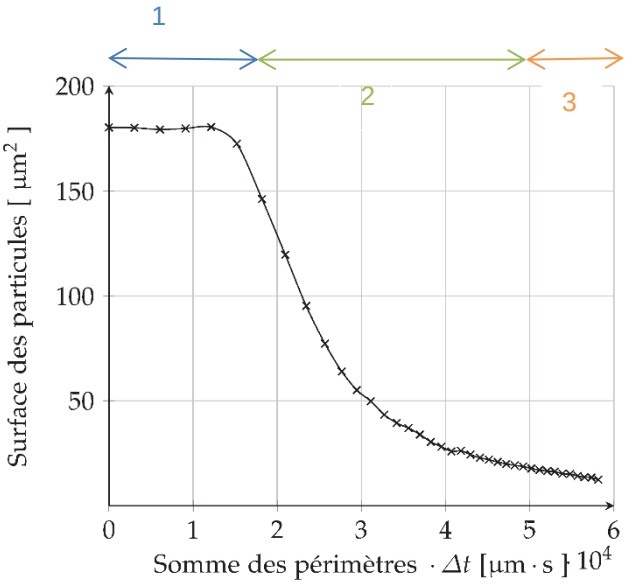


Figure II.12 : Suivi de l'aire et du périmètre lors de la dissolution d'une particule d'UO_2. Conditions expérimentales : T = 64,8°C, $[HNO_3]$ = 5,3 mol.l^{-1} sans agitation.

Trois périodes distinctes sont observées :

1. une première période de latence avant démarrage de la dissolution,
2. une deuxième période au cours de laquelle une forte accélération de la vitesse est observée,
3. une période de traine pendant laquelle la vitesse ralentie.

La sigmoïde obtenue (Figure II.12) est un profil classique pour une réaction autocatalytique. La vitesse n'est donc pas constante, ce qui veut dire que, malgré les précautions prises pour éviter l'accumulation du catalyseur, la dissolution semble donc tout de même impactée par celui-ci.

II.4.1. Quelles vitesses mesurer pour l'étude cinétique ?

II.4.1.1. Conversion de la vitesse de dissolution

La vitesse de dissolution est mesurée de manière approximative par la relation II.27.

$$r_{disso}\,[\mathrm{m}\cdot\mathrm{s}^{-1}] = \frac{A_{t+\Delta t} - A_t}{P_t \Delta t} \qquad \text{II.27}$$

La vitesse peut alors être convertie en mol·m^{-2}·s^{-1} à partir de l'expression II.28. $S_{géo}$ est la surface géométrique de la particule et $S_{réac}$ la surface réactionnelle.

$$r_{disso}[mol\cdot m^{-2}\cdot s^{-1}]S_{réac} = r_{disso}[m\cdot s^{-1}]\,S_{géo}\,\frac{\rho_{UO_2}}{M_{UO_2}} \qquad \text{II.28}$$

A l'heure actuelle, le rapport entre surface réactionnelle et surface géométrique n'a pas encore été établi. Les deux surfaces seront considérées égales dans le cas de cette étude pour des poudres de dioxyde d'uranium. Cependant, l'hypothèse n'est certainement pas valable pour des ensemble plus complexes, comme des pastilles par exemple.

II.4.1.2. Profil des vitesses

La vitesse est représentée Figure II.13 pour le suivi de la dissolution d'un grain dans la cellule de dissolution à 64,8°C. Les trois périodes à la Figure II.12 sont également reportés sur cette figure.

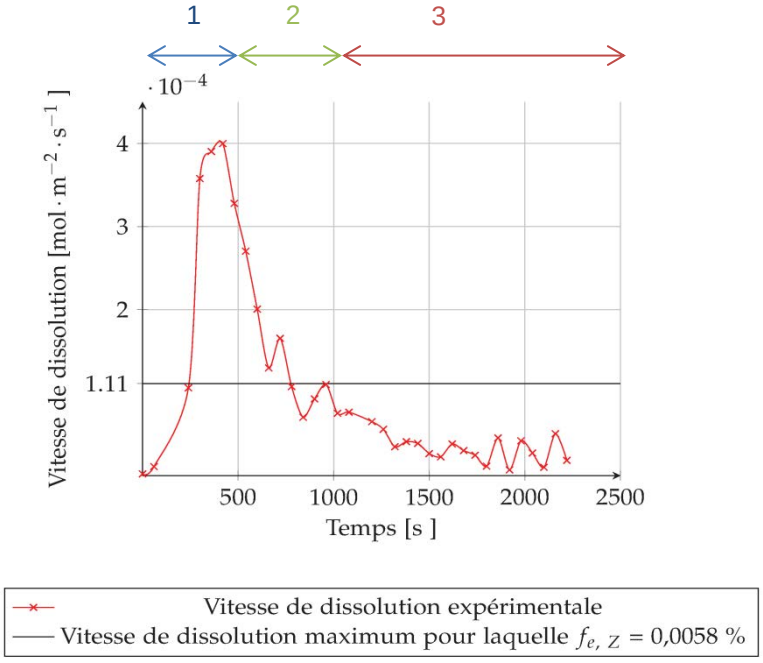


Figure II.13 : Vitesse de dissolution d'une particule d'UO_2 en fonction du temps. Conditions expérimentales : T = 64,8°C, [HNO_3] = 5,3 mol.l^{-1} sans agitation.

Il n'y a pas d'accumulation du catalyseur **dans le milieu** pour cette expérience car le rapport solide - liquide est bien inférieur à la limite calculée au paragraphe II.2.1.2.

Pour ce qui est de l'accumulation dans **la couche limite**, la vitesse limite, au-dessus de laquelle l'accumulation du catalyseur dans la couche limite ne peut plus être négligée, a été calculée à partir de l'équation II.19 du paragraphe II.2.2.3. Elle conduit à une valeur très faible de la fraction de résistance externe $f_{e,Z}$.

$$\frac{\mu_Z r_{app\ lim}}{k_{d,Z}\ C_0} = f_{e,Z} = 0{,}000058 \qquad \text{II.29}$$

$$r_{app\ lim} = \frac{f_{e,Z}\ k_{d,Z}\ C_0}{\mu_Z} = 1{,}11 \cdot 10^{-4}\ mol \cdot m^2 \cdot s^{-1} \qquad \text{II.30}$$

Avec ce raisonnement, la troisième période correspond donc à une vitesse de dissolution en régime chimique. Les vitesses plus importantes observées lors de la deuxième période seraient dues à l'accumulation de catalyseur autour des particules, et résultent alors d'un couplage entre transport externe et réaction chimique.

Les vitesses seront donc mesurées, lorsque cela est possible, sur la partie des profils où la vitesse est inférieure à la vitesse limite permettant de supposer une absence d'influence des phénomènes de transport externe. Ces résultats donneront une première approximation pour l'étude cinétique. Néanmoins l'accumulation du catalyseur autour des particules ne peut pas être considérée comme un phénomène inexistant, bien qu'il soit limité au maximum pour l'étude cinétique. Seule une modélisation complete avec un couplage réaction – transport de matière permettrait de quantifier correctement l'accumulation.

II.4.2. Temps de latence

Un temps de latence est observé pour de nombreuses conditions expérimentales. Ce temps est inversement proportionnel à la vitesse de dissolution mesurée sur la deuxième période comme le montre la Figure II.14. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer l'existence de cette période d'induction avant le démarrage de la dissolution. Elles sont exposées dans les paragraphes suivants.

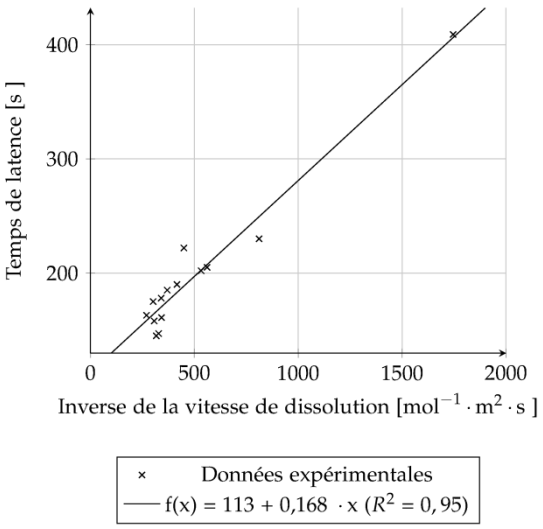


Figure II.14 : Temps de latence en fonction de l'inverse de la vitesse pour plusieurs dissolutions.

II.4.2.1. Hypothèse 1 : une couche réfractaire à la dissolution autour de l'UO_2

Le temps de latence pourrait s'expliquer par la présence d'une couche d'oxydation autour de la particule, dont la vitesse de dissolution est plus faible que celle du dioxyde d'uranium.

Les grains d'UO_2 sont stockés dans l'eau pour limiter les risques de contamination lors de leur manipulation sous hotte. La poudre est en effet très pulvérulente. L'eau aurait pu oxyder la particule en surface. Les résultats de la diffraction des rayons X (DRX) sur ces grains montrent en effet une légère sur-stœchiométrie de l'oxygène pour les échantillons ayant séjourné dans l'eau (annexe II.2).

Cependant, le temps de latence n'existe presque pas à basse température. Dans le cas d'une couche d'oxyde autour de la particule, ce temps devrait au contraire être beaucoup plus important.

La DRX n'est pas une technique analytique de surface, d'autres techniques seraient nécessaires pour pouvoir mieux comprendre si une couche d'oxyde est formée à la surface du solide.

II.4.2.2. Hypothèse 2 : atteinte des limites de la microscopie

Deux hypothèses pourraient correspondre à une limite imposée par l'utilisation de la microscopie comme méthode analytique :

1. la réaction est sélective et a d'abord lieu au sein des pores ou des germes en surface, la disparition de la particule ne serait alors visible au microscope que lorsque les pores ou les germes ont atteint une certaine taille.
2. La particule se disloque avant de se dissoudre, et les grains créés sont trop petits pour être observables au microscope.

Les images de la poudre d'UO_2 réalisées par microscopie électronique à balayage (Figure II.15) montrent que les particules sont en fait des agglomérats de grains plus petits encore. Ces grains font approximativement 100 nm. La porosité des particules pourrait donc être importante et aller dans le sens de ces hypothèses.

Cependant, le temps de latence apparait également lorsque le suivi de la dissolution est réalisé par dosage du nitrate d'uranyle en solution par spectrométrie d'émission atomique (Annexe I.5), ce qui ne va pas dans le sens d'un phénomène qui ne serait pas observable au microscope.

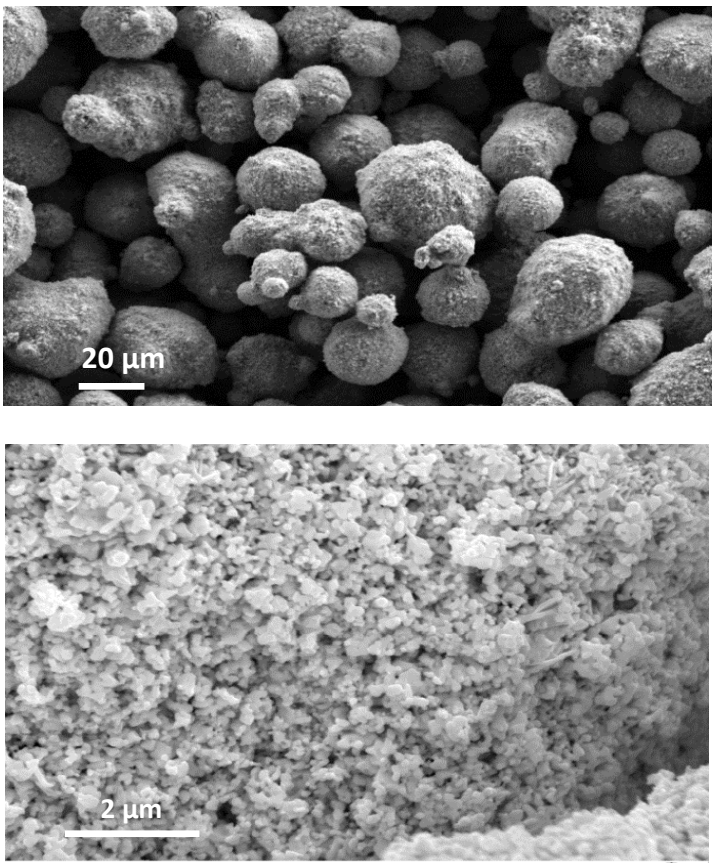


Figure II.15 : Images au microscope électronique à balayage de la poudre d'UO_2, réalisées par le Laboratoire de Mesure et Analyse Chimique du CEA Marcoule.

II.4.2.3. Hypothèse 3 : un temps d'accumulation du catalyseur

Le catalyseur s'accumule autour du solide. Le paragraphe II.4 montre que la vitesse mesurée au cours de la deuxième période est légèrement catalysée. Le temps de latence pourrait alors être le temps nécessaire pour accumuler le catalyseur autour du solide et accélérer la réaction.

Ce temps d'accumulation du catalyseur dans la couche limite peut être calculé théoriquement à partir d'un bilan matière. En considérant la concentration du catalyseur dans le milieu comme négligeable, l'accumulation du catalyseur s'exprime par la relation II.31. $S_{géo}$ est la surface sur laquelle s'effectue le transfert de matière par diffusion. $S_{réac}$ est la surface réactionnelle. L est la distance caractéristique sur laquelle l'accumulation du catalyseur est considérée. Par exemple, pour l'accumulation dans la couche limite, $L = \delta$. Pour l'accumulation dans une faille du solide L vaut la longueur de la faille.

Accumulation = réaction - transfert

$$S_{réac} \cdot L \frac{d[Z]_S}{dt} = r_{disso} \cdot S_{réac} - k_D [Z]_S \cdot S_{géo} \qquad \text{II.31}$$

Le coefficient de transfert de matière k_D peut être défini comme la diffusivité du catalyseur sur la distance à parcourir L.

$$k_D \sim \frac{D_Z}{L} \qquad \text{II.32}$$

La vitesse de dissolution peut être remplacée par son expression. En considérant que l'ordre par rapport au catalyseur est 1, cela donne :

$$\frac{d[Z]_S}{dt} = \frac{k_{nc}[H]_S{}^{n_1} + k_c[H]_S{}^{n_2}[Z]_S}{L} - \frac{D_Z}{L^2}\frac{S_{géo}}{S_{réac}}[Z]_S \qquad \text{II.33}$$

Le temps caractéristique pour l'accumulation du catalyseur s'exprime alors par II.35. τ est le temps caractéristique du phénomène. Au bout de 5 τ, le catalyseur devrait être à sa concentration maximum.

$$\frac{d[Z]_S}{dt} - \frac{[Z]_S}{\boldsymbol{\tau}} = \frac{k_{nc}[H]_S{}^{n_1}}{L} \qquad \text{II.34}$$

$$\frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{\tau}} = \frac{k_c[H]_S{}^{n_2}}{L} - \frac{D_Z}{L^2}\frac{S_{géo}}{S_{réac}} \qquad \text{II.35}$$

$$\boldsymbol{\tau} = \frac{L^2 S_{réac}}{k_c[H]_S{}^{n_2} L\, S_{réac} - D_Z S_{géo}} \qquad \text{II.36}$$

Le rapport de la surface diffusionnelle sur la surface réactionnelle est appelé λ. Il est difficile à définir car la surface sur laquelle se fait la dissolution est inconnue. Il va cependant dépendre de la rugosité et de la porosité des particules.

$$\lambda = \frac{S_{géo}}{S_{réac}} \qquad \text{II.37}$$

Accumulation dans la couche limite :

En l'absence d'agitation, la taille de la couche limite est approximée au diamètre de la particule $2\,r_p$. Les surfaces réactionnelles et géométriques sont considérées égales car leur rapport est inconnu. Cette hypothèse permet néanmoins de maximizer le temps caractéristique, qui est alors exprimé par II.38.

$$\tau = \frac{4\,r_p{}^2}{k_c[H]^{n_2}\,2\,r_p - D_Z} \sim \frac{4\,(10^{-4})^2}{10^{-14}\cdot 5000^3\,\cdot 2\cdot 10^{-4} - 10^{-9}} = 0{,}08\,s \qquad \text{II.38}$$

Le catalyseur est alors à son maximum au bout de 5 temps caractéristiques τ, c'est-à-dire environ 1 s. Cela n'explique pas les temps de latence observés expérimentalement, qui sont cent fois plus importants (Figure II.14).

Accumulation dans la porosité du solide :

Dans le cas où l'accumulation se fait dans les failles du solide, alors $S_{géo} < S_{réac}$. Si une faille cylindrique de largeur l_f et de profondeur p_f est considérée, λ peut être défini par l'équation II.39.

$$S_{réac} = \pi l_f\, p_f + \frac{\pi l_f^2}{4}$$

$$S_{géo} = \frac{\pi l_f^2}{4} \qquad \text{II.39}$$

$$\lambda = \frac{l_f}{4p_f + l_f}$$

La longueur caractéristique L est ici la profondeur de la faille p_f. Pour être limitant, la profondeur de la faille est prise égale à la moitié de la taille de la particule, soit 15 µm. Sa largueur est choisie égale à 300 nm au vue des clichés de microscopie à balayage électronique. Ce qui donne pour le temps caractéristique l'expression II.40.

$$\lambda = \frac{0{,}3}{4 \cdot 15 + 0{,}3} \sim 5 \cdot 10^{-3}$$

$$\tau = \frac{p_f^2}{k_c[H]^{n_2} p_f - D_Z \lambda} \sim \frac{(15 \cdot 10^{-6})^2}{10^{-14} \cdot 5000^3 \cdot 15 \cdot 10^{-6} - 10^{-9} \cdot 5 \cdot 10^{-3}} = 0{,}01\ s \qquad \text{II.40}$$

II.4.3. Conclusion sur l'origine du temps de latence

Les trois différentes hypothèses évoquées ci-dessus ne permettent pas d'expliquer entièrement les temps de latence mesurés. Pour mieux comprendre l'origine de ce temps, un suivi de la surface au cours de la dissolution par microscope électronique à balayage (MEB) ou microscope à forme atomique (AFM) serait nécessaire.

Une dernière hypothèse pourrait être que le catalyseur est issu d'une réaction volumique, et que c'est le temps que cette réaction se fasse qui correspond au temps de latence (paragraphe II.6.4).

Dans tout les cas, les vitesses de dissolution ne seront donc pas mesurées sur cette période, qui soulève encore trop de questions.

II.5. Comment étudier la réaction catalysée ?

Le réacteur a donc été défini pour pouvoir réaliser au mieux l'étude cinétique. Les paramètres pour la réaction non catalysée devraient alors être accessibles. Cependant, la question de l'étude des paramètres pour la réaction catalysée se pose toujours. En effet de nombreuses difficultés sont soulevées car la concentration en catalyseur est difficilement accessible. D'une part, l'espèce catalytique n'est pas formellement identifiée, d'autre part, l'analyse de cette dernière nécessite une technique in situ pour ne pas modifier les équilibres en milieu nitrique.

II.5.1. Solutions *chargées* en catalyseur

Le chapitre précédent (paragraphe I.6) détaille différentes techniques déjà envisagées dans la littérature. La première est d'ajouter une solution de nitrate d'uranyle au mélange réactionnel. Cependant, cette technique augmente également la concentration en nitrate en solution et fausse alors les cinétiques. Une autre solution mise en œuvre par Ikeda and coll. [IKE−95−01] consiste à ajouter des sels de nitrites en solution, leur hypothèse étant que HNO_2 est le catalyseur. Cependant, même si les nitrites accélèrent effectivement la réaction, il n'est pas prouvé que le catalyseur soit le même que celui produit par la réaction de dissolution. De plus les équilibres risquent d'être déplacés en solution suite à l'introduction d'une nouvelle espèce.

Marc [MAR−14−01] propose une solution qui rend compte des vraies conditions de la dissolution. Des solutions dans lesquelles UO_2 est prédissous sont préparées (étape 1 de la Figure II.16). Ces solutions sont alors définies comme **chargées** en produits de la réaction et en catalyseur. De plus, la concentration en acide nitrique a également été impactée lors de cette dissolution. Elles peuvent être décrites par le paramètre X défini au chapitre précédent.

$$X = 1 - \frac{\mu_H}{\mu_Z}\frac{[Z]}{C_0} = 1 - \mu_H \frac{m_{sol\ dis}}{V_H C_0 M_{sol}} \qquad \text{II.41}$$

La solution chargée est ensuite transférée dans la cellule de dissolution. Une très faible quantité de grains d'UO_2 est ajoutée, de façon à ce que leur impact sur le milieu puisse être considéré comme

négligeable. La cinétique de dissolution est alors mesurée sous le microscope (étape 2 de la Figure II.16).

Cette méthode permet ainsi de mesurer les cinétiques de dissolution dans des conditions où la réaction est catalysée, sans avoir à subir les phénomènes transitoires liés à l'apparition et l'accumulation du catalyseur.

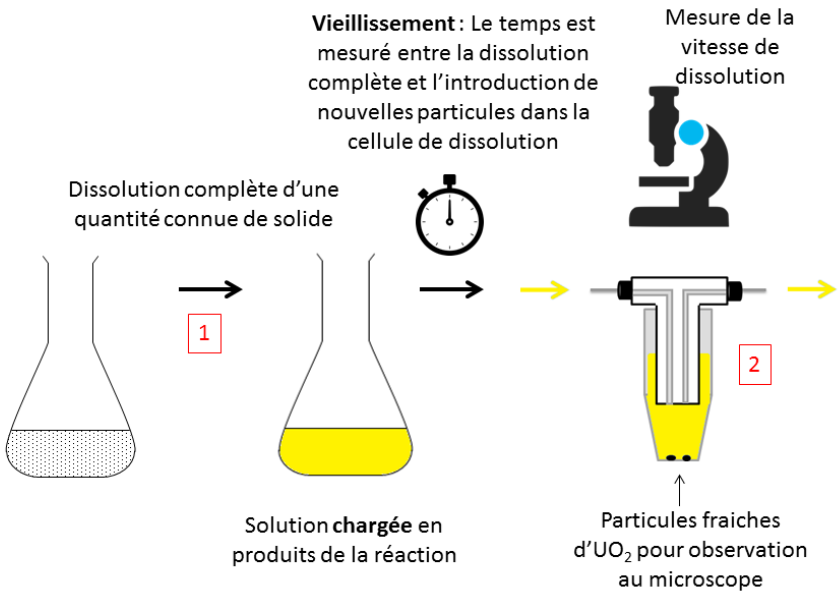


Figure II.16 : Étude de la réaction catalysée à l'aide de solutions chargées en produits de la réaction.

II.5.2. Le cuivre pour produire l'espèce catalytique ?

Delwaulle montre que le cuivre est un bon simulant de l'uranium [DEL−11−01]. En effet l'équation bilan de la réaction de sa dissolution en milieu nitrique est similaire (équation II.42), la réaction est également autocatalytique et produit à la fois des NO_X et de l'acide nitreux.

$$Cu + {}^{8}/_{3}\ HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + {}^{2}/_{3}\ NO + {}^{4}/_{3}\ H_2O \qquad \text{II.42}$$

De plus, les vitesses de réaction ont été mesurées pour des solutions chargées en cuivre ou UO_2. La Figure II.17 présente les résultats et montre que, dans les mêmes conditions expérimentales, les vitesses sont identiques.

Cette observation est particulièrement intéressante car elle montre que l'espèce catalytique est liée à HNO_3 et non à des espèces liées au dioxyde d'uranium. De plus cela signifie qu'en dissolvant du cuivre le même mécanisme catalytique est observé. Certaines des expériences ci-dessous seront donc chargées en produits de la réaction par dissolution du cuivre plutôt que de l'UO_2. Cela permet d'économiser de la matière nucléaire, de limiter les déchets et de multiplier les expériences. Cependant, pour s'assurer de la représentativité de nos résultats, il est important de souligner que les cinétiques de dissolution sont mesurées sur des grains d'UO_2 (étape 2 de la Figure II.16).

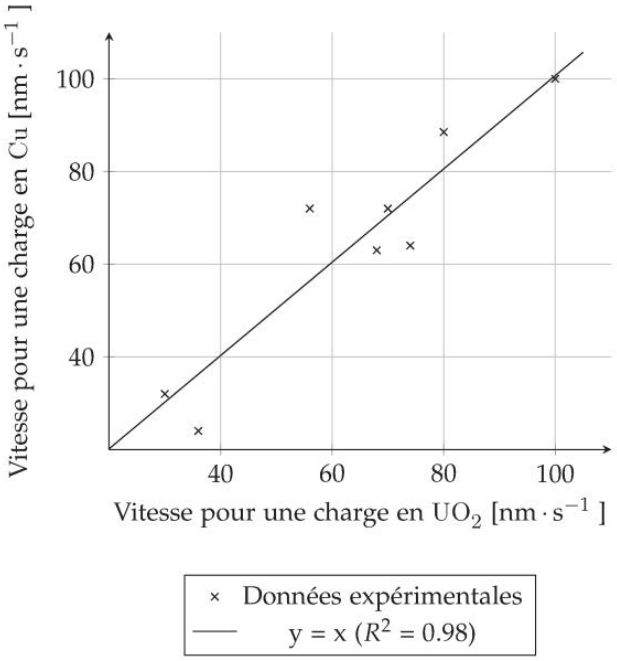


Figure II.17 : Comparaison des vitesses de dissolution pour des solutions chargées en cuivre ou en dioxyde d'uranium pour les mêmes conditions expérimentales.

II.5.3. Conclusion pour le réacteur d'étude cinétique

Le réacteur d'étude cinétique doit permettre de limiter au maximum l'accumulation du catalyseur dans le milieu et dans la couche limite autour du solide.

Pour éviter l'accumulation du catalyseur **dans le milieu**, la masse de solide doit être minime par rapport au volume d'acide.

La fraction de résistance externe, définie pour une réaction autocatalytique, a permis de déterminer une vitesse maximum au-dessus de laquelle l'accumulation du catalyseur **dans la couche limite** a un impact sur les vitesses de la réaction. Deux solutions permettent d'améliorer la diffusion des espèces dans la couche limite et donc de limiter leur accumulation. La première est de travailler avec de petites particules, la deuxième est d'avoir une vitesse importante à la surface des grains.

La microscopie optique a donc été choisie pour réaliser l'étude cinétique car elle permet de suivre les cinétiques pour de très petites quantités de solide. De plus, elle permet un suivi in situ et très précis de la disparition du solide.

Pour étudier la réaction catalysée, des quantités connues de cuivre et d'uranium sont prédissoutes en solution. Ces solutions sont alors définies comme **chargées** en catalyseur, et l'hypothèse est faite que la concentration en catalyseur dépend uniquement de la concentration en acide et de la masse de solide prédissous.

Malgré les précautions prises pour l'étude cinétique, pour certaines conditions expérimentales, les vitesses de dissolution mesurées dépassent la limite donnée par la fraction de résistance externe (Figure II.11). Il y a donc parfois toujours accumulation du catalyseur dans la couche limite des particules.

Pour éviter cette accumulation dans la couche limite, une solution serait de travailler avec un réacteur beaucoup plus agité. Cela n'est cependant pas possible car dans ce cas, la microscopie ne permettrait plus de suivre les particules lorsqu'elles se déplacent.

Ces profils sont néanmoins intéressants car ils permettent d'étudier plus en détail l'influence de la couche limite sur la dissolution, qui, dans le cas d'une réaction autocatalytique, a un impact positif sur les cinétiques et pourrait être exploitée pour optimiser les réacteurs.

Pour l'étude cinétique présentée dans le paragraphe suivant, les vitesses de dissolutions retenues sont celles situées sous les limites calculées à partir des fractions de résistance externe.

II.6. Étude cinétique

L'étude cinétique peut donc maintenant être réalisée en discriminant les paramètres pour la réaction catalysée et non catalysée. La cinétique chimique est ici étudiée, et l'influence de la température et de la concentration des réactifs sur les vitesses de dissolution doit être quantifiée. Pour cela les paramètres recherchés sont les énergies d'activation et les ordres relatifs aux différents réactifs.

II.6.1. Énergies d'activation

Les énergies d'activation sont constantes sur une certaine plage de température, elles sont ici déterminées à partir de la loi d'Arrhenius en faisant varier les températures de la solution de dissolution.

II.6.1.1. Énergie d'activation de la réaction non catalysée

La réaction non catalysée est étudiée dans le réacteur d'étude cinétique. Les pousse-seringues ne sont pas utilisés pour ces expériences, car les vitesses obtenues restent en fin de dissolution sous les limites permettant de garantir le régime chimique. Les vitesses obtenues sont répertoriées en annexe II.6. Le diagramme d'Arrhenius a été tracé Figure II.18.

Pour la réaction non catalysée, l'énergie d'activation mesurée est de 63 ± 4 kJ·mol^{-1}.

Les résultats de Marc, réalisés dans les mêmes conditions et avec la même technique d'analyse sont également représentés sur cette figure [MAR−14−01]. Les vitesses de Marc sont légèrement plus lentes. Une explication à cela est que ces mesures sont réalisées à 4,93 mol·l^{-1} et donc à une acidité un peu plus basse que celle de cette étude, qui est de 5,3 mol·l^{-1}.

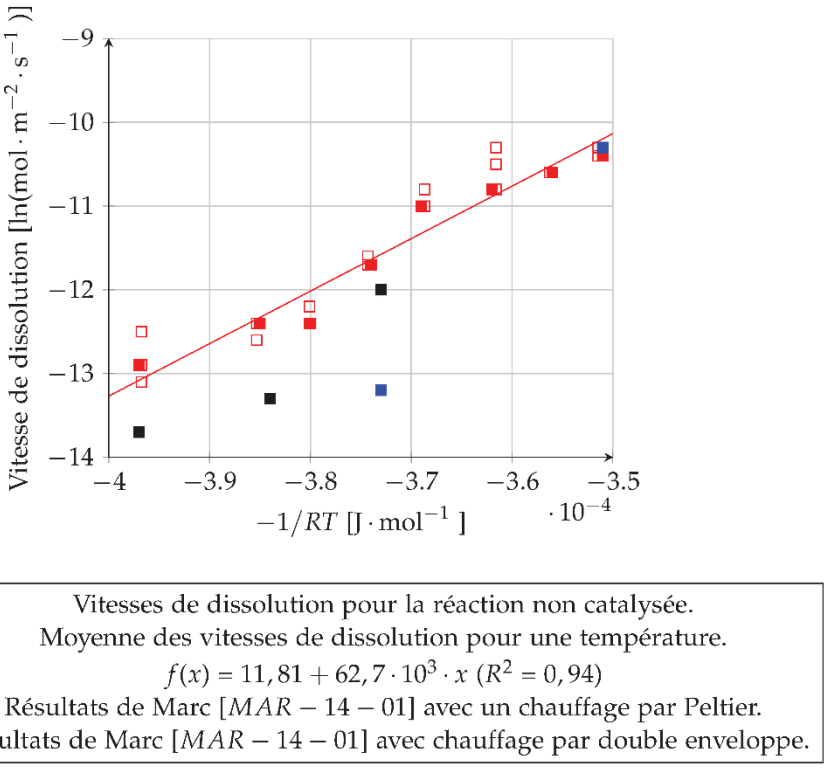


Figure II.18 : Énergie d'activation pour la réaction non catalysée à 5,3 mol·l^{-1}.

Dans ces conditions expérimentales, la valeur moyenne mesurée par Marc pour l'ordre par rapport à l'acide nitrique n_1 est de 3,5. En considérant ce résultat, le facteur de fréquence pour la réaction non catalysée peut être calculé par la relation II.43. Ce qui donne $A_{nc} = 1,2 \cdot 10^{-8} \pm 0,15 \cdot 10^{-8}\ mol^{1-n_1} \cdot m^{3n_1-2} \cdot s^{-1}$.

$$ln\, A_{nc} = ln\, r_{disso} + \frac{E_{a,nc}}{R_{gp}T} - n_1 ln([H]) \qquad \text{II.43}$$

Pour la réaction non catalysée, et en considérant que l'ordre par rapport à l'acide nitrique pour la réaction non catalysée est de 3,5. Marc obtient des constantes cinétiques du même ordre de grandeur.

Température (°C)	30	40	50	50	70
k_{nc} [MAR−14−01] $mol^{1-n_1} \cdot m^{3n_1-2} \cdot s^{-1}$	1,40·10^{-19}	2,03 10^{-19}	7,34 10^{-19}	2,12 10^{-19}	3,97 10^{-18}
k_{nc} $mol^{1-n_1} \cdot m^{3n_1-2} \cdot s^{-1}$	1,84·10^{-19}	4,08·10^{-19}	8,60·10^{-19}	8,60·10^{-19}	3,36·10^{-19}

Tableau II.3 : Constantes cinétiques de la réaction non catalysée pour différentes températures.

II.6.1.2. Énergie d'activation de la réaction catalysée

Les solutions sont cette fois-ci chargées en catalyseur, soit avec du cuivre, soit avec du dioxyde d'uranium. De nombreuses premières mesures de vitesse pour une réaction catalysée à teneur en catalyseur fixe ont pu être réalisées, et sont présentées Figure II.19. Les énergies d'activation obtenues, pour la première fois pour des réactions catalysées, sont résumées dans le Tableau II.4, la moyenne est de 71 $\pm$ 5 kJ·mol^{-1}.

En prenant en compte les incertitudes, elles sont du même ordre de grandeur que celles de la réaction non catalysée. Cela peut paraitre contre-intuitif car l'effet catalytique est lié à une enthalpie libre d'activation du processus limitant plus faible que celle du processus limitant de la réaction spontanée [SCA−11−01].

Cependant, dans le cas de la dissolution du dioxyde d'uranium, l'espèce qui accélère la cinétique n'est pas vraiment un catalyseur. Elle apparait en effet dans les réactifs de la réaction « catalysée », évoquée au chapitre 1 (paragraphe I.7). C'est donc en fait deux réactions différentes qui ont lieu, avec des réactifs différents, et qui ont donc deux chemins énergétiques totalement dissociés.

Espèce dissoute pour charger la solution en catalyseur	UO_2	Cuivre	Cuivre
Concentration en acide (mol·l^{-1})	5,3	4,7	5,3
Valeur de l'énergie d'activation (kJ·mol^{-1})	61 $\pm$ 7	71 $\pm$ 5	74 $\pm$ 7
R^2	0,98	0,98	0,98

Tableau II.4 : Énergies d'activations pour les réactions catalysées, $X = 0{,}98$.

La réaction catalysée est dix fois plus rapide que la réaction non catalysée pour $X = 0{,}98$. Le facteur de fréquence pour la réaction catalysée peut alors être approximé par la relation II.44. En prenant l'hypothèse que $p = 1$ cela donne $A_c = 3,0 \cdot 10^{-5}\ mol^{1-p-n_2} \cdot m^{3(n_2+p)-2} \cdot s^{-1}$.

$$ln\, A_c = ln\, r_{disso} + \frac{E_{a,c}}{R_{gp}T} - n_2\, ln(XC_0) - p\, ln(\frac{3}{8}(1-X)C_0) \qquad \text{II.44}$$

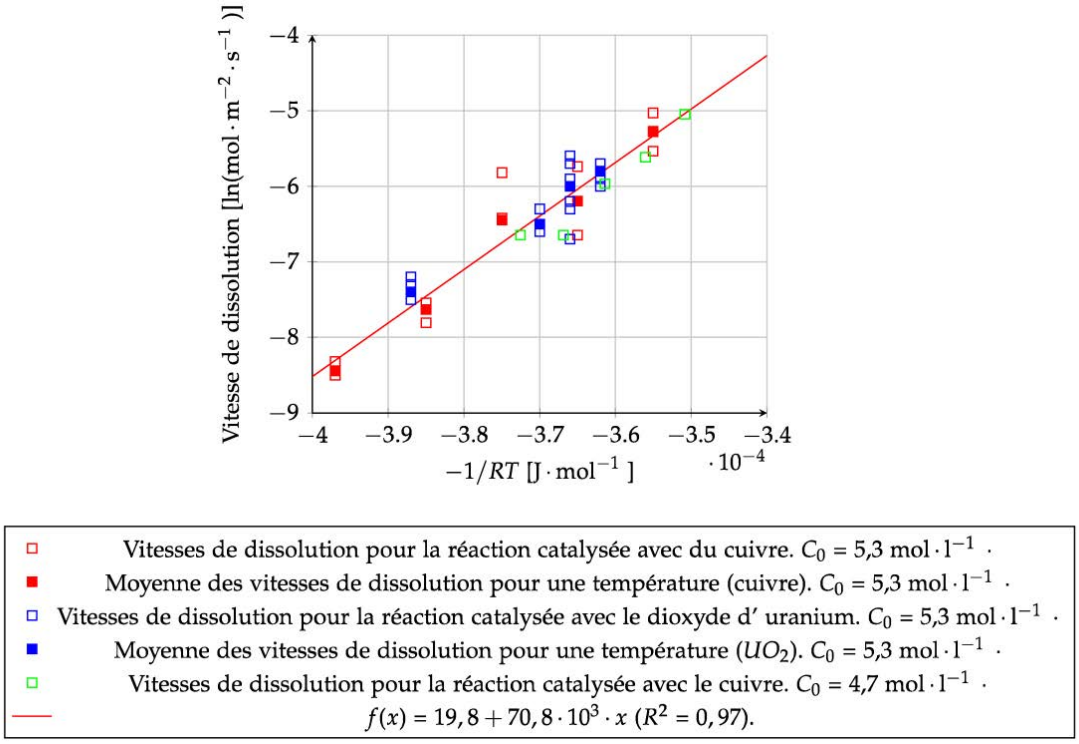


Figure II.19 : Énergie d'activation pour la réaction catalysée X = 0,98.

II.6.2. Ordre par rapport à la concentration en acide nitrique

L'ordre par rapport à l'acide nitrique pour la réaction catalysée est mesuré dans des solutions chargées en catalyseur. L'ordre est de 3,08 $\pm$ 0,32 (Figure II.20). Cette valeur est la première mesure d'ordre par rapport à l'acide pour la réaction catalysée. Elle diffère peu de celle mesurée pour la réaction non catalysée par Marc, qui est de 3,5 pour cette température (Tableau I.9).

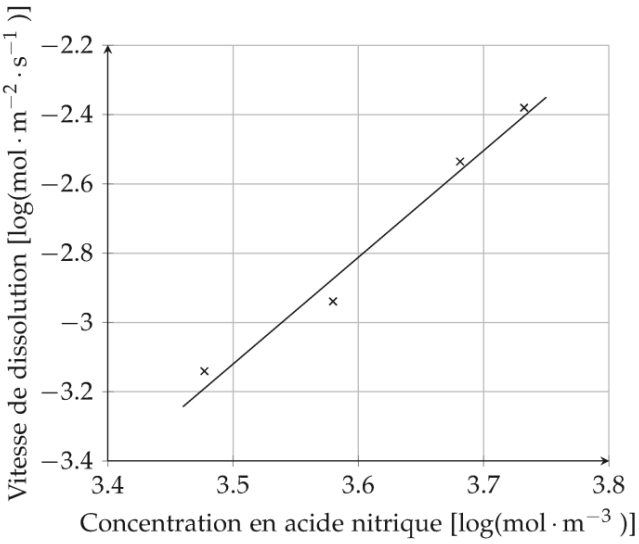


Figure II.20 : Ordre de l'acide nitrique par rapport à la réaction catalysée.
Solution chargée en cuivre, T = 50°C et X = 0,96.

II.6.3. Influence du catalyseur

L'influence du catalyseur a été étudiée en faisant varier la masse de cuivre ou d'UO_2 prédissoute dans l'acide nitrique. La vitesse de dissolution de grains d'UO_2 a ensuite été étudiée dans ces solutions chargées en catalyseur. Les résultats sont illustrés par la Figure II.21.

La droite noire représente la vitesse maximale pour laquelle la fraction de résistance de l'acide est supérieure à la limite définie au paragraphe II.2.2.1. Les droites verte et orange représentent la vitesse limite définie au paragraphe II.2.2.4, au-dessus de laquelle le régime chimique n'est plus garanti. L'écart des vitesses est de 5% pour la droite verte et 10 % pour la droite orange.

L'ordre p a été considéré égal à 1 dans un premier temps, c'est pourquoi la vitesse limite pour le catalyseur est représentée par une droite. Ces calculs ont été réalisés pour des grains de 30 microns de diamètre. Tous les grains étudiés sont donc choisis inférieurs à cette taille.

Malgré cela, certaines des vitesses mesurées sont au-dessus des limites qui ont été définies. Cependant la tolérance sur les résultats pour le calcul de la fraction de résistance externe a été choisie égale à 5%. En prenant un écart des vitesses de 10%, l'ensemble des points sont bien en dessous des limites définies jusqu'à présent.

Les vitesses de dissolution sont jusqu'à soixante fois plus importantes avec le catalyseur que pour la réaction non catalysée. Le profil de la vitesse en fonction de X, avec un optimum pour un certain couple acide et catalyseur, correspond bien à un mécanisme en deux étapes (paragraphe I.7).

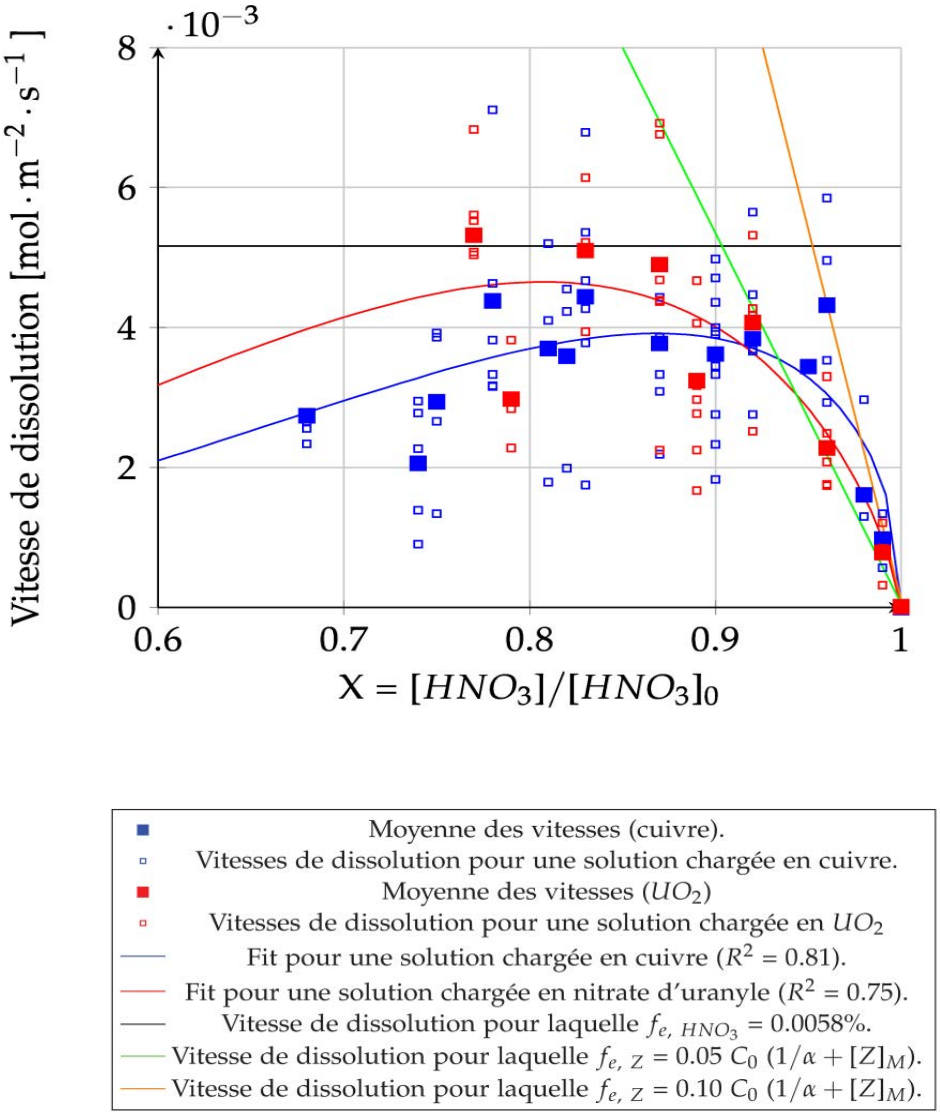


Figure II.21 : Vitesse en fonction de la concentration relative en acide nitrique X. Résultats expérimentaux à partir de solutions chargées en produits de la réaction.

La loi de vitesse associée à ce mécanisme est celle présentée relation II.45. Les constantes calculées expérimentalement sont remplacées dans cette loi. Les données manquantes sont le facteur de fréquence pour la réaction catalysée A_c, ainsi que l'ordre de la réaction par rapport au catalyseur. Ces constantes ont été optimisées par rapport aux résultats expérimentaux avec l'algorithme de Levenberg-Marquardt du logiciel Origin Pro.

$$r = r_{nc} + r_c = k_{nc}\,[H]^{n_1} + k_c\,[H]^{n_2}\,[Z]^p$$

$$k_{nc} = A_{nc}\,exp(-\frac{E_{a,nc}}{R_{gp}T}) \qquad k_c = A_c\,exp(-\frac{E_{a,c}}{R_{gp}T}) \qquad \text{II.45}$$

Les résultats sont présentés dans le Tableau II.5. La colonne correspondant à UO_2 et cuivre confondus considère l'ensemble des points expérimentaux pour l'évaluation des paramètres. Marc montre dans sa thèse que le rapport des concentrations en acide nitrique X correspondant à l'optimum de vitesse peut s'exprimer selon l'expression II.46.

$$X_{max} = \frac{n_2}{n_2 + p} \qquad \text{II.46}$$

À partir des valeurs mesurées pour nos résultats expérimentaux, X_{max} serait aux alentours de 0,86.

Espèce dissoute pour charger la solution en catalyseur	UO_2	Cuivre	UO_2 et cuivre confondus
Valeur de A_c $mol^{1-p-n_2} \cdot m^{3(n_2+p)-2} \cdot s^{-1}$	$8{,}7 \cdot 10^{-5} \pm 7{,}4 \cdot 10^{-5}$	$4{,}5 \cdot 10^{-4} \pm 1{,}4 \cdot 10^{-4}$	$2{,}5 \cdot 10^{-4} \pm 1{,}0 \cdot 10^{-4}$
p	0,75 ± 0,15	0,47 ± 0,06	0,54 ± 0,07
R^2 ajusté	0,81	0,75	0,68

Tableau II.5 : Valeur de l'ordre de la réaction par rapport au catalyseur et du facteur de fréquence pour la réaction catalysée.

II.6.4. Impact d'un catalyseur instable ?

Dans la littérature de nombreux auteurs évoquent un catalyseur instable [NIS−95−01] [IKE−95−01] [INO−90−01], qui se décompose au cours du temps. La concentration en catalyseur a pour l'instant été définie lors des expériences comme uniquement dépendante de la dissolution du dioxyde d'uranium. Imaginons que le catalyseur soit en équilibre avec une autre espèce, appelée G. La réaction pourrait s'exprimer par la relation II.47, avec K_3 la constante thermodynamique de la réaction et k_3 et k_{-3} les constantes cinétiques associées.

L'accumulation du catalyseur serait alors beaucoup moins importante dans la couche limite. Cela pourrait expliquer pourquoi la durée du temps de latence est beaucoup plus grande que celle calculée de manière théorique.

$$Z \rightleftharpoons G \qquad K_3 = \frac{k_3}{k_{-3}} = \frac{[G]}{[Z]} \qquad \text{II.47}$$

Un autre élément qui va dans le sens de l'hypothèse d'un catalyseur instable est la valeur mesurée expérimentalement pour p. Celle-ci est plus faible que les constantes proposées dans la littérature [IKE−95−01].

Si le catalyseur est instable, la fraction X calculée à la Figure II.21 est faussée. En effet elle est estimée en considérant que la quantité molaire d'UO_2 dissoute est égale à la quantité de catalyseur produite.

Plus il y a de catalyseur en solution, plus l'équilibre II.47 est déplacé dans le sens de la disparition du catalyseur. Les solutions dont la fraction X est petite, avec de grandes masses d'UO_2 prédissoutes, sont donc les plus impactées par une éventuelle disparition d'un catalyseur instable. Les vitesses mesurées pour ces valeurs sont donc peut-être beaucoup plus basses que ce qu'elles ne sont en réalité, ce qui expliquerait la valeur relativement faible mesurée pour la constante cinétique du catalyseur.

Un modèle du phénomène décrivant l'instabilité du catalyseur et les différents phénomènes qui l'impactent est donc nécessaire pour pouvoir définir la concentration de ce dernier dans le milieu et son influence sur les cinétiques.

Lorsque la concentration relative en acide nitrique X est proche de 1, la réaction est peu déplacée dans le sens de la décomposition du catalyseur. L'expression de la vitesse peut alors être approximée à celle d'une espèce catalytique stable en solution, c'est-à-dire II.45.

Cependant à partir d'une certaine valeur de X, l'expression de la concentration en catalyseur varie en fonction des cinétiques d'apparition et de disparition du catalyseur. Il est possible de supposer qu'un équilibre se fait entre apparition et disparition du catalyseur, ce dernier atteint alors une valeur constante $[Z]_{max}$. La cinétique va alors uniquement dépendre de la concentration en acide qui diminue au cours du temps (équation II.48).

$$\frac{r_{disso}}{k_{nc}C_0^{n_1}} = X^{n_1} + \omega X^{n_2}\left(\frac{[Z]_{max}}{C_0}\right)^p \qquad \text{II.48}$$

II.6.5. Conclusion sur l'étude cinétique

L'étude cinétique montre une très forte influence du catalyseur sur la vitesse de dissolution. Pour cette réaction autocatalysée, cela signifie que même une faible accumulation des espèces dans la couche limite autour du solide a un impact non négligeable sur les cinétiques.

Les valeurs des énergies d'activation ont été mesurées sur une plage d'acidité réduite et une seule concentration en catalyseur. Il serait nécessaire de réaliser l'étude de l'impact de la température en faisant varier ces deux paramètres pour s'assurer de l'absence d'impact des concentrations sur les diagrammes d'Arrhenius.

L'étude a néanmoins permis une première approximation des paramètres cinétiques présentés dans le Tableau II.6 et d'avoir une cinétique prenant en compte l'aspect autocatalytique de la réaction. Les résultats expérimentaux confirment la loi de vitesse proposée par Ikeda et Marc, tout en s'assurant de l'absence d'impact du transfert de matière sur les cinétiques. Ce profil est intéressant car il présente un optimum pour la vitesse de dissolution à un certain avancement de la réaction.

	Non catalysée	Catalysée	
Ordres de la réaction	n_1	n_2	p
	3,5 [MAR−14−01]	3,1 ± 0,32	0,54 ± 0,07 (0,47 ± 0,06 et 0,75 ± 0,15)
Énergies d'activation kJ·mol^{-1}	Ea_{nc}	Ea_c	
	63 ± 4	71 ± 4 (73 ± 5 et 61 ± 7)	
Facteurs de fréquence mol^{1-x}·m^{3y-2}·s^{-1}	A_{nc}	A_c	
	1,2·10^{-8} ± 0,15·10^{-8}	2,5·10^{-4} ± 1,0·10^{-4} (4,5·10^{-4} ± 1,4·10^{-4} et 8,7·10^{-5} ± 7,4·10^{-5})	

Tableau II.6 : Paramètres cinétiques pour la loi cinétique autocatalytique de dissolution de l'uranium en milieu nitrique. En bleu les valeurs mesurées pour le cuivre, en rouge celles mesurées pour l'UO_2. Pour la réaction catalysée, les valeurs en noir sont celles mesurées pour les points expérimentaux cuivre et UO_2 confondus.

II.7. Conclusion

La microscopie semble être la technique analytique la plus appropriée pour étudier des réactions de dissolutions fortement autocatalytiques, tout en respectant les contraintes pour éviter les gradients de concentrations dans le réacteur d'étude. Cependant cette technique ne permet pas une agitation très importante, et l'accumulation du catalyseur est tout de même observée autour des particules.

Les fractions de résistance externe, définies en particulier pour le catalyseur, ont permis d'estimer malgré tout si les vitesses étaient ou non sous contrôle cinétique. Les réactions ont été étudiées en discriminant les paramètres cinétiques pour la réaction catalysée et non catalysée.

Certains éléments laissent penser qu'un autre phénomène est également à prendre en compte. Notamment le fait que les temps de latence sont trop longs pour pouvoir être justifiés uniquement par un temps d'accumulation du catalyseur. Cependant, de nombreux auteurs évoquent l'instabilité du catalyseur et un lien possible avec les gaz. Ces phénomènes pourraient expliquer les observations expérimentales et le délai avant le démarrage de la dissolution. Le chapitre suivant portera donc sur l'étude de l'impact des gaz sur la vitesse de dissolution.

II.8. Liste des figures

Figure II.1 : Solutions des polynômes pour vérifier l'absence d'accumulation dans le milieu en fonction de ω. 77
Figure II.2 : Profil du polynôme pour $\omega = 318$ 78
Figure II.3 : Calcul théorique de la vitesse limite au-dessus de laquelle le régime chimique n'est plus garanti. Conditions choisies : vitesse du fluide nulle et [HNO_3] = 5 mol·l^{-1}. 82
Figure II.4 : Répartition granulométrique de l'échantillon d'UO_2 utilisé pour les mesures cinétiques. A) Granulométrie réalisée par traitement d'image. B) Granulométrie laser sur Coulter. 83
Figure II.5 : Vitesse de dissolution limite en fonction du débit d'acide nitrique au niveau de la particule étudiée. Conditions choisies : diamètre des particules = 50 μm et [HNO_3] = 5 mol·l^{-1} 84
Figure II.6 : Évolution de l'aire et du périmètre d'une particule lors de sa dissolution [MAR−14−01]. 86
Figure II.7 : Histogramme lissé du nombre de pixels par niveau de gris 87
Figure II.8 : Montage expérimental pour les mesures de vitesses de dissolution. 88
Figure II.9 : Cellule de dissolution pour l'étude cinétique. 89
Figure II.10 : Vitesse du fluide au fond de la cellule de dissolution pour un débit d'entrée de 1 ml·min^{-1}. 90
Figure II.11 : Suivi de l'aire et du périmètre lors de la dissolution d'une particule d'UO_2. Conditions expérimentales : T = 30,3°C, [HNO_3] = 5,3 mol.l^{-1} sans agitation. 91
Figure II.12 : Suivi de l'aire et du périmètre lors de la dissolution d'une particule d'UO_2. Conditions expérimentales : T = 64,8°C, [HNO_3] = 5,3 mol.l^{-1} sans agitation. 91
Figure II.13 : Vitesse de dissolution d'une particule d'UO_2 en fonction du temps. Conditions expérimentales : T = 64,8°C, [HNO_3] = 5,3 mol.l^{-1} sans agitation. 92
Figure II.14 : Temps de latence en fonction de l'inverse de la vitesse pour plusieurs dissolutions. 93
Figure II.15 : Images au microscope électronique à balayage de la poudre d'UO_2, réalisées par le Laboratoire de Mesure et Analyse Chimique du CEA Marcoule. 95
Figure II.16 : Étude de la réaction catalysée à l'aide de solutions chargées en produits de la réaction. 98
Figure II.17 : Comparaison des vitesses de dissolution pour des solutions chargées en cuivre ou en dioxyde d'uranium pour les mêmes conditions expérimentales. 99
Figure II.18 : Énergie d'activation pour la réaction non catalysée à 5,3 mol·l^{-1}. 101
Figure II.19 : Énergie d'activation pour la réaction catalysée X = 0,98. 103
Figure II.20 : Ordre de l'acide nitrique par rapport à la réaction catalysée. Solution chargée en cuivre, T = 50°C et X = 0,96. 104
Figure II.21 : Vitesse en fonction de la concentration relative en acide nitrique X. Résultats expérimentaux à partir de solutions chargées en produits de la réaction. 105

II.9. Liste des tableaux

Tableau II.1 : Constantes cinétique publiées par Ikeda et coll.[IKE−95−01]. 77
Tableau II.2 : Propriétés thermiques de l'acide nitrique 85
Tableau II.3 : Constantes cinétiques de la réaction non catalysée pour différentes températures. 101
Tableau II.4 : Énergies d'activations pour les réactions catalysées, $X = 0{,}98$. 102
Tableau II.5 : Valeur de l'ordre de la réaction par rapport au catalyseur et du facteur de fréquence pour la réaction catalysée. 106
Tableau II.6 : Paramètres cinétiques pour la loi cinétique autocatalytique de dissolution de l'uranium en milieu nitrique. En bleu les valeurs mesurées pour le cuivre, en rouge celles mesurées pour l'UO_2*. Pour la réaction catalysée, les valeurs en noir sont celles mesurées pour les points expérimentaux cuivre et* UO_2 *confondus.* 108

II.10. Références bibliographiques

[DEL−11−01] C, DELWAULLE, *Étude de la dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique : une nouvelle approche visant à la compréhension des mécanismes interfaciaux*, Thèse de l'Institut national polytechnique de Lorraine, 10 novembre 2011,

[GRE−98−01] D,W, GREEN, J,O, MALONEY & R,H, PERRY, «Physical and chemical data, Heats and free energies of formation», *Perry's chemical engineers' handbook*, McGraw-Hill 1998, chap, 2 p, 187,

[GRE−98−02] D,W, GREEN, J,O, MALONEY & R,H, PERRY, «Mass transfer, Mass transfer correlations for flow past submerged object», *Perry's chemical engineers' handbook*, McGraw-Hill 1998, chap, 5 p, 65,

[IKE−95−01] Y, IKEDA, Y, YASUIKE, K, NISHIMURA, S, HASEGAWA & Y, TAKASHIMA, « Kinetic study on dissolution of UO_2 powders in nitric acid », *Journal of Nuclear Materials*, vol, 224, nº3, 1995, p, 266-272,

[INO−86−01] A, INOUE, « Mechanism of the oxidative dissolution of UO_2 in HNO_3 solution », *Journal of Nuclear Materials*, vol, 138, nº1, 1986, p, 152-154,

[INO−90−01] A, INOUE, « Nuclear fuel reprocessing of $(U,Pu)O_2$ fuel », *Nuclear Technology*, vol, 90, nº2, 1990, p, 186-190,

[MAR−08−01] A, MARABI, G, MAYOR, A, BURBIDGE, R, WALLACH, I,S, SAGUY, « Assesing dissolution kinetics of powders by a single particle approach », *Chemical Engineering Journal*, vol, 139, 2008, p, 118-127,

[MAR−14−01] P, MARC, *Etude de réactions hétérogènes autocatalytiques, Application à la dissolution du dioxyde d'uranium,* Thèse de l'université de Lorraine, 17 décembre 2014,

[NIS−95−01] K, NISHIMURA, T, CHIKAZAWA, S, HASEGAWA, H, TANAKA, Y, IKEDA, Y, YASUIKE & Y, TAKASHIMA, « Effect of nitrous acid on dissolution of UO_2 powders in nitric acid – Optimal conditions for dissolving UO_2 », *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol, 32, nº1, 1995, p, 157-159,

[PER−16−01] J, PEREIRA DOS SANTOS, *Extraction de distributions granulométriques des résidus de dissolution à partir de l'analyse d'image en vue de la modélisation de leur comportement à la dissolution*, rapport de stage ingénieur CPE Lyon, juillet 2016,

[SCA−11−01] S, GERARD, B, MICHEL, F, JEAN-FRANÇOIS, Z, ORFAN & F, RENE, « Cinétique hétérogène », *Cinétique et catalyse,* Technique et documentation – Lavoisier, Paris 2011, p, 401,

[SVA−14−01] S, SVANBÄCK, H, EHLERS, J, YLIRUUSI, « Optical microscopy as a compative analytical technique for single-particle dissolution studies », *International Journal of Pharmaceutics*, n°469, p, 10-16, 2014,

[TAY−62−01] R, F, TAYLOR, E, W, SHARRATT, L, E, M, DE CHAZAL & D, H, LOGSDAIL, « Processing in limited geometry, Part III, The dissolution of uranium dioxide sintered pellets in nitric acid », *AERE Report*, Réf, AERE-R 3678, janvier 1962,

[TAY−63−01] R, F, TAYLOR, E, W, SHARRATT, L, E, M, DE CHAZAL & D, H, LOGSDAIL, « Dissolution rates of uranium dioxide sintered pellets in nitric acid systems », *Journal of Applied Chemistry*, vol, 13, nº1, 1963, p, 32-40,

[TRA−61−01] E, A, TRAVNICEK & J, H, WEBER, « Continuous dissolution of copper by nitric

acid », *Journal of physical chemistry*, 1961, vol, 65 (2), p, 235-240,

[VAU−12−01] A, VAUDANO, « Dissolution des combustibles UO_X, Aspects cinétiques et caractérisation des déchets solides générés, Compilation bibliographique, État des connaissances, », *Document technique DEN*, Réf, DEN/MAR/DRCP/SE2A/NT/2012/10, 06 août 2012,

[VIL−85−01] J, VILLERMAUX, *Génie de la réaction chimique : conception et fonctionnement des réacteurs*, Technique et documentation – Lavoisier, Paris 1985, p, 401

Chapitre 3

-

Rôle des gaz

III Chapitre 3 – Rôle des gaz

Plusieurs auteurs [IKE−95−01] [DES−17−01] [FUK−91−01] ont envisagé que le catalyseur puisse se décomposer et soit en équilibre avec les gaz produits par la réaction de dissolution. Ce phénomène pourrait aussi expliquer les observations réalisées au chapitre précédent. Ainsi, Nishimura [NIS−95−01] met en évidence l'absence d'influence d'une augmentation de température sur les cinétiques au-delà de 80°C. Il associe cette observation à une décomposition du catalyseur favorisée à haute température. Il est également possible que la concentration en acide nitrique joue un rôle sur la stabilité du catalyseur.

Cette instabilité, si elle est confirmée, est un phénomène de plus qui joue sur la concentration en catalyseur dans le réacteur, et qui dépend des paramètres hydrodynamiques et physico – chimique de ce dernier. Elle n'a jusqu'à présent jamais été prise en compte dans un modèle cinétique global décrivant la disparition du dioxyde d'uranium et n'est logiquement pas quantifiée. Définir un ordre de grandeur pour ce phénomène permettrait de le comparer à la vitesse de dissolution et de définir les cas dans lesquels son impact est négligeable ou non.

Le but de ce chapitre est donc d'étudier le lien entre gaz et catalyseur et de cerner les paramètres ayant un impact sur celui-ci. L'ensemble des éléments seront ensuite inclus dans un modèle global décrivant la cinétique de la dissolution.

III.1. Plan du chapitre 3

III Chapitre 3 – Rôle des gaz 114

III.1. Plan du chapitre 3 115

III.2. Une réaction entre gaz et catalyseur ? 116

III.2.1. Dégazage des solutions et cinétiques de dissolution 116

III.2.2. Influence des NO_X 119

III.2.3. Quelle espèce azotée est liée au catalyseur ? 120

III.2.4. Influence de la température sur la réaction gaz – catalyseur 124

III.2.5. Conclusions sur le lien entre gaz et catalyseur 126

III.3. Réaction volumique entre gaz solubilisé et catalyseur 126

III.3.1. Adsorption des oxydes d'azote 127

III.3.2. Recombinaison des oxydes d'azote 127

III.3.3. Hydrolyse du dioxyde d'azote / tétraoxyde d'azote 128

III.3.4. Prise en compte des deux réactions 130

III.3.5. Conclusion sur la réaction gaz catalyseur 131

III.4. Mise en équation des échanges gaz - liquide 132

III.4.1. Solubilité d'un gaz 132

III.4.2. Transfert de matière entre un gaz et un liquide 134

III.4.3. Échange gaz liquide au travers du ciel de réacteur 135

III.4.4. Échanges gaz liquide au travers des bulles 136

III.4.5. Conclusion échange liquide-gaz 138

III.5. Conclusion 139

III.6. Liste des figures 140

III.7. Liste des tableaux 141

III.8. Références bibliographiques 142

III.2. Une réaction entre gaz et catalyseur ?

Dans le cadre des connaissances actuelles sur les réactions en milieu nitrique, différentes expérimentations ont été réalisées pour tester l'instabilité du catalyseur. Des solutions dans laquelle du dioxyde d'uranium ou du cuivre a été prédissous ont été étudiées. Le but est de vérifier la stabilité, ou non, du catalyseur et de comprendre quels phénomènes auraient un impact sur cette stabilité.

La première expérience a été réalisée pour suivre la réactivité de solutions chargées en catalyseur au cours du temps. Plusieurs cas sont étudiés, pour lesquels le dégazage des solutions est plus ou moins important.

III.2.1. Dégazage des solutions et cinétiques de dissolution

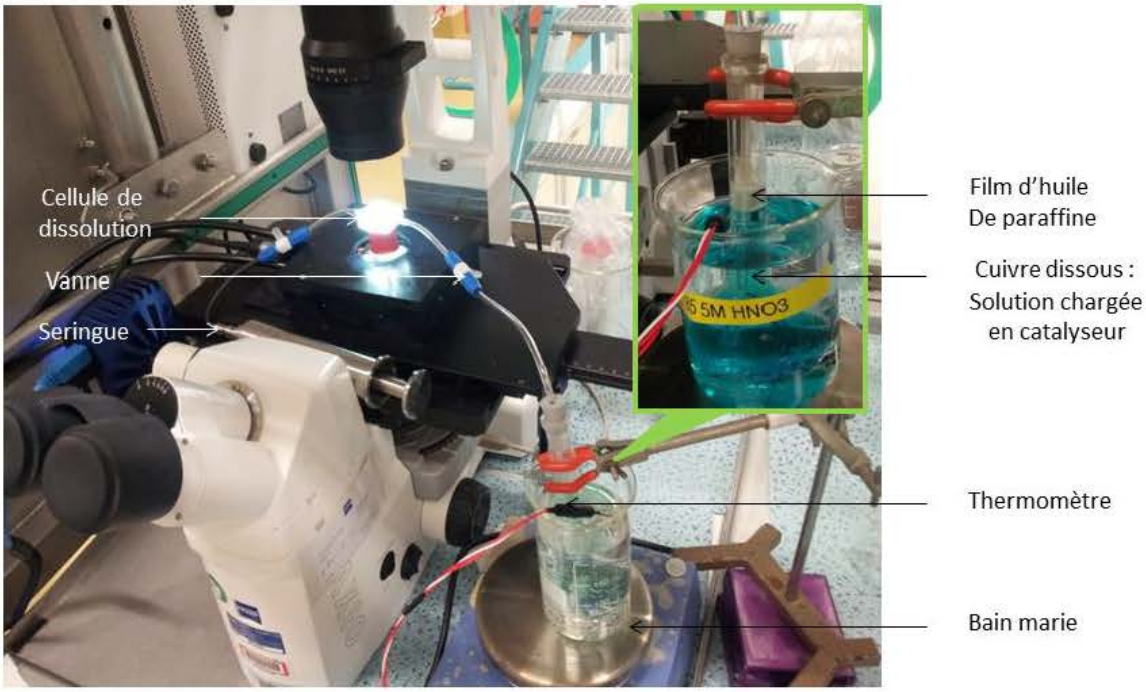
S'il y a bien un lien entre gaz et catalyseur, le dégazage des solutions devrait jouer un rôle sur leur réactivité. Pour étudier l'influence des échanges gaz – liquide sur la vitesse de dissolution, trois solutions ont été chargées en catalyseur avec un rapport X = 0,85. Elles ont ensuite été traitées de trois manières différentes, avec des échanges liquide – gaz qui sont plus ou moins importants :

1. Dans le premier cas, un film d'huile de paraffine a été versé à la surface de la solution stockée dans un Erlenmeyer pendant la dissolution du cuivre. Le coefficient de transfert de matière à la surface gaz-liquide est ainsi beaucoup plus faible, voire nul, avec l'huile de paraffine, ce qui permet de piéger les gaz en solution. La solution est maintenue à la température d'étude par un bain marie.

2. La deuxième solution a été laissée à l'air libre, les échanges liquide - gaz se font alors par le ciel du réacteur de stockage. La surface d'échange est faible, moins de 1 cm^2.

3. De l'azote a été bullé dans la troisième solution avec un débit de 70 $ml \cdot min^{-1}$. Ce flux permet de dégazer la solution rapidement car la surface d'échange est importante et le coefficient de transfert de matière est amélioré par l'agitation induite par le flux.

Pour chacune des trois conditions différentes, toutes les 5 minutes environ, la solution chargée en catalyseur est aspirée à l'aide d'une seringue jusqu'à la cellule d'étude cinétique. Des grains d'UO_2 ont été placés au préalable dans la cellule, et leur dissolution est suivie sous le microscope. Le réacteur et l'Erlenmeyer contenant la solution sont séparés par une vanne, fermée en l'absence de transfert de solution. L'ensemble du dispositif expérimental est présenté Figure III.1.



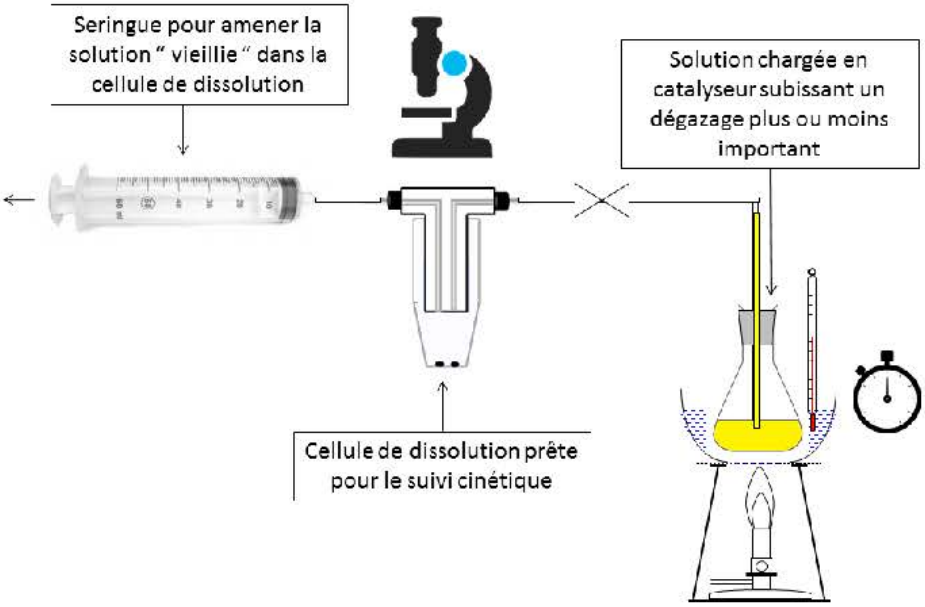


Figure III.1 : Montage expérimental pour l'étude de l'influence du dégazage sur les cinétiques de dissolution. Photo : solution couverte d'un film d'huile de paraffine.

Le **« vieillissement »** des solutions est défini comme le temps entre la dissolution totale du solide permettant de préparer une solution chargée en catalyseur et le moment au cours duquel la mesure de cinétique de dissolution de nouveaux grains d'UO_2 est réalisée.

La Figure III.2 présente les résultats. Les barres d'erreur correspondent ici aux cinétiques maximales et minimales mesurées sur plusieurs grains d'oxyde, lors d'une même dissolution.

L'huile de paraffine permet de piéger les gaz en solution. Les cinétiques pour cette expérience sont les plus importantes. Une plus forte concentration de gaz en solution mène donc à une plus grande réactivité. Quelques bulles, observables à l'œil nu, ont néanmoins traversé le film d'huile, ce qui explique probablement la décroissance des cinétiques de dissolution observée au démarrage. Cependant, le flux perdu est très faible et un palier est rapidement atteint.

Les cinétiques de la solution laissée à l'air libre sont plus faibles et sont la conséquence d'un dégazage important juste après la dissolution. La surface de l'interface gaz - liquide est faible et il n'y a pas d'agitation, il y a donc peu d'échange liquide – gaz, ce qui pourrait expliquer qu'un palier est également atteint dans ce cas. Une observation sur un temps plus long serait intéressante pour pouvoir observer une éventuelle diminution des cinétiques.

Pour finir, la réactivité de la solution ventilée sous flux d'azote décroit jusqu'à être quasi nulle au bout d'une heure.

La réactivité de la solution de dissolution décroit donc plus rapidement lorsque les échanges liquides – gaz sont importants. La concentration des gaz en solution a ainsi un impact sur les cinétiques de dissolution. Cette observation mène à l'hypothèse d'un lien entre le gaz et le catalyseur de la réaction. Ce lien peut s'expliquer de deux manières :

- soit le gaz *est* le catalyseur de la réaction,
- soit il existe une réaction volumique entre le gaz et le catalyseur.

Les échanges liquide - gaz sont donc à inclure dans le modèle cinétique. Il faut noter que c'est un phénomène qui va dépendre de facteurs physiques propres au réacteur, tels que sa géométrie et son hydrodynamique.

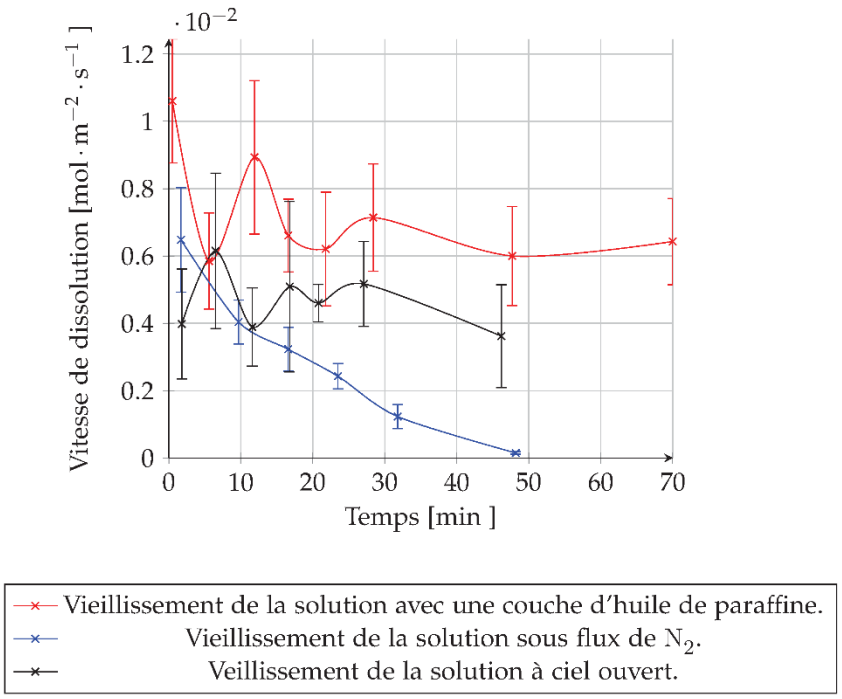


Figure III.2 : Résultats pour l'étude du lien entre dégazage et cinétiques de dissolution.
Solutions chargées en cuivre, C_0 = 4,8 M, T = 50°C et X = 0,85.

III.2.2. Influence des NO_X

Une question importante reste en suspens. Est-ce bien les oxydes d'azote issus de la réaction de dissolution, plutôt qu'un autre gaz, qui ont un impact sur les vitesses de dissolution lors de ce phénomène de dégazage ? Pour tester cette hypothèse, un flux de NO_X a été introduit dans la cellule d'étude cinétique. Ces NO_X sont produits par dissolution de cuivre dans un Erlenmeyer.

Une solution chargée en produits de la réaction a été préparée avec un rapport X = 0,88. Deux traitements différents ont ensuite été imposés à cette solution :

- une partie de la solution est stockée dans quatre tubes à essais fermés et contenant le moins d'air possible.
- L'autre partie est stockée dans un bécher. De la même manière que précédemment, un flux d'azote est bullé dans cette solution. Lorsque la réactivité de cette solution atteint des cinétiques très faibles, le flux d'azote est remplacé par un flux de NO_X.

La dissolution des grains d'UO_2 est ensuite suivie sous le microscope en alternant la solution provenant d'une fiole fermée et celle sous flux d'azote. Le schéma du montage, ainsi que du protocole expérimental est présenté Figure III.3.

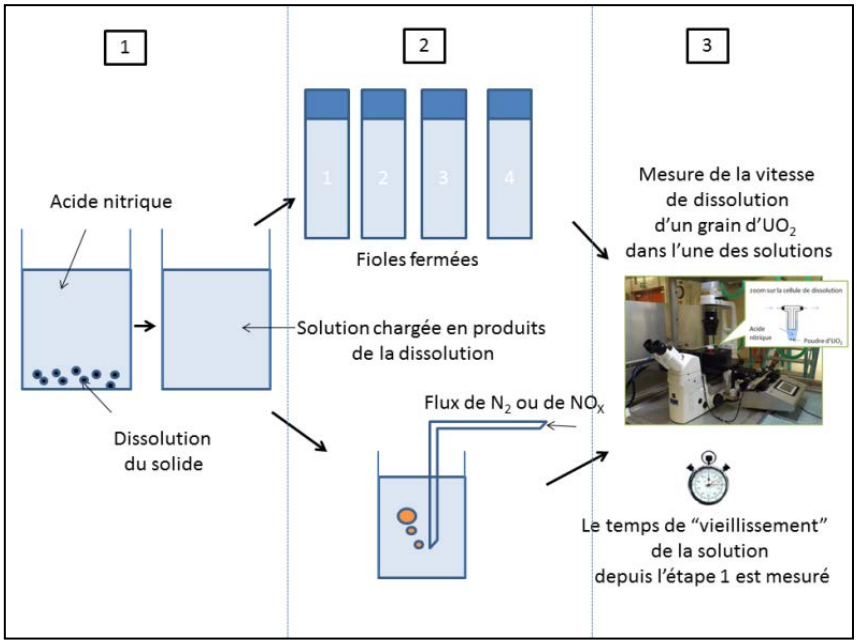


Figure III.3 : Protocole expérimental pour étudier l'influence des échanges gaz-liquide.

Les résultats sont reportés à la Figure III.4. Les cinétiques restent quasi constantes pour les tubes à essai fermés. Un peu de gaz est néanmoins perdu lorsque les tubes sont ouverts pour transférer la solution dans la cellule de dissolution, ce qui explique la décroissance observée.

Comme précédemment la cinétique décroit fortement pour la solution ventilée sous flux d'azote. Mais lorsque ce flux d'entrée est remplacé par un flux contenant des NO_X, la réactivité croît rapidement pour atteindre un palier proche de sa valeur initiale. Ces résultats montrent ainsi qu'il existe un lien entre les oxydes d'azote et la vitesse de réaction. Ce résultat est très intéressant car il signifie que la concentration en catalyseur, et donc la vitesse de réaction, peut être maîtrisée en bullant ou non des NO_X en solution.

Le mélange de NO_X injecté dans la solution ne permet cependant pas de discriminer si le catalyseur est lié à NO ou NO_2, ou une autre espèce issue d'une réaction volumique.

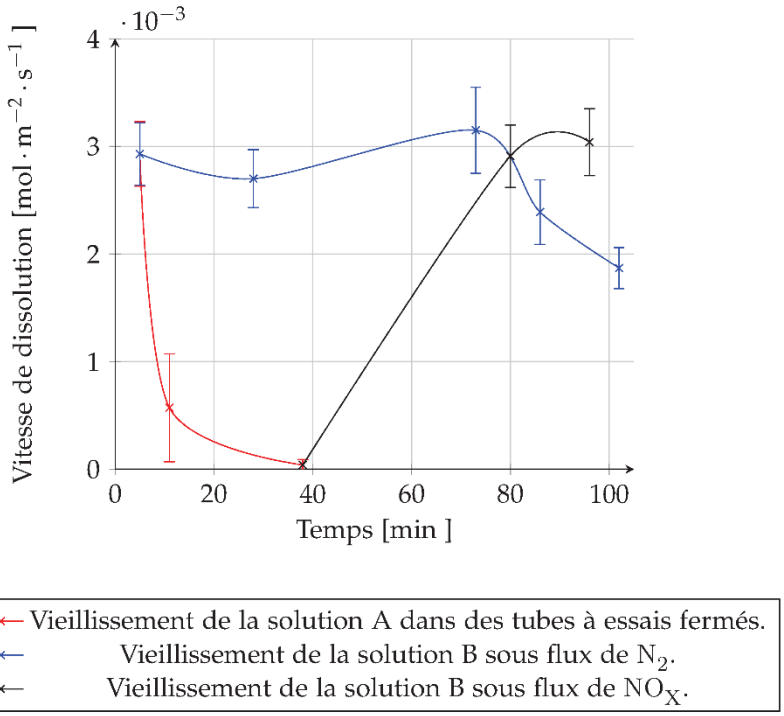


Figure III.4 : Impact d'un flux de N_2 ou de NO_X sur la réactivité de la solution de dissolution. Solutions chargées en cuivre, C_0 = 4,8 M, T = 50°C et X = 0,88.

III.2.3. Quelle espèce azotée est liée au catalyseur ?

Les équilibres sont très nombreux en phase gaz entre les espèces azotées, comme cela a été présenté au premier chapitre. Il est donc difficile de cerner l'oxyde d'azote, en supposant qu'il n'y en ait qu'un seul, lié au catalyseur.

Néanmoins, les principaux oxydes d'azote nécessaires à la description du milieu nitrique en phase gaz [SIC−14−01], ainsi que quelques-unes de leurs propriétés, sont présentés dans le Tableau III.1. Entre 20 et 50°C, les oxydes N_2O_4 et NO_2 sont en équilibre très rapide [LEF−80−01]. De plus, NO_2 et NO sont en équilibre avec N_2O_3. Cependant, N_2O_3 et N_2O_4 sont moins favorisés lorsque la température augmente [SIC−14−01]. Pour cette raison, ce seront surtout NO et NO_2 qui seront considérés dans la suite de ce chapitre.

Le chapitre 1 (paragraphe I.4.7) montre que NO est majoritaire à faible concentration en acide et faible température. A l'inverse c'est NO_2 qui prédomine pour de fortes concentrations. De plus NO s'oxyde rapidement en NO_2 au contact de l'air [LEF−80−01].

Le monoxyde d'azote NO sera donc favorisé à faible concentration en acide nitrique et dans un milieu dépourvu d'oxygène, par exemple dans un milieu inerté à l'azote. A l'inverse NO_2 est favorisé en présence d'oxygène, à fortes concentrations en acide et hautes températures.

Des expériences ont été réalisées en favorisant l'une ou l'autre de ces deux espèces, en changeant les conditions mentionnées ci-dessus, pour comparer l'impact de NO et NO_2 sur les vitesses de dissolution.

Composé	NO	NO_2	N_2O_4	N_2O_3
Couleur	Incolore	gaz : rouge / brun liquide : jaune solide : incolore	gaz : incolore liquide : incolore solide : incolore	gaz : rouge / brun liquide : bleu solide : bleu
Température de fusion (°C)	-161	- 11,2	- 9,3	-102
Température d'ébullition (°C)	-151	21,2	21,15	21,2
Solubilité	Peu soluble	Peu soluble	Réaction avec l'eau et soluble	soluble

Tableau III.1 : Quelques propriétés des oxydes d'azotes [GRE−98−03]

III.2.3.1. Description de l'essai

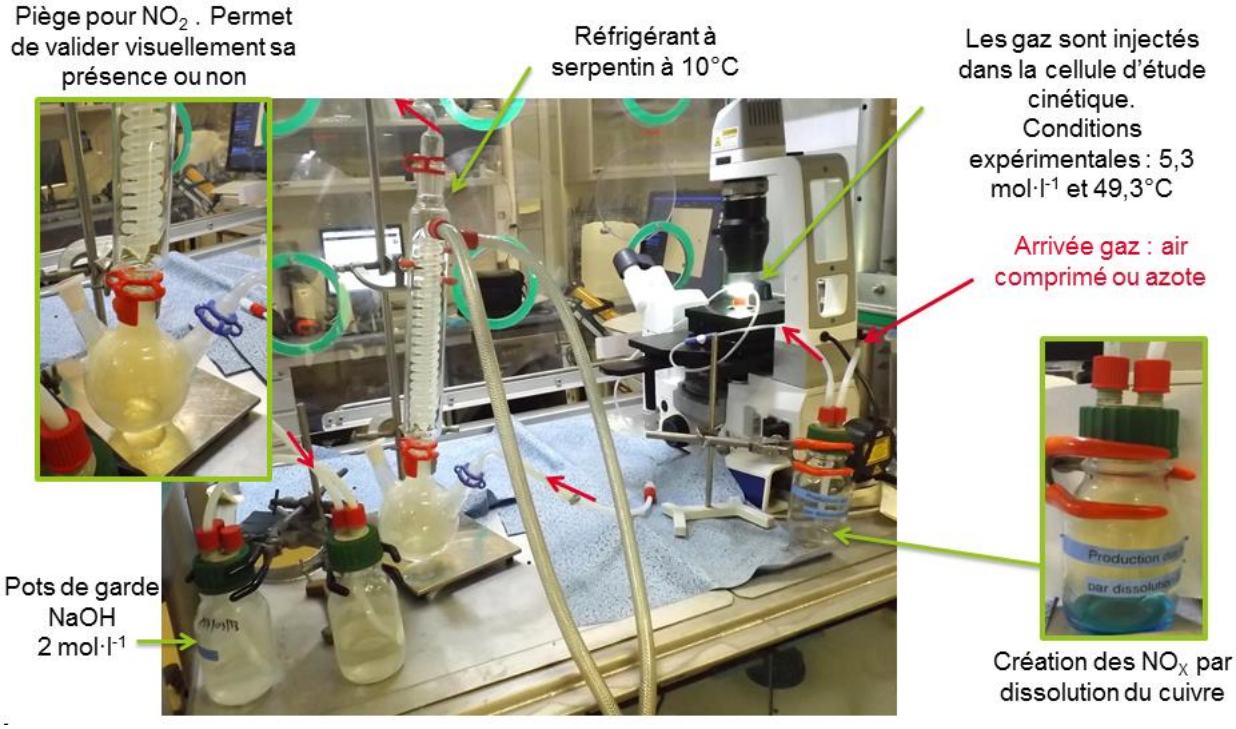
L'expérience suivante a pour but de comparer, de manière qualitative, la réactivité de la solution lorsque NO ou NO_2 est injecté dans le réacteur d'étude. Les NO_X ont aussi été produits par dissolution de cuivre dans l'acide nitrique dans une fiole à part, reliée au réacteur d'étude. Le montage, ainsi que sa représentation schématique sont présentés à la Figure III.5.

Pour la plupart des expériences, un gaz vecteur amène les oxydes d'azote de la fiole de production à la cellule de dissolution pour l'étude de leur influence sur les vitesses de dissolution par ombroscopie. Une seule expérience est réalisée sans gaz vecteur, l'admission d'azote est alors fermée avant que le cuivre ne soit entièrement dissous dans l'acide nitrique. Le circuit est donc inerté mais les oxydes d'azote produits arrivent uniquement par diffusion dans la cellule de dissolution.

Les différentes conditions expérimentales pour la production des oxydes d'azote sont présentées dans le Tableau III.2. Trois expériences témoins ont également été réalisées. La première en réacteur fermée et les deux suivantes avec un flux d'air comprimé ou d'azote en ciel de réacteur. L'ensemble des expériences est réalisé à température ambiante.

Expérience	Concentration en acide nitrique ($mol \cdot l^{-1}$)	Gaz vecteur	Oxyde d'azote favorisé
Témoin 1	-	Réacteur fermé	-
Témoin 2	-	N_2	-
Témoin 3	-	Air comprimé	-
NO 1	4	N_2	NO
NO 2	4	Pas de gaz vecteur	NO
NO_2 3	4	Air comprimé	NO_2
NO_2 4	9	Air comprimé	NO_2

Tableau III.2 : Conditions expérimentales pour la production des différents oxydes d'azote



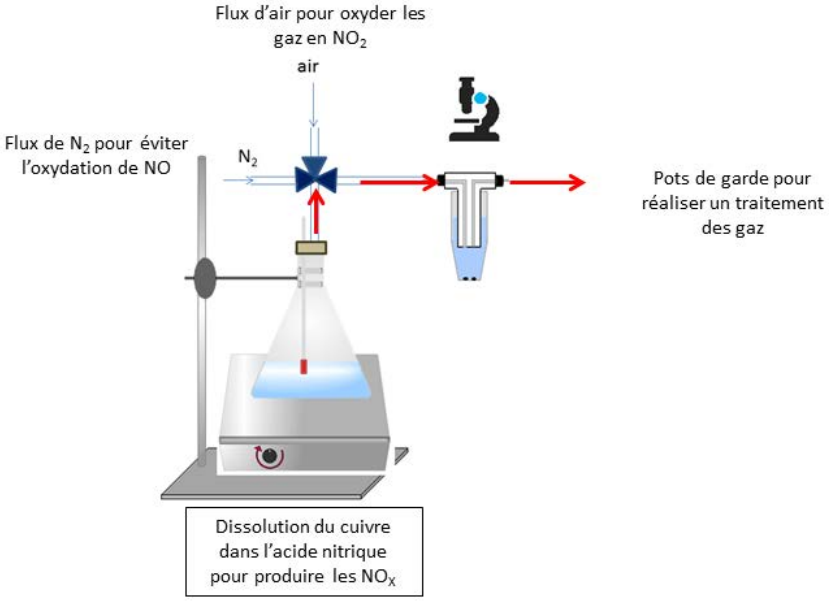


Figure III.5 : Schéma et photo du montage expérimental pour comparer l'influence de NO et NO_2 sur les cinétiques de dissolution.

La présence ou non de NO_2 a été estimée de manière visuelle. La température d'ébullition de NO_2 étant proche de 21°C, il peut être piégé par condensation. Un ballon surmonté d'un réfrigérant à serpentin refroidit les gaz de dissolution à 10°C. NO_2 produit une fumée rousse qui est facilement observable et qui reste piégée dans le ballon.

III.2.3.2. Résultats

Des grains d'UO_2 de rayon semblable, autour de 10 microns, sont étudiés. L'évolution du rayon des particules, normé par le rayon initial et après le temps de latence, est représentée en fonction du temps à la Figure III.6. La vitesse de dissolution du grain d'UO_2 est plus ou moins importante selon la pente de la courbe des résultats présentés sur cette figure.

Les expériences témoins réalisées avec l'air comprimé et l'azote ont montré une cinétique de dissolution un peu plus lente que celle mesurée en réacteur fermé (Figure III.6). C'est finalement le même phénomène que celui qui a été observé au paragraphe III.2.1, c'est à dire l'impact du dégazage sur les cinétiques de dissolution. Cet impact est ici limité car la solution n'a pas été chargée en catalyseur avant dissolution des grains,

Par contre l'accélération produite lors de l'injection des NO_X est très claire.

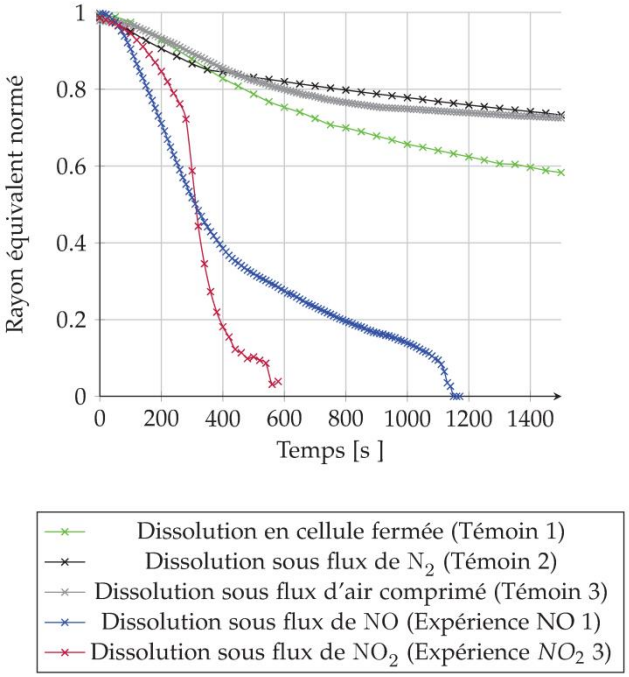


Figure III.6 : Influence sur les cinétiques de la présence de monoxyde ou dioxyde d'azote en ciel de cellule. X = 1 avant injection des gaz, T = 50°C, $[HNO_3]$ = 5,3 mol·l^{-1}.

La Figure III.7 présente un zoom sur l'impact des oxydes d'azote sur la dissolution dans les quatre différentes configurations testées. Les tons rouges correspondent aux conditions pour lesquelles la production de NO_2 est favorisée et les tons bleus les conditions qui favorisent la production de NO.

La courbe correspondant à l'injection de NO_2 par oxydation de NO à l'air présente une nette accélération aux alentours de 300s. Une augmentation de la concentration des fumées rousses dans la fiole de production des NO_X a également été observée à ce moment-là.

L'évolution du rayon lorsque NO_2 a été produit à haute acidité est plus homogène. Cela peut s'expliquer par le fait qu'une forte bouffée de fumée rousse est créée dès le début de la dissolution et que les concentrations des gaz varient moins dans ce deuxième cas.

Pour NO la cinétique avec gaz vecteur est plus lente que celle où NO diffuse sans gaz vecteur dans les circuits. Le gaz vecteur provoque une dilution de NO qui pourrait expliquer cette différence.

Cependant il n'est pas possible de discriminer à partir de ces résultats lequel des gaz NO ou NO_2 est à l'origine du catalyseur. De plus, alors que le circuit est purgé de l'air et la solution dégazée, une légère fumée rousse est observée pour des acidités autour de 4 mol·l^{-1}. Cette observation va dans le sens de l'hypothèse de Sakurai [SAK−88−01], selon laquelle NO est oxydé par l'acide nitrique en NO_2.

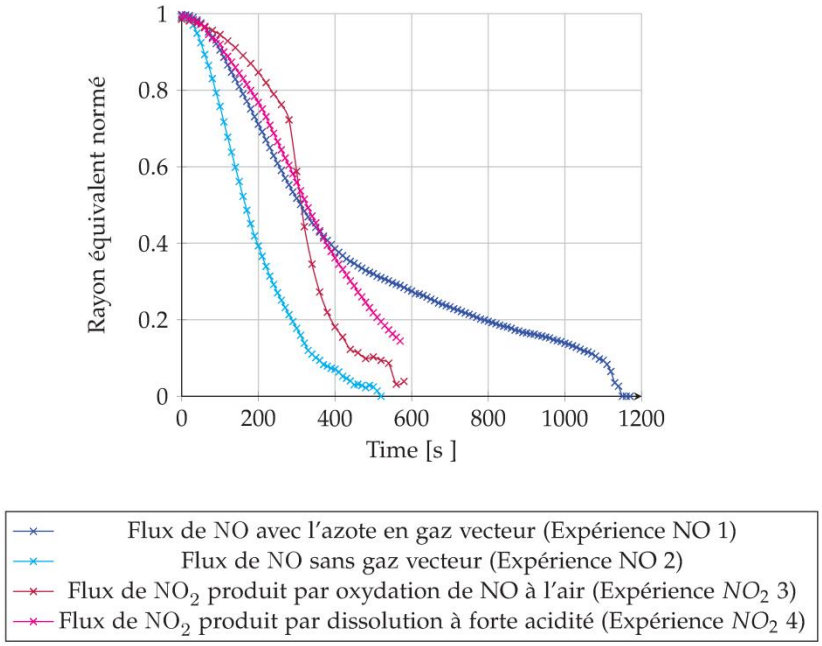


Figure III.7 : Influence sur les cinétiques de la présence de monoxyde ou dioxyde d'azote en ciel de cellule de cellule. Zoom sur les oxydes d'azotes.

III.2.4. Influence de la température sur la réaction gaz – catalyseur

Une solution chargée en produit de dissolution a été préparée avec un ratio $X = 0{,}98$. Le temps initial correspond au moment où l'ensemble de la charge de la solution est dissoute. La solution est ensuite conservée dans un bain marie à température fixée, puis elle est prélevée à différents instants et transférée dans la cellule de dissolution. Elle permet alors de dissoudre de nouveaux grains d'UO_2, dont la cinétique est mesurée par microscopie.

La solution chargée ainsi que la cellule de dissolution sont, dans cette série d'expériences, laissées à ciel ouvert. Le protocole est réitéré pour une plage de température entre 40 et 60°C afin d'étudier l'impact de la température et du vieillissement sur la réactivité des solutions. Pour plus de précision, la température est relevée dans la cellule de dissolution après chaque mesure de cinétique.

La Figure III.8 présente les résultats obtenus. La légende correspond à la température de réglage du dispositif Peltier. Les étiquettes des données indiquent la température réelle mesurée en fin de dissolution.

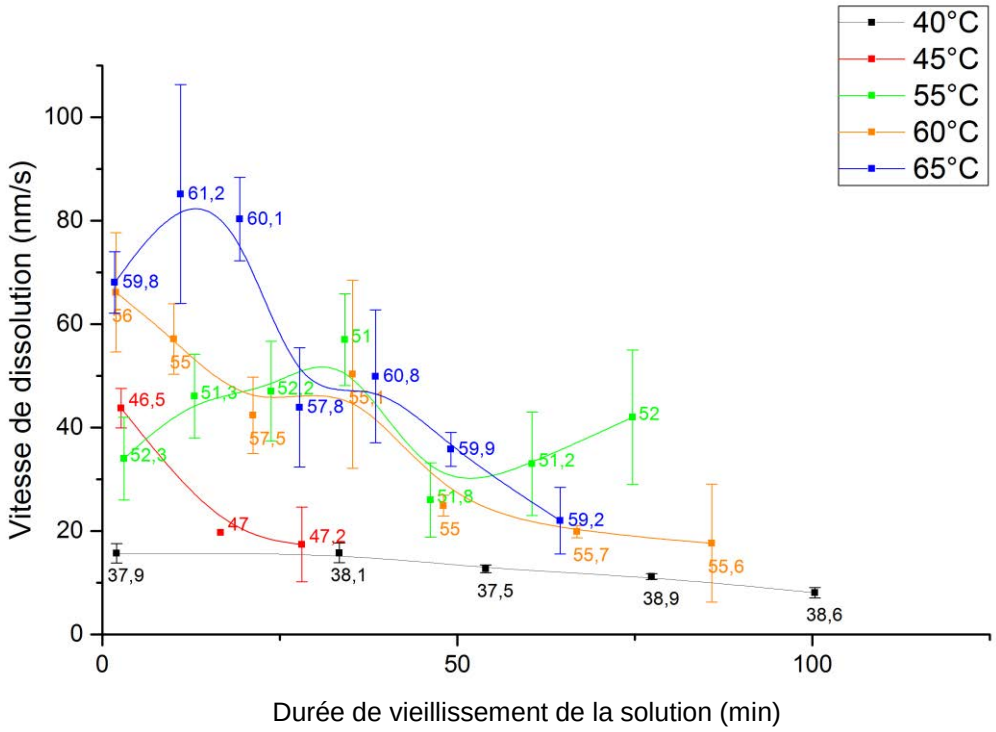


Figure III.8 : Influence de la température et du vieillissement sur la perte de réactivité des solutions. Solutions chargées en UO_2. Cellule de dissolution à ciel ouvert.
C_0 = 4,8 M et X = 0,98.

À première vue, ces courbes présentent de fortes variations. Ces variations peuvent s'expliquer en partie par les variations de la température, qui ont un impact important sur les cinétiques. Les disparités de vitesse de dissolution entre les grains, dissous au cours du même essai, sont représentées par les barres d'erreur.

Il est néanmoins possible de dégager quelques tendances. Pour la plupart des températures testées, exceptée 55°C pour laquelle la réactivité évolue de manière étonnante, la réactivité décroit avec le vieillissement des solutions. De plus, plus la température est importante, plus cette baisse de réactivité est flagrante. Cette observation rejoint les conclusions de Fukasawa, Nishimura et coll. selon laquelle la décomposition du catalyseur est favorisée à haute température [FUK−91−01][NIS−95−01].

Cependant, la baisse de réactivité des solutions peut être expliquée par deux phénomènes :

- la réaction gaz catalyseur est favorisée dans le sens de la disparition du catalyseur avec une augmentation de la température.
- L'augmentation de la température diminue la solubilité des gaz en solution. Le dégazage est plus important et la quantité de catalyseur diminue plus rapidement.

Ces phénomènes ont lieu en parallèle et ne peuvent pas être discriminés pour cette expérience. L'impact de la température sur la capacité de dégazage d'une solution sera quantifié dans la suite de ce chapitre (paragraphe III.4.1).

III.2.5. Conclusions sur le lien entre gaz et catalyseur.

Les expériences présentées précédemment démontrent pour la première fois un lien clair entre la vitesse de dissolution et le dégazage des solutions. Ces observations rejoignent l'hypothèse formulée par les équipes de Fukasawa et Nishimura [FUK−91−01][NIS−95−01], qui considèrent un catalyseur, l'acide nitreux, lié à NO et NO_2. De plus, l'expérience a montré que la réactivité des solutions pouvait être améliorée par contact avec une phase gazeuse chargée en NO_X. Le gaz à l'origine du catalyseur n'a cependant pas pu être précisément identifié et pourrait être soit NO, soit NO_2.

Deux scénarios différents peuvent expliquer le lien entre gaz et catalyseur :

- le catalyseur Z est produit directement par la réaction de dissolution et se décompose ensuite pour donner les gaz G. C'est l'hypothèse qui est jusqu'à présent considérée dans la littérature. Cette hypothèse sera par la suite nommée HZG.
- Les gaz sont produits par la réaction de dissolution. Ils mènent ensuite à la production du catalyseur. Cette hypothèse sera quant à elle nommée HGZ.

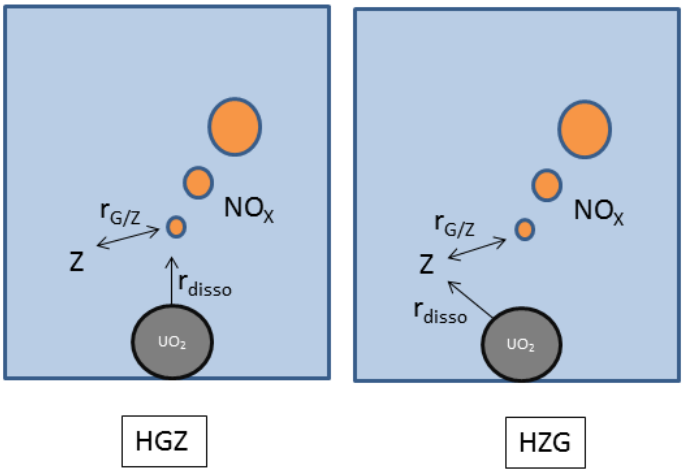


Figure III.9 : Lien entre le gaz et le catalyseur, deux scénarios.

A l'heure actuelle, il n'est pas possible avec les résultats expérimentaux de savoir laquelle des hypothèses est la plus plausible. En effet, le dégazage aurait un impact négatif dans les deux cas. De la même manière, l'ajout de NO_X dans le ciel du réacteur produit du catalyseur dans la solution, ce qui pourrait aller dans le sens de l'hypothèse HGZ. Cependant, en ajoutant des gaz en solution, l'équilibre de la réaction est finalement favorisé dans le sens de production du catalyseur. Ce qui n'est peut-être pas le cas pour une dissolution au cours de laquelle les NO_X sont très dilués en ciel de réacteur.

III.3. Réaction volumique entre gaz solubilisé et catalyseur

Les résultats expérimentaux ont montré l'existence d'une réaction entre les NO_X et le catalyseur. La cinétique de cette réaction, ainsi que la vitesse de dégazage de la solution, vont modifier la concentration de catalyseur et donc la vitesse de dissolution.

Les questions que soulève l'existence de cette nouvelle réaction sont les suivantes :

- la réaction est-elle à l'équilibre ?
- Quelle est sa cinétique si elle ne l'est pas ?
- Dans quel sens la réaction est-elle favorisée ?
- Sa cinétique est-elle très rapide ou très lente par rapport à la vitesse de dissolution ?

Les paragraphes suivants ont pour but de mettre en équation cette réaction, afin de l'inclure dans une description globale de la disparition des solides lors de la dissolution. Les paragraphes précédents ont montré que les oxydes d'azote dans le ciel du réacteur ont un impact positif sur la vitesse de dissolution. L'adsorption de ces gaz dans l'acide nitrique pourrait donc être une première piste pour la réaction recherchée.

III.3.1. Adsorption des oxydes d'azote

Dans la littérature de nombreux auteurs considèrent que l'adsorption des gaz mène à la production de l'acide nitreux. De plus, il est considéré comme catalyseur dans plusieurs articles qui expliquent son instabilité par la réaction inverse de l'adsorption, c'est-à-dire sa décomposition en oxydes d'azote. [IKE−95−01][DES−17−01]. C'est donc un composé clef pour considérer l'influence des gaz. Cependant, il faut garder en mémoire qu'il pourrait ne pas être le catalyseur mais uniquement un intermédiaire.

L'absorption des vapeurs nitreuses dans l'acide nitrique est largement étudiée dans la littérature, notamment car elle intervient dans le procédé industriel de production de l'acide nitrique [LEF−80−01]. Lemaire fait un résumé des différentes réactions d'absorption dans sa thèse [LEM−96−01] (Réactions III.1 à III.4).

$$2\,NO_{2(aq)}\,(N_2O_4) + H_2O_{(l)} = HNO_{2(aq)} + HNO_{3(aq)} \qquad \text{III.1}$$

$$NO_{2(aq)} + NO_{(aq)} + H_2O_{(l)} = 2\,HNO_{2(aq)} \qquad \text{III.2}$$

$$HNO_{3(aq)} + 2\,NO_{(aq)} + H_2O_{(l)} = 3\,HNO_{2(aq)} \qquad \text{III.3}$$

$$2\,HNO_{3(aq)} + NO_{(aq)} = 3\,NO_{2(aq)} + H_2O_{(l)} \qquad \text{III.4}$$

Parmi ces réactions, les deux premières sont indépendantes, les autres peuvent être retrouvées par recombinaison de III.1 et III.2. Ce seront donc les deux réactions étudiées dans les paragraphes suivants.

III.3.2. Recombinaison des oxydes d'azote

Park et Lee [PAR−88−01] et Komiyama et Inoue [KOM−78−01] ont réalisé des travaux sur la réaction de recombinaison des NO_X en acide nitreux. Cette réaction est représentée par l'équation suivante :

$$NO_{2(aq)} + NO_{(aq)} + H_2O_{(l)} = 2\,HNO_{2(aq)} \qquad \text{III.5}$$

Les constantes cinétiques sont données dans le Tableau III.3.

Auteur	[PAR−88−01] (22°C)	[BEA−81−01] (25°C)	[SCH−83−01] (25°C)	[RAM−85−01] (25°C)
$k_{\mathrm{III.5}}$ ($m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$)	$1{,}60 \cdot 10^5$	$9{,}00 \cdot 10^4$	$3{,}00 \cdot 10^4$	$1{,}75 \cdot 10^5$
$k_{-\mathrm{III.5}}$ ($m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$)	$1{,}34 \cdot 10^{-2}$	$1{,}5 \cdot 10^{-2}$	$5{,}6 \cdot 10^{-3}$	$1{,}0 \cdot 10^{-2} – 2{,}5 \cdot 10^{-2}$

Tableau III.3 : Constantes cinétiques pour la recombinaison des oxydes d'azote [RAY−12−01].

Ces constantes de vitesse sont du même ordre de grandeur pour la réaction directe ($k_{III.5}$ ~ 10^5 $m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$) et pour la réaction inverse ($k_{-III.5}$ ~ 10^{-2} $m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$).

III.3.2.1. Influence de la température

Park et Lee [PAR−88−01] ont également étudié l'influence de la température sur les constantes cinétiques. Un diagramme d'Arrhenius tracé à partir des constantes cinétiques de leurs travaux (annexe III.2) permet d'obtenir la relation III.6 pour l'expression de la constante $\mathrm{k}_{-\mathrm{III.5}}$ en fonction de la température.

$$\mathrm{k}_{-\mathrm{III.5}} = 3{,}12 \cdot 10^{11} \exp(-\frac{75537}{R_{gp}T})\, m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1} \qquad \text{III.6}$$

De la même manière les auteurs donnent la constante de vitesse $k_{\mathrm{III.5}}$ pour différentes températures. Leurs résultats sont présentés dans le Tableau III.4. Toutefois, plus la température augmente, plus les constantes diminuent, ce qui physiquement, ne correspond pas aux variations attendues pour une constante de vitesse. Cela peut s'expliquer car les variations de la constante cinétique $k_{\mathrm{III.5}}$ ne sont pas très importantes sur cette plage de température. Les fluctuations des constantes pourraient donc être incluses dans l'incertitude de la mesure.

T (°C)	$k_{\mathrm{III.5}}$ ($m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$)
10	$1{,}98 \cdot 10^5$
22	$1{,}58 \cdot 10^{-5}$
30	$1{,}67 \cdot 10^{-5}$

Tableau III.4 : Constantes cinétiques pour l'hydrolyse du dioxyde d'azote en fonction de la température [PAR−88−01].

III.3.2.2. Sens prédominant de la réaction

Même à plus de 90°C, la constante cinétique inverse $\mathrm{k}_{-\mathrm{III.5}}$ ne dépasse pas les 4 $m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$, ce qui est beaucoup plus faible que $k_{\mathrm{III.5}}$, même en comparant sa valeur à 25°C. Cette réaction est donc largement favorisée dans le sens de la production de l'acide nitreux.

III.3.3. Hydrolyse du dioxyde d'azote / tétraoxyde d'azote.

N_2O_4 est plus soluble que NO_2 dans l'eau [KOM−78−01], c'est donc certainement lui qui s'hydrolyse en présence d'eau selon la réaction III.8.

$$2\, NO_{2(g)} = \mathrm{N}_2O_{4(g)} \qquad \text{III.7}$$

$$N_2O_{4(aq)} + H_2O_{(l)} = HNO_{2(aq)} + H^+_{(aq)} + NO^-_{3(aq)} \quad \text{III.8}$$

L'équilibre de la réaction entre NO_2 et N_2O_4 (équation III.7) est très rapide [LEF−80−01] et sera considéré ici comme instantanée. Quelques constantes thermodynamiques associées à cette réaction sont résumées dans le Tableau III.5 ci-après.

Auteur	[PAR−88−01] (25 °C)	[LEF−80−01]	[SCH−83−01] (25°C)
Constante thermodynamique $K_{\text{III.7}}$ (atm^{-1})	6,86	$\log(K_{\text{III.7}}) = 0{,}698 \cdot 10^{-9}\exp(\frac{6866}{T\ (K)})$	6,54

Tableau III.5 : Constantes thermodynamiques pour la réaction $2\ \mathrm{NO_{2\ (g)}} = \mathrm{N_2O_{4\ (g)}}$.

Dans la littérature, ces réactions sont généralement considérées de manière globale et la réaction bilan suivante est étudiée :

$$2\ NO_{2(aq)} + H_2O_{(l)} = HNO_{2(aq)} + H^+_{(aq)} + NO^-_{3(aq)} \quad \text{III.9}$$

L'expression de la cinétique pour cette réaction, en considérant qu'elle suit un processus élémentaire, est la suivante :

$$r_{\text{III.10}} = k_{\text{III.9}}[NO_2]^2 - k_{-\text{III.9}}[HNO_2][H^+][NO_3^-] \quad \text{III.10}$$

Les constantes cinétiques de cette réaction, pour différents auteurs à température ambiante, ont été résumées par Rayson et coll. [RAY−12−01].

Auteur	[PAR−88−01] (22°C)	[BEA−81−01] (25°C)	[SCH−83−01] (25°C)	[RAM−85−01] (25°C)
$k_{\text{III.9}}$ ($m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$)	$8{,}40 \cdot 10^4$	$1{,}00 \cdot 10^5$	$7{,}00 \cdot 10^4$	$5{,}00 \cdot 10^4$
$k_{-\text{III.9}}$ ($m^6 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1}$)	0	$5 \cdot 10^{-9}$	$8{,}9 \cdot 10^{-9}$	$1{,}22 \cdot 10^{-8}$

Tableau III.6 : Constantes cinétiques pour l'hydrolyse du dioxyde d'azote [RAY−12−01].

Malgré les disparités, ces constantes de vitesse sont du même ordre de grandeur pour la réaction directe ($k_{\text{III.9}}$ ~ 10^5 $m^3.mol^{-1}.s^{-1}$) et pour la réaction inverse ($k_{-\text{III.9}}$ ~ 10^{-8} $m^6.mol^{-2}.s^{-1}$). De plus, les valeurs de la constante directe sont du même ordre de grandeur que pour la réaction d'hydrolyse du dioxyde d'azote. Elles sont toutefois totalement différentes pour la réaction inverse.

III.3.3.1. Influence de la température

Rayson et coll. ont mesuré ces constantes cinétiques en essayant de s'affranchir au maximum de l'impact de réactions parallèles et du transfert de matière à l'interface liquide – gaz. Les constantes mesurées sont représentées en fonction de la température Figure III.9.

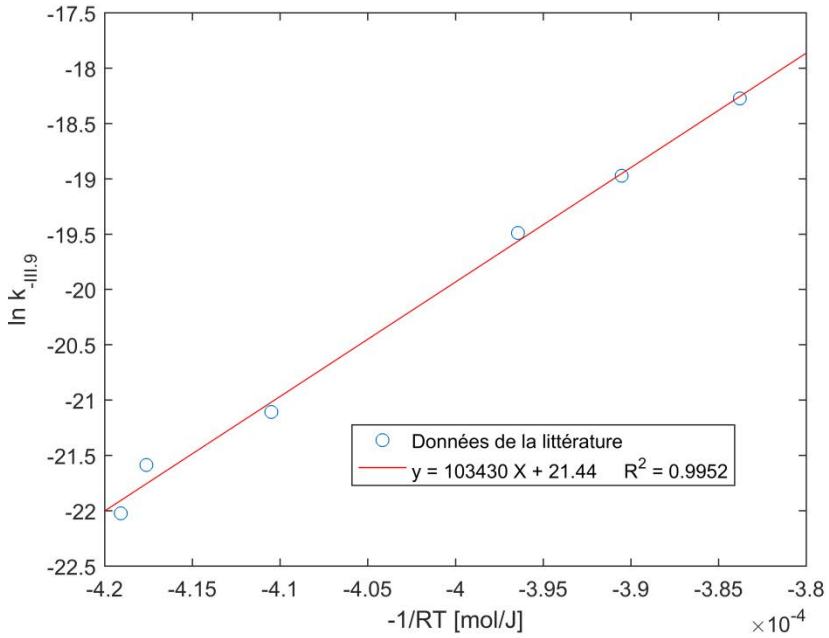


Figure III.10 : Diagramme d'Arrhenius pour la constante cinétique $k_{-III.9}$

Ces données permettent d'extraire une loi d'Arrhenius pour l'expression de la constante $k_{-III.9}$, exprimée en $m^6 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1}$ en fonction de la température.

$$k_{-III.9} = 2{,}05 \cdot 10^9 \exp\left(-\frac{103430}{R_{gp}T}\right) \qquad \text{III.11}$$

Le Tableau III.7 répertorie quelques valeurs calculées pour différentes températures.

Température (°C)	Constante cinétique $k_{-III.9}$ ($m^6 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1}$)
30	$2{,}97 \cdot 10^{-9}$
50	$3{,}77 \cdot 10^{-8}$
70	$3{,}57 \cdot 10^{-7}$
90	$2{,}64 \cdot 10^{-6}$

Tableau III.7 : Constantes cinétiques $k_{-III.9}$ en fonction de la température [RAY−12−01].

III.3.3.2. Sens prédominant de la réaction

La réaction inverse est largement minoritaire, ce qui fait qu'elle est souvent négligée dans la littérature. Pourtant son impact est important pour de fortes concentrations en acide nitrique et les plus hautes températures [RAY−12−01].

III.3.4. Prise en compte des deux réactions

Rayson et coll. [RAY−12−01] ont étudié la cinétique de décomposition globale de l'acide nitreux et concluent que les deux réactions précédentes entrent en jeux. L'équation bilan est alors donnée par la relation III.14.

$$2\,HNO_{2(aq)} \rightleftharpoons NO_{2(aq)} + NO_{(aq)} + H_2O_{(l)} \qquad \text{III.12}$$

$$2\,NO_{2(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons HNO_{2(aq)} + HNO_{3(aq)} \qquad \text{III.13}$$

$$(2\,x\ \text{III.12} - \text{III.13})\quad HNO_{3(aq)} + 2\,NO_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons 3\,HNO_{2(aq)} \qquad \text{III.14}$$

Les auteurs considèrent que la réaction limitante de ce mécanisme est l'hydrolyse des gaz III.13. La réaction III.12 est considérée comme très rapide par rapport à l'hydrolyse et est donc supposée à l'équilibre [RAY−12−01].

La concentration en dioxyde d'azote peut être définie à partir de la constante thermodynamique $K_{\text{III.12}}$ de la réaction III.12 d'après III.15.

$$K_{\text{III.12}} = [NO][NO_2]/\,[HNO_2]^2$$

$$[NO_2] = \frac{K_{\text{III.12}}[HNO_2]^2}{[NO]} \qquad \text{III.15}$$

La cinétique de la réaction III.13, qui est ici la réaction limitante, s'exprime selon III.16 avec la vitesse de la réaction $\mathrm{r}_{\text{III.14}}$ en mol·m^{-3}·s^{-1}.

$$\mathrm{r}_{\text{III.14}} = k_{\text{III.13}}\,[NO_2]^2 - k_{-\text{III.13}}[HNO_2][H^+][NO_3^-] \qquad \text{III.16}$$

En remplaçant la concentration en NO_2 par son expression, la cinétique est définie par la relation III.17, avec $K_{\text{III.5}}$ la constante d'équilibre thermodynamique.

$$\mathrm{r}_{\text{III.14}} = \frac{K_{\text{III.12}}^2 k_{\text{III.13}}\,[HNO_2]^4}{[NO]^2} - k_{-\text{III.13}}[HNO_2][H^+][NO_3^-] \qquad \text{III.17}$$

Finalement, en considérant que l'acide nitrique est totalement dissocié, la cinétique $\mathrm{r}_{\text{III.14}}$ est obtenue pour la décomposition de l'acide nitreux en solution acide (équation III.18).

$$\mathrm{r}_{\text{III.14}} = \frac{K_{\text{III.12}}^2 k_{\text{III.13}}\,[HNO_2]^4}{[NO]^2} - k_{-\text{III.13}}[HNO_2][HNO_3]^2 \qquad \text{III.18}$$

III.3.4.1. Influence de la température

Les valeurs des constantes cinétiques $K_{\text{III.12}}^2 k_{\text{III.13}}$ et $k_{-\text{III.13}}$ pour cette réaction ont été mesurées par Rayson et coll. pour différentes températures [RAY−12−01]. Des lois d'Arrhenius ont donc pu être définies à partir de ces valeurs et sont définies par les équations III.19 et III.20.

$$K_{\text{III.12}}^2 k_{\text{III.13}} = 4{,}68 \cdot 10^6 \exp(-\frac{85673}{RT}) \qquad m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1} \qquad \text{III.19}$$

$$k_{-\text{III.13}} = 2{,}05 \cdot 10^9 \exp(-\frac{103430}{RT}) \qquad m^6 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1} \qquad \text{III.20}$$

III.3.5. Conclusion sur la réaction gaz catalyseur

L'adsorption des oxydes d'azote dans l'acide nitrique constitue une première hypothèse, largement citée dans la littérature, pour décrire le phénomène qui fait le lien entre gaz et catalyseur. Cette hypothèse suppose que HNO_2 est le catalyseur, ou une espèce en équilibre rapide avec lui.

Les cinétiques r_{GZ} de la réaction volumique entre les oxydes d'azote et l'acide nitreux, dans la littérature, sont fonction de la concentration des gaz $[G]$, du catalyseur $[Z]$ et de l'acide nitrique $[H]$. Les températures jouent également un rôle et leur impact est retranscrit au travers de lois d'Arrhenius. Au final, la relation d'équilibre entre gaz et les espèces en solution pourrait être décrite par la relation III.21, avec les constantes cinétiques k_3 et k_{-3} [RAY−12−01].

$$r_{GZ} = k_3 \frac{[Z]^4}{[G]^2} - k_{-3}[H]^2\,[Z] \qquad \text{III.21}$$

$$K_3 = \frac{k_3}{k_{-3}}$$

Plusieurs cas sont ensuite à considérer :

- la cinétique de la réaction gaz - catalyseur est rapide par rapport à la cinétique de dissolution. Dans ce cas $[Z] = K_\alpha[G]$ avec K_α un facteur de proportionnalité qui dépend, entre autre, de la constante thermodynamique d'équilibre K_3.

- les deux cinétiques sont comparables, la concentration des espèces à la surface du solide va alors dépendre des flux de la réaction de dissolution $r_{disso}S_{solide}$ et de celui de la réaction volumique gaz et catalyseur $r_{GZ}V_{réacteur}$.

Pour une première approximation, afin d'initialiser les constantes dans le modèle, les constantes cinétiques évaluées au paragraphe III.3.4.1 pour la décomposition ou formation de l'acide nitreux seront considérées.

Dans tous les cas, cette réaction n'est pas la seule à expliquer la décroissance de la concentration en catalyseur. Elle se fait en effet en parallèle avec les échanges liquides - gaz et c'est la combinaison de ces phénomènes qui permet de quantifier la disparition du catalyseur.

Pour la dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique, les échanges liquide - gaz se font parallèlement à plusieurs niveaux :

- diffusion au travers du ciel du réacteur,
- bullage des NO_X au niveau du solide.
- bullages dans la solution d'un gaz externe.

Le paragraphe suivant a pour but de mettre ces phénomènes en équation afin de mieux les prendre en compte et de pouvoir ensuite les incorporer au modèle cinétique global de la dissolution.

III.4. Mise en équation des échanges gaz - liquide

Le paragraphe précédent montre que les échanges gaz et liquide doivent être pris en compte pour décrire la dissolution du dioxyde d'uranium. Cette sous partie a pour but de les mettre en équations. Le premier levier des échanges gaz - liquide est la solubilité d'un gaz et sa sursaturation en solution, les paragraphes suivants définissent ces deux éléments.

III.4.1. Solubilité d'un gaz

À l'équilibre, la solubilité d'une espèce gazeuse dans un liquide $[G]^{eq}$ est proportionnelle à sa pression partielle dans le gaz P_G^*. Cette relation est exprimée grâce à la loi de Henry (équation III.22).

$$[G]^{eq} = H_G \ P_G^* \qquad \text{III.22}$$

La constante de Henry $H(T)$ dépend de la nature du gaz, de la température et du liquide. La loi de Van't hoff permet de retranscrire la dépendance de cette constante par rapport à la température. (équation III.23). ΔH_{sol} est l'enthalpie de la dissolution du gaz.

$$H(T) = H_{298,15\ K} exp\left[-\frac{\Delta H_{sol}}{R_{gp}}\left(\frac{1}{298,15} - \frac{1}{T}\right)\right] \qquad \text{III.23}$$

Le tableau en annexe III.1 regroupe les données sur la solubilité du monoxyde d'azote, en fonction de la température, issues du Perry's chemical engineers' handbook [GRE−98−03]. Gravinese a extrapolé ces résultats lors de son stage [GRA−16−01], ce qui a permis de définir une loi d'évolution de la constante de Henry du monoxyde d'azote H_{NO} en fonction de la température.

$$H_{NO\ \text{à}\ T} = H_{NO\ \text{à}\ 293,15\ K} exp\left[-\frac{13943}{R_{gp}}\left(\frac{1}{293,15} - \frac{1}{T}\right)\right] \qquad \text{III.24}$$

D'autre part, Sanders [SAN−99−01] propose une compilation des constantes de Henri disponibles dans la littérature. le Tableau III.8 résume certaines des valeurs recensées pour NO, NO_2 et N_2O_4.

Espèce	Constante de Henry dans les conditions standard mol·l^{-1}·atm^{-1}	ΔH_{sol} J·mol^{-1}	Reference
Monoxyde d'azote NO	1.9·10^{-3}	12 470	[SCH−81−01]
	1.9·10^{-3}	14 130	[DEA−99−01]
Dioxyde d'azote NO_2	3.4·10^{-2}	14 960	[BER−70−01]
	1.2·10^{-2}	20 780	[CHA−84−01]
Peroxyde d'azote N_2O_4	1.4	-	[SCH−81−01]
Trioxyde d'azote N_2O_3	6.1·10^{-1}	-	[SCH−81−01]

Tableau III.8 : Constantes de Henry et leurs dépendances à la température [SAN−99−01].

Ainsi, la solubilité diminue avec la température. Cette observation pourrait expliquer que la réactivité des solutions décroit d'autant plus rapidement que la température est importante (Figure III.8 du paragraphe III.2.4). En effet, si le catalyseur est lié aux gaz, lorsque la solubilité décroit, la concentration en catalyseur décroit également en solution.

III.4.1.1. Concentration de sursaturation

Lorsque la concentration d'une espèce chimique dans un liquide est supérieure à ce qui est prévu par la loi de Henry, le liquide est dit sursaturé vis-à-vis de cette espèce chimique. Le coefficient de sursaturation S est le rapport entre la concentration de l'espèce en excès par rapport à sa concentration à l'équilibre (équation III.25) [LUB−95−01].

$$S = \frac{[G]}{[G]^{eq}} - 1 \qquad \text{III.25}$$

Lorsque la solution est en état de sursaturation, un dégazage va avoir lieu pour que le système revienne à un état d'équilibre.

III.4.2. Transfert de matière entre un gaz et un liquide

Le modèle du double film de Whitman [WHI−23−01] est fréquemment utilisé pour modéliser les échanges liquide - gaz. Ce modèle est simple mais permet d'obtenir un niveau suffisant de description [VIL−85−01]. Chaque film est considéré comme une couche d'épaisseur δ à travers laquelle les solutés diffusent en régime quasi stationnaire (Figure III.11).

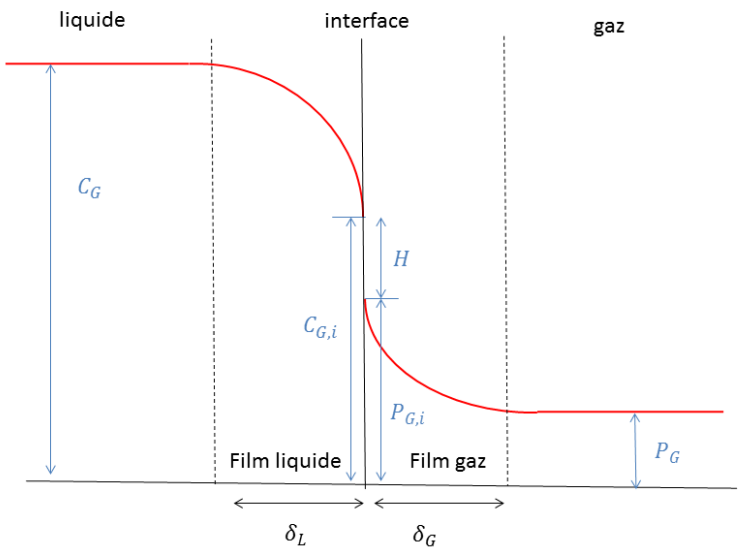


Figure III.11 : Profil des concentrations et pressions à l'interface gaz - liquide

Le flux exprimé ici est le flux sortant du liquide vers le gaz. $P_{G,i}$ est la pression partielle des gaz à l'interface. $[G]_i$ la concentration des gaz en phase liquide au niveau de l'interface.

Le flux de transfert par unité de volume à l'interface liquide gaz N_G s'exprime selon III.26. k_L est le coefficient de transfert partiel dans le film liquide exprimé en m.s^{-1}, k_G celui du film gaz. a correspond à l'aire interfaciale entre liquide et gaz rapportée au volume du réacteur et s'exprime donc en m^2·m^{-3}. $1/a$ correspond à la profondeur pour laquelle se fait l'échange dans le réacteur.

$$N_G = k_G a \left(P_{G,i} - P_G\right) = k_L a \left([G] - [G]_i\right) \qquad \text{III.26}$$

En supposant que l'équilibre thermodynamique est atteint à l'interface, la loi de Henry peut alors s'appliquer (équation III.27).

$$HP_i = [G]_i \qquad \text{III.27}$$

Le flux de diffusion N_G par unité de volume est alors fonction de la conductance globale de transfert côté liquide K_L définie par III.28.

$$N_G = K_L a \left([G] - H\, P_G\right)$$
$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{H}{k_G} \qquad \text{III.28}$$

En général, le terme de résistance associé au gaz est beaucoup plus important que celui du liquide (k_G/H >> k_L). La conductance du film est donc approximée au coefficient de transfert côté liquide k_L.

Pour la théorie du film, Le coefficient de transfert k_L., s'exprime également selon III.31 avec D_G est la diffusivité molaire du gaz dissous et δ_L l'épaisseur du film liquide à l'interface gaz – liquide [WHI−23−01].

$$k_L = \frac{D_G}{\delta_L} \qquad \text{III.29}$$

Pour des milieux triphasiques, trois mécanismes peuvent avoir lieu pour les échanges liquide - gaz :

1) Le gaz dissous s'échappe par diffusion dans le ciel du réacteur. Dans ce cas, plus l'interface gaz-liquide et plus le coefficient de transfert de matière sont importants, plus le dégazage est rapide.

2) Une phase gaz existe en solution, par exemple du gaz piégé dans les pores du solide. La diffusion du gaz en excès se fait alors localement vers cette poche de gaz, qui va s'échapper de la solution sous la forme d'une bulle.

3) Si la concentration en gaz est très importante localement, une phase gaz se forme spontanément dans la solution. Le même mécanisme que celui cité précédemment mène alors à la naissance d'une bulle, ce phénomène a été expliqué en détail dans la thèse de Marc [MAR−14−01].

III.4.3. Échange gaz liquide au travers du ciel de réacteur

D'après le paragraphe précédent, le flux de diffusion du gaz au travers du ciel du réacteur s'exprime donc par l'expression III.30 . Lorsque seule la diffusion des gaz au travers du ciel de réacteur est considérée, l'aire interfaciale a est facile à définir car elle correspond à la section du réacteur, **ramenée à son volume**.

$$N_{G,ciel} = k_L a \left([G] - H\, P_{G,ciel}\right) \qquad \text{III.30}$$

De nombreuses corrélations existent la littérature pour exprimer Le coefficient de transfert moyen, ou conductance du film liquide, en fonction des conditions hydrodynamique et de la géométrie du réacteur. Pour de la convection forcée sur une surface plane, k_L s'exprime selon III.31 [GRE−98−02], d_{ciel} est alors le diamètre de la section du réacteur.

$$k_L = \frac{D_G}{d_{ciel}} 0{,}646 Re^{0.5} Sc^{1/3} \qquad \text{III.31}$$

$$Re = \frac{d_{ciel} v_{fluide} \rho}{\mu} \qquad Sc = \frac{\mu}{\rho D_G}$$

En l'absence d'agitation, pour un film stagnant, la corrélation est la suivante :

$$k_L = \frac{D_G}{d_{ciel}} 8/\pi \qquad \text{III.32}$$

Les échanges liquide - gaz au travers du ciel du réacteur dépendent donc surtout de trois éléments :

- la section du réacteur, plus celle-ci est importante, plus le dégazage est favorisé,
- la solubilité du gaz, qui dépend elle-même de la température et de la pression partielle du gaz dans le ciel du réacteur,
- l'épaisseur de la couche limite, qui est-elle impactée par les conditions hydrodynamiques au sein du réacteur.

III.4.4. Échanges gaz liquide au travers des bulles

Le but de ce paragraphe est de décrire le flux d'échange gaz – liquide, mais cette fois ci par bullage. De la même manière que précédemment, l'échange va dépendre du coefficient de transfert de matière et de l'aire interfaciale entre le liquide et les bulles. Il peut donc s'exprimer par l'expression III.33. $P^*_{G,bulle}$ est la pression partielle du gaz étudié au sein de la bulle.

$$N_{G,bulle} = k_{L,bulle}\, a_{bulle}\left([G] - HP^*_{G,bulle}\right) \qquad \text{III.33}$$

Deux cas sont à distinguer :

1. les bulles sont créées artificiellement par l'expérimentateur avec une canne de bullage en solution. Dans ce cas $P^*_{G,bulle}$ est nulle car il n'y a pas d'oxyde d'azote au sein des bulles. Le flux d'échange des gaz à plutôt tendance à aller de la solution à la phase gaz.
2. les bulles sont créées par la réaction de dissolution au niveau de la surface du solide. Dans ce cas l'hypothèse est faite que ces bulles contiennent uniquement des NO_X. La pression partielle des bulles $P^*_{G,bulle}$ est alors égale à 1. Dans ce cas, au contraire, l'échange se fait depuis la phase gaz vers la solution.

L'aire interfaciale ainsi que le coefficient de transfert de matière doivent donc être définis en prenant en compte les bulles.

III.4.4.1. Aire interfaciale pour les bulles

L'aire interfaciale a_{bulle} dépend du diamètre moyen des bulles d_b. Elle dépend également du nombre de bulles n_{bulle}. Ce dernier peut être définit à partir de la rétention gazeuse β_{gaz} et du volume d'une bulle (équation III.35) . $V_{réact}$ est le volume total du réacteur.

$$\beta_{gaz} = \frac{V_{gaz}}{V_{réact}} \qquad \text{III.34}$$

$$n_{bulle} = \beta_{gaz}\, V_{réact} \frac{6}{\pi\, {d_b}^3} \qquad \text{III.35}$$

$$a_{bulle} = \frac{n_{bulle}\, \pi\, {d_b}^2}{V_{réact}} = \frac{6\, \beta_{gaz}}{d_b} \qquad \text{III.36}$$

Plus l'aire interfaciale est importante, plus les échanges sont rapides en solution. Cette observation peut expliquer pourquoi, lorsque de l'azote est bullé en solution (paragraphe III.2.1), la vitesse de la réaction décroit très rapidement.

III.4.4.2. Diamètre moyen des bulles

Les bulles sont nucléées dans les pores du solide, ou par la canne de bullage utilisée par l'expérimentateur. Elles se détachent à partir d'un certain diamètre. Pour le définir, Van Krevelen [VAN−50−01] propose une corrélation qui prend en compte la force d'Archimède (équation III.37), qui pousse la bulle à se détacher, et la force de tension de surface (équation III.38), qui la retient. d_0 est ici le diamètre de la faille ou de l'orifice de la canne de bullage. γ est la tension de surface au niveau de la bulles et g la constante gravitationnelle.

$$F_{archimède} = \frac{\pi \ g \ \Delta\rho \ {d_b}^3}{6} \qquad \text{III.37}$$

$$F_{tension\ de\ surface} = \pi \gamma \ d_0 \qquad \text{III.38}$$

$${d_b}^3 = \frac{6 \gamma \ d_0}{g \ \Delta\rho} \qquad \text{III.39}$$

La croissance des bulles lors de leur ascension dans la solution est considérée comme négligeable sur quelques dizaines de centimètres. Le diamètre moyen d'une bulle sera donc approximé à son diamètre lors de son détachement.

Lorsque les bulles sont créées par la réaction de dissolution, ces dernières sont créées dans les pores du solide. Le diamètre est donc lié à la porosité du solide.

III.4.4.3. Nombre de bulles ou rétention des gaz β_{gaz}

À partir d'un bilan sur le nombre de bulles en solution, qui correspond au nombre de bulles nucléées moins les bulles qui éclatent à la surface, et en supposant ce nombre de bulle en solution comme constant en fonction du temps, le nombre de bulles nucléées est une fonction du nombre de sites de nucléation N_{sites} et de la fréquence de nucléation $f_{nucléation}$.

La fréquence d'éclatement des bulles de la solution à la surface dépend du nombre de bulles n_{bulle}, de la vitesse des bulles u_G et de la hauteur $h_{réacteur}$ du réacteur.

Un bilan sur la solution donne ainsi :

$$\frac{d\ n_{bulle}}{dt} = N_{sites}\ f_{nucléation} - n_{bulle} \frac{u_G}{h_{réacteur}} = 0 \qquad \text{III.40}$$

Le nombre de bulles est alors :

$$n_{bulle} = \frac{N_{sites} f_{nucléation} h_{réacteur}}{u_G} \qquad \text{III.41}$$

Si le bullage « naturel » est considéré, le nombre de sites de nucléation dépend encore une fois certainement de la porosité du solide. La fréquence de nucléation va dépendre de la profondeur des failles mais également de la concentration en catalyseur au sein de ces dernières.

III.4.4.4. Vitesse de glissement des bulles.

C'est la vitesse relative du gaz par rapport au liquide. Pour des débits inférieurs à 0,05 m.s^{-1}, la vitesse de glissement est égale à la vitesse de montée des bulles u_B. Stokes définit cette vitesse par un bilan des forces appliquées à une sphère rigide III.42 [TRE−81−01]. Ici et pour l'ensemble des équations suivantes $\Delta\rho$ est assimilable à la masse volumique du liquide ρ_L qui est bien plus importante que ρ_G.

$$u_B = \frac{\Delta\rho g}{18\,\eta} {d_b}^2 \qquad \text{III.42}$$

III.4.4.5. Coefficient de transfert $k_{L\,,bulle}$

Le coefficient de transfert côté liquide k_L s'exprime à partir du nombre de Sherwood. Hughmark [HUG−67−01] propose la corrélation III.43. D_L est la diffusivité molaire du liquide, μ_L sa viscosité, ρ_L sa densité et *g* la constante gravitationnelle.

$$Sh_L = \frac{k_L\ d_b}{D_L} = 2 + b\ Re_G^{0,779} Sc_L^{0,546} \left(\frac{d_b\ g^{1/3}}{{D_L}^{2/3}}\right)^{0,116}$$

$b = 0{,}061$ pour une bulle seule

III.43

$b = 0,0187$ pour un essaim de bulle

$$Re_G = \frac{d_b\, u_S\, \rho_L}{\mu_L} \qquad Sc_L = \frac{\mu_L}{\rho_L\, D_L}$$

Ces équations montrent que le coefficient de transfert de matière est impacté par l'hydrodynamique du réacteur. Plus la solution est agitée, plus le dégazage est important. La baisse de réactivité observée lors de l'agitation (chapitre 1 paragraphe I.6.1.2) peut donc être en grande partie impactée par le dégazage.

III.4.5. Conclusion échange liquide-gaz

Le transfert de matière a donc également un rôle à jouer à l'interface liquide gaz. Deux phénomènes sont à prendre en compte : le dégazage par le ciel du réacteur (équation III.44) et le dégazage par bullage (équation III.45).

$$N_{G,ciel} = k_L a \left([G] - H\ P^*_{G,ciel}\right) \qquad \text{III.44}$$

$$N_{G,bulle} = k_{L,bulle} a_{bulle} \left([G] - H\ P^*_{G,bulle}\right) \qquad \text{III.45}$$

Le flux à l'interface est impacté notamment par les éléments suivants :

- La concentration de gaz [G] qui dépend de la solubilité, de la fréquence de nucléation et de l'hydrodynamique dans le réacteur,
- les aires interfaciales entre gaz et liquide qui dépendent de la taille et du nombre de bulles en solution, ainsi que de la section du réacteur.
- La solubilité des gaz $H\ P^*_{G,ciel}$. Celle-ci est impactée par la température et la pression partielle des NO_X.
- L'hydrodynamique du réacteur, qui a un impact sur les coefficients de transfert de matière k_L. Plus l'agitation est importante, plus le dégazage est important.

Les échanges à l'interface liquide – gaz, ainsi que la réaction volumique évoquée au paragraphe précédent, permettent de déterminer la stabilité du catalyseur en solution.

III.5. Conclusion

Le catalyseur est lié aux oxydes d'azote. Sa concentration dans le réacteur dépend donc de plusieurs phénomènes en parallèle. Pour le cas HGZ, dans lequel la dissolution produit les gaz, qui produisent ensuite le catalyseur, ces phénomènes sont les suivants :

- le gaz est produit par la réaction de dissolution, il est dissous en solution dans un premier temps jusqu'à atteindre la concentration de saturation.
- Une fois cette concentration atteinte, l'équilibre est dépassé et la solution dégaze, les NO_X vont alors passer dans le ciel du réacteur et/ ou mener à la production de bulles si la géométrie du solide le permet.
- En parallèle, les gaz sont consommés pour produire le catalyseur. Si la cinétique de cette réaction est lente, il met un certain temps à se former. Si au contraire, la cinétique est rapide, il est très rapidement en équilibre avec les gaz. Sa concentration est dans ce cas proportionnelle à celle des gaz en solution.

Le cas HZG donne quant à lui le schéma suivant :

- le catalyseur est produit par la réaction de dissolution.
- Il est instable et mène à la production des gaz. Si la cinétique de cette réaction est lente, c'est cette fois ci les gaz qui mettent un certain temps à se former.
- Une fois la concentration de saturation des gaz atteinte, la solution dégaze, ce qui va déplacer la réaction gaz catalyseur dans le sens de la consommation du catalyseur.

La complexité des interactions entre ces différents phénomènes nécessite la mise en place d'un modèle pour mieux les comprendre et quantifier leur impact sur les cinétiques de dissolution. Ce modèle doit inclure les éléments suivants :

- l'aspect autocatalytique de la réaction,
- la diffusion des espèces à l'interface solide – liquide,
- la réaction entre catalyseur et gaz,
- le dégazage de la solution, c'est-à-dire la diffusion des espèces à l'interface gaz – liquide.

III.6. Liste des figures

Figure III.1 : Montage expérimental pour l'étude de l'influence du dégazage sur les cinétiques de dissolution. Photo : solution couverte d'un film d'huile de paraffine. 117
Figure III.2 : Résultats pour l'étude du lien entre dégazage et cinétiques de dissolution. Solutions chargées en cuivre, $C0$ = 4,8 M, T = 50°C et X = 0,85. 118
Figure III.3 : Protocole expérimental pour étudier l'influence des échanges gaz-liquide. 119
Figure III.4 : Impact d'un flux de N_2 ou de NO_X sur la réactivité de la solution de dissolution. Solutions chargées en cuivre, $C0$ = 4,8 M, T = 50°C et X = 0,88. 120
Figure III.5 : Schéma et photo du montage expérimental pour comparer l'influence de NO et NO_2 sur les cinétiques de dissolution. 122
Figure III.6 : Influence sur les cinétiques de la présence de monoxyde ou dioxyde d'azote en ciel de cellule. X = 1 avant injection des gaz, T = 50°C, [HNO_3] = 5,3 mol·l^{-1}. 123
Figure III.7 : Influence sur les cinétiques de la présence de monoxyde ou dioxyde d'azote en ciel de cellule de cellule. Zoom sur les oxydes d'azotes. 124
Figure III.8 : Influence de la température et du vieillissement sur la perte de réactivité des solutions. Solutions chargées en UO_2. Cellule de dissolution à ciel ouvert. $C0$ = 4,8 M et X = 0,98. 125
Figure III.9 : Lien entre le gaz et le catalyseur, deux scénarios. 126
Figure III.10 : Diagramme d'Arrhenius pour la constante cinétique $k - III.9$ 130
Figure III.11 : Profil des concentrations et pressions à l'interface gaz - liquide 134

III.7. Liste des tableaux

Tableau III.1 : Quelques propriétés des oxydes d'azotes [GRE−98−03]..... 121
Tableau III.2 : Conditions expérimentales pour la production des différents oxydes d'azote..... 121
Tableau III.3 : Constantes cinétiques pour la recombinaison des oxydes d'azote [RAY−12−01]..... 128
Tableau III.4 : Constantes cinétiques pour l'hydrolyse du dioxyde d'azote en fonction de la température [PAR−88−01]..... 128
Tableau III.5 : Constantes thermodynamiques pour la réaction $2\ NO2\ (g) = N2O4\ (g)$*..... 129*
Tableau III.6 : Constantes cinétiques pour l'hydrolyse du dioxyde d'azote [RAY−12−01]..... 129
Tableau III.7 : Constantes cinétiques $k - III.9$ *en fonction de la température [RAY−12−01]. 130*
Tableau III.8 : Constantes de Henry et leurs dépendances à la température [SAN−99−01]..... 133

III.8. Références bibliographiques

[BEA−81−01] B.D. BEAKE, R.B. MOODIE, "Role of the reaction of nitric oxide with oxygen in the decomposition of nitrous acid in aqueous acid solution", *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions,* vol. 2, nº6, 1995, p. 1045-1048.

[BER−70−01] V. M. BERDNIKOV & N. M. BAZHIN. « Oxidation-reduction potentials of certain inorganic radicals in aqueous solutions ». *Russian Journal of. Physical Chemistry*, English Translation, vol. 44, p. 395–398, 1970.

[DEA−99−01] J. DEAN, *Lange's Handbook of chemistry,* fifteenth edition, McGraw –hill international editions, New York, 1999.

[CHA−84−01] W. L. CHAMEIDES, « The photochemistry of a remote marine stratiform cloud». *Journal of Geophysical Research*, vol. 89D, p. 4739–4755, 1984.

[DES−17−01] N. DESIGAN, N. P. BHATT, N. K. PANDEY, U. KAMACHI MUDALI, R. NATARAJAN,J. B. JOSHI, « Mechanism of dissolution of nuclear fuel in nitric acid relevant to nuclear fuel reprocessing», *Journal of radio analytical Nuclear Chemistry*, vol. 312, nº1, 2017, p. 141-149.

[FUK−91−01] T. FUKASAWA, Y. OZAWA & F. KAWAMURA, « Generation and decomposition behavior of nitrous acid during dissolution of UO_2 pellets by nitric acid », *Journal of nuclear technology*, vol. 94, nº1, 1991, p. 108-113.

[GRA−16−01] A. GRAVINESE, *Étude de la dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique. Étude du lien entre gaz et catalyseur*, Rapport de stage de l'École Nationale Supérieur des Industries Chimiques, septembre 2016.

[GRE−98−01] D.W. GREEN, J.O. MALONEY & R.H. PERRY, «Physical and chemical data. Heats and free energies of formation», *Perry's chemical engineers' handbook*. McGraw-Hill 1998, chap. 2 p. 187.

[GRE−98−02] D.W. GREEN, J.O. MALONEY & R.H. PERRY, «Mass transfer. Mass transfer correlations for flow past submerged object», *Perry's chemical engineers' handbook*. McGraw-Hill 1998, chap. 5 p. 65.

[GRE−98−03] D.W. GREEN, J.O. MALONEY & R.H. PERRY, «Physical and chemical data. Physical properties of the elements and inorganic compounds», *Perry's chemical engineers' handbook*. McGraw-Hill 1998, chap. 2 p. 20.

[HUG−67−01] G. A. HUGHMARK, « hold up and mass transfer in bubble column. », *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, vol.6, n°2, 1967, p. 218 – 220.

[IKE−95−01] Y. IKEDA, Y. YASUIKE, K. NISHIMURA, S. HASEGAWA & Y. TAKASHIMA, « Kinetic study on dissolution of UO_2 powders in nitric acid », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 224, nº3, 1995, p. 266-272.

[JON−99−01] S. F. JONES, G. M. EVANS & K. P. GALVIN, « Bubble nucleation from gas cavities – A review », *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 80, nº1, 1999, p. 27-50.

[KOM−78−01] H. KOMIYAMA, H. INOUE, « Reaction and transport of nitrogen oxides in nitrous acid solutions », *Journal of chemical engineering of Japan*, vol. 11, nº1, 1978, p. 25-32.

[LEF−80−01] J. B. LEFERS, *Absorption of nitrogen oxides into diluted and concentrated nitric acid*, Thèse de l'université de Delft, 1980.

[LEM−96−01] M. LEMAIRE, *Optimisation des conditions opératoires de production de vapeurs nitreuses par réduction électrochimique d'acide nitrique*, Thèse de l'université Paul Sabatier, 1996.

[LIG−06−01] G. LIGER–BELAIR, « Nucléation, ascension et éclatement d'une bulle de champagne », *Annales de Physique*, vol. 31, nº2, 2006, p. 1-133.

[LUB−95−01] S. D. LUBETKIN, « The fundamentals of bubble evolution », *Chemical Society Reviews*, vol. 24, nº4, 1995, p. 243-250.

[MAR−14−01] P. MARC, *Etude de réactions hétérogènes autocatalytiques. Application à la dissolution du dioxyde d'uranium*. Thèse de l'université de Lorraine, 17 décembre 2014.

[NIS−95−01] K. NISHIMURA, T. CHIKAZAWA, S. HASEGAWA, H. TANAKA, Y. IKEDA, Y. YASUIKE & Y. TAKASHIMA, « Effect of nitrous acid on dissolution of UO_2 powders in nitric acid – Optimal conditions for dissolving UO_2 », *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 32, nº1, 1995, p. 157-159.

[PAR−88−01] J. Y. PARK & Y. N. LEE, « Solubility and decomposition kinetics of nitrous acid in aqueous solution », *The journal of physical chemistry,* vol.92, n°22 1988.

[RAM−85−01] M. S. RAM & D. M. STANBURY, « Kinetics and equilibria for reactions of the hexachloroiridate redox couple in nitrous acid », *Inorganic chemistry*, vol. 24, nº19, 1985, p. 2954-2962.

[SAK−88−01] T. SAKURAI, A. TAKAHASHI, N. ISHIKAWA & Y. KOMAKI, « The composition of NOx generated in the dissolution of uranium dioxide », *Nuclear Technology*, vol. 83, nº1, 1988, p. 24 - 30.

[SAN−99−01] R. SANDER, « Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry», (version 3), http://www.henrys-law.org/henry-3.0.pdf, 1999.

[SCH−81−01] S.E. SCHWARTZ & W.H. WHITE, « Solubility equilibria of the nitrogen oxides and oxyacids in dilute aqueous solution », *Advances in environmental science and engineering*, vol.4, 1981.

[SCH−83−01] S.E. SCHWARTZ & W.H. WHITE, « Kinetics of reactive dissolution of nitrogen oxides into aqueous solution », *Advances in environmental science and technology*, vol.12, 1983.

[SIC−11−01] D. SICSIC, Modélisation thermodynamique et cinétique de la réduction de l'acide nitrique concentré. Thèse de l'université Pierre et Marie Curie (Paris 6), 2011, p. 40 - 54.

[SIC−14−01] D. SICSIC, F. BALBAUD-CÉLÉRIER & B. TRIBOLLET, « Mechanism of nitric acid reduction and kinetic modelling », *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2014, n°36, 2014, p. 6174 - 6184.

[RAY−12−01] M. S. RAYSON, J. C. MACKIE, E. M. KENNEDY & B. Z. DLUGOGORSKI, « Accurate rate constants for decomposition of aqueous nitrous acid », *American Chemical Society*, vol. 51, n°1, 2012, p. 2178 - 2185.

[TRE−81−01] R. E. TREYBAL, « Gas liquid operations », *Mass transfer operations,* third edition, McGraw-Hill chemical engineering series, 1980.

[VAL−05−01] K. - M. VALANT, *Hétéronucléation des bulles dans des liquides sursaturés en CO_2*, Thèse de l'université de Marne–la−Vallée, 7 octobre 2005.

[VAN−50−01] W. VAN KREVELEN & P. J. HOFTIJZER, « Kinetics of Gas-Liquid Reactions Part I. General theory», *Chemical Engineering Progress* vol. 46, 1950, p.146-157.

[VIL−85−01] J. VILLERMAUX, *Génie de la réaction chimique : conception et fonctionnement des réacteurs*, Technique et documentation – Lavoisier, Paris 1985, p. 401

[WHI−23−01] W. G. WHITMAN, « The two-film theory of gas absorption », *chemical and metallurgical engineering*, vol. 29, 1923, p.146-148.

[WIL−86−01] P. M. WILT, « Nucleation rates and bubble stability in water - carbon dioxide solutions », *Journal of colloid and interface science*, vol. 112, n°2, 1986, p. 530-538.

Chapitre 4

-

Modèle de la dissolution

IV Chapitre 4 – Modèle de la dissolution

Les phénomènes observés et décrits dans les chapitres précédents sont nombreux et peuvent parfois être antagonistes. Cela rend difficile l'évaluation de l'impact de certains paramètres sur la dissolution, comme par exemple l'influence des gaz, de la taille des particules ou de l'agitation. Un modèle est donc nécessaire pour avancer dans la compréhension de la dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique, et permettre à terme le dimensionnement de réacteurs optimaux pour la dissolution du combustible nucléaire en milieu nitrique.

Certains auteurs ont pris en compte l'aspect autocatalytique de la réaction dans leurs modèles de dissolution. C'est le cas de Ikeda et Marc [IKE−95−01][MAR−14−01]. D'autres ont émis l'hypothèse d'une réaction entre le gaz et le catalyseur, sans prendre en compte l'impact de sa cinétique sur les concentrations des espèces en solutions [NIS−95−01][FUK−91−01]. L'impact du transport de matière à l'interface solide – liquide sur l'accumulation du catalyseur à l'interface solide liquide a également été mis en évidence récemment par Desigan et coll. et Marc [MAR−14−01][DES−17−01].

Cependant, jusqu'à présent, aucun des modèles proposés dans la littérature ne prend en compte l'ensemble des phénomènes observés.

Le modèle proposé ici intègre l'ensemble de ces éléments, qui sont décrits Figure IV.1 et résumés ci-dessous :

- des phénomènes chimiques, tel que les cinétiques de la réaction de dissolution **autocatalysée** estimée au chapitre 2 et de la **réaction entre catalyseur et gaz** envisagée au chapitre 3,
- mais surtout les phénomènes physiques propres au réacteur qui, bien que indispensables, sont rarement considérés pour décrire la cinétique globale. C'est par exemple le cas des transferts de matières aux **interfaces solide – liquide**, mentionnés au chapitre 2, mais également des échanges à **l'interface liquide-gaz.**

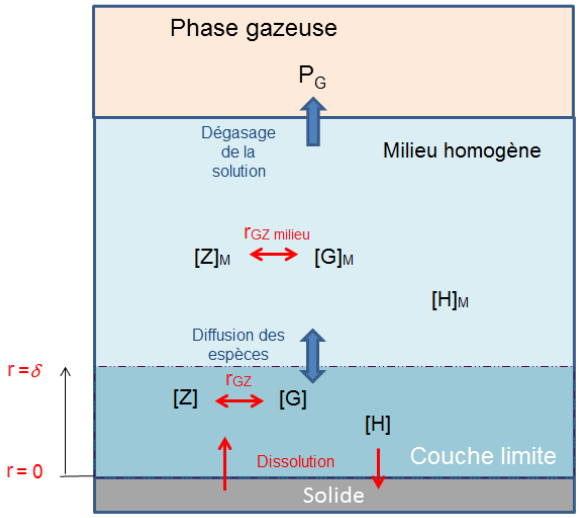


Figure IV.1 : Schéma des différents éléments à prendre en compte dans le modèle de dissolution.

Jusqu'à présent, la seule hypothèse considérée dans la littérature est que réaction de dissolution produit du catalyseur, qui donne à son tour les gaz de dissolution (hypothèse qui sera nommée par la suite HZG) [NIS−95−01][IKE−95−01]. Cependant, il est aussi possible que le gaz soit le produit de la réaction, et qu'il mène ensuite à production du catalyseur (hypothèse HGZ). Le modèle développé ici permettra de tester ces deux hypothèses, HGZ et HZG.

Des nombres adimensionnels, caractérisant les couplages entre différents phénomènes de transfert ou de réaction seront également identifiés. En effet, selon la géométrie du réacteur ou la morphologie du solide, certains phénomènes seront plus ou moins limitants pour la vitesse de dissolution. La définition de ces nombres adimensionnels permettra de quantifier leurs influences selon les réacteurs considérés.

IV.1. Plan du chapitre 4

IV Chapitre 4 – Modèle de la dissolution 145

IV.1. Plan du chapitre 4 148

IV.2. Modèle cinétique global 149

IV.2.1. Cinétiques des réactions considérées 149

IV.2.1.2. Cinétique de la réaction volumique gaz → catalyseur 150

IV.2.2. Les paramètres liés au transfert de matière 150

IV.2.3. Bilans matières 152

IV.2.4. Conditions aux limites 154

IV.2.5. Conclusion sur le modèle 155

IV.3. Bilan adimensionnel 156

IV.3.1. Temps caractéristiques 156

IV.3.2. Nombres adimensionnels 157

IV.3.3. Conclusion 160

IV.4. Choix du scénario 162

IV.4.1. Accumulation de l'acide nitrique à la surface du solide 162

IV.4.2. Accumulation du gaz à la surface du solide 162

IV.4.3. Accumulation du catalyseur à la surface du solide 164

IV.4.4. Conclusion sur l'accumulation des espèces dans la couche limite 165

IV.4.5. Scénario HGZ et HZG avec les constantes de la littérature 165

IV.4.6. Conclusion sur les constantes de la littérature $\boldsymbol{k3}$ et $\boldsymbol{k-3}$ 167

IV.4.7. Scénario HGZ 168

IV.4.8. Scénario HZG 171

IV.4.9. Conclusion sur le choix du scénario 172

IV.5. Description des profils de dissolution 173

IV.5.1. Description des profils des courbes de dissolution 173

IV.5.2. Influence du rayon initial des particules sur l'accumulation 176

IV.5.3. Conclusion sur les profils des courbes de dissolution 178

IV.6. Conclusion 178

IV.7. Liste des figures 180

IV.8. Liste des tableaux 180

IV.9. Références bibliographiques 181

IV.2. Modèle cinétique global

La démarche pour l'élaboration d'un modèle pour un réacteur a été présentée figure I.6 du chapitre 1.

La première étape de cette démarche est de définir les cinétiques chimiques des réactions ayant lieu dans le réacteur. Celles-ci ont été déterminées dans les chapitres 2 et 3 et sont rappelées au paragraphe IV.2.1.

La deuxième étape concerne l'estimation des paramètres du transport de matière, qui sont définis au paragraphe IV.2.2.

Finalement, le modèle global de la cinétique de la dissolution, qui prend en compte à la fois la cinétique chimique et l'impact des transferts de matière, est développé par la suite, en considérant le cas d'un réacteur idéal, parfaitement agité pour sa phase homogène.

IV.2.1. Cinétiques des réactions considérées

Les réactions considérées pour la modélisation sont la réaction de dissolution et la réaction entre gaz et catalyseur, qui est ici décrite par une seule réaction. En effet, même si de nombreuses autres réactions sont envisageables en milieu nitrique, la modélisation s'enrichira au fur et à mesure de son développement, en complexifiant le problème si les phénomènes pris en compte ne suffisent plus à représenter ce qui se passe expérimentalement. Dans un premier temps, seules les deux réactions mentionnées précédemment sont considérées, car elles peuvent suffire à donner une description précise de la dissolution.

Ce paragraphe défini les réactions et cinétiques choisies pour la modélisation, à partir des conclusions des chapitres précédents.

IV.2.1.1. Cinétique de la réaction surfacique de dissolution r_{disso}

La vitesse de dissolution est exprimée en mol·m^{-2}·s^{-1} selon l'équation IV.1. Les constantes cinétiques et les ordres de la réaction sont supposés identiques à ceux mesurés expérimentalement au chapitre 2. Leurs valeurs sont rappelées dans le Tableau IV.1. L'influence de la température sur les cinétiques est prise en compte au travers de la loi d'Arrhenius pour les constantes k_{nc} et k_c.

$$r_{disso} = k_{nc}[H]^{n_1} + k_c[H]^{n_2}[Z]^p$$
$$k_{nc} = A_{nc}\exp\left(-\frac{E_{A_{nc}}}{R_{gz}T}\right) \qquad k_c = A_c\exp\left(-\frac{E_{A_c}}{R_{gz}T}\right) \qquad \text{IV.1}$$

	Non catalysée	Catalysée	
Ordres de la réaction	n_1	n_2	p
	3,4279 [MAR−14−01]	3,1 ± 0,32	0,54 ± 0,07
Énergies d'activation kJ·mol^{-1}	Ea_{nc}	Ea_c	
	62,7 ± 3,65	70,4 ± 4,44	
Facteurs de fréquence mol^{1-x}·m^{3y-2}·s^{-1}	A_{nc}	A_c	
	1,2·10^{-8} ± 0,15·10^{-8}	2,5·10^{-4} ± 1,0·10^{-4}	

Tableau IV.1 : Constantes cinétiques mesurées expérimentalement par ombroscopie.

La sensibilité du modèle par rapport à ces constantes et à la marge d'erreur expérimentale sur leurs mesures est décrite en annexe IV.1.

IV.2.1.2. Cinétique de la réaction volumique gaz → catalyseur r_{gz}

Cette vitesse est exprimée en mol·m^{-3}·s^{-1}. Dans un premier temps, et pour initier le modèle, les cinétiques de la littérature pour la décomposition ou formation de l'acide nitreux sont considérées. Ces dernières sont rappelées à l'équation IV.2 [RAY−12−01].

$$r_{gz} = k_3 \frac{[H]^4}{[G]^2} - k_{-3}[Z][H]^2$$

$$k_3 = 4{,}68 \cdot 10^6 \exp\left(-\frac{85673}{R_{gz}T}\right) \qquad [m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}] \qquad \text{IV.2}$$

$$k_{-3} = 2{,}05 \cdot 10^9 \exp\left(-\frac{103430}{R_{gz}T}\right) \qquad [m^6 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1}]$$

Pour utiliser cette loi, il ne faut pas que la concentration en gaz soit nulle. L'acide nitrique se dismute naturellement, ce qui fait que la concentration des NO_X en solutions n'est jamais tout à fait nulle. Dans la littérature, sa valeur a été identifiée à 10^{-6} mol·m^{-3} à température ambiante et pour une concentration en acide nitrique de 5 mol·l^{-1}. De même la concentration en acide nitreux n'est jamais égale à zéro mais, bien que dépendant de beaucoup de facteurs, sa valeur minimale peut être approximée à 10^{-8} mol·m^{-3} [SIC−11−01].

Dans le cas de l'hypothèse HGZ, r_{gz} est positive. A l'inverse, lorsque l'hypothèse HZG est étudiée, r_{gz} est négative car c'est le terme avec le catalyseur qui prédomine alors. Dans les bilans matière, ce changement de signe explique pourquoi seules les conditions aux limites, à la surface du solide, sont impactées par un changement de scénario et non les bilans matière globaux dans la couche limite et le milieu.

IV.2.2. Les paramètres liés au transfert de matière

Les paramètres du transfert de matière dépendent de la géométrie du réacteur, de son hydrodynamique mais également de la morphologie du solide. Deux interfaces sont à considérer : l'interface solide – liquide et l'interface liquide – gaz. Dans les paragraphes suivants, les paramètres pour le transfert de matière sont définis pour la cellule de dissolution utilisée lors de l'étude cinétique présentée au chapitre 2.

IV.2.2.1. Couche limite à l'interface solide - liquide

Le modèle prend en compte l'existence d'une couche limite autour du solide. Les concentrations dans cette couche limite vont à la fois dépendre du temps mais également de la distance au solide.

Le coefficient de transfert de matière k_{d_i}, exprimé en m·s^{-1}, de l'espèce i à l'interface solide-liquide dépend de l'épaisseur de la couche limite δ.

$$k_{d_i} = \frac{D_i}{\delta} \qquad \text{IV.3}$$

Pour définir cette épaisseur, deux cas sont à envisager :

- la vitesse du fluide autour des particules est quasi nulle. La couche limite est alors uniquement définie par la diffusion et s'étend en fonction du temps selon la loi IV.4, ce qui correspond à un équivalent de la théorie de pénétration définie par Higbie [GRE−98−02].

$$\delta = 2\,r_p + \sqrt{D_i t} \qquad \text{IV.4}$$

- Lorsque le réacteur est soumis à une agitation, le transfert de matière se fait également par convection. La taille de la couche limite peut alors être définie par IV.5 et peut être calculée à partir du nombre de Sherwood Sh. Ce nombre correspond au rapport entre le transfert de masse global et le transfert par diffusion.

$$Sh = \frac{k_{d_i} 2\,r_p}{D_i} = \frac{2\,r_p}{\delta}$$
$$\delta = \frac{2\,r_p}{Sh} \qquad \text{IV.5}$$

Plusieurs relations existent pour décrire le Sherwood en fonction de la vitesse du fluide.

Pour une sphère seule dans un écoulement rampant, c'est-à-dire un écoulement pour lequel le nombre de Reynold est inférieur à 1, la couche limite est définie par l'équation IV.6 [GRE−98−02].

$$Sh = \frac{k_{d,i} 2\,r_p}{D_i} = \left(4{,}0 + 1{,}21\,Re^{2/3}\,Sc^{2/3}\right)^{1/2}$$
$$Sc = \frac{\nu_i}{\rho_i\ D_i} \qquad Re = \frac{\rho_i\,v_{fluide}\,2\,r_p}{\nu_i} \qquad \text{IV.6}$$

La couche limite est définie par l'équation IV.7 de Froessling pour une sphère seule dans un écoulement lent dont le Reynolds est compris entre 2 et 200 et le nombre de Schmidt entre 0,6 et 2,5 [GRE−98−02].

$$Sh = \frac{k_{d,i} 2\,r_p}{D_i} = 2{,}0 + 0{,}552\,Re^{1/2}\,Sc^{2/3} \qquad \text{IV.7}$$

La vitesse de fluide au fond de la cellule de dissolution a été calculée au chapitre 2, elle est très faible et le transfert par convection peut donc être considéré comme négligeable. La corrélation IV.4 sera donc utilisée pour simuler les expériences dans la cellule.

IV.2.2.2. Coefficient de transfert de matière à l'interface liquide - gaz $k_L a$

Le chapitre précédent montre que deux phénomènes de transfert de matière entre le gaz et le liquide peuvent être pris en compte : l'un concernant les échanges par le ciel du réacteur et le second relatif aux échanges lorsque des bulles sont observées en solution.

Pour les expériences décrites au chapitre 2, les bulles n'ont pas été observées au sein de la phase liquide réactive. Les échanges liquide - gaz se font donc uniquement par le ciel de réacteur.

Le coefficient de transfert de matière $k_L a$, en l'absence d'agitation dans le réacteur, a été défini au chapitre 3 par l'équation IV.8, issue du Handbook of chemical engineering [GRE−98−02]. Le diamètre d_{ciel} est celui de la section du réacteur de dissolution.

$$k_L = \frac{D_G}{d_{ciel}} 8/\pi \qquad \text{IV.8}$$

L'aire interfaciale a se défini comme l'aire de l'interface divisée par le volume du milieu réactionnel. h_{cell} est la profondeur de la cellule de dissolution, ce qui donne l'équation IV.9 pour la cellule de dissolution.

$$a = \frac{\pi d_{ciel}^2}{\pi d_{ciel}^2 h_{réac}} = \frac{1}{h_{cell}} \qquad \text{IV.9}$$

Finalement l'expression de $k_L a$, exprimée en s^{-1}, pour la cellule de dissolution est la suivante :

$$k_L a = \frac{8 D_G}{\pi d_{ciel} h_{cell}} \qquad \text{IV.10}$$

Dans le cas de la cellule de dissolution, la profondeur de la cellule est d'environ 5 cm. La diffusivité pour les gaz en solution est choisie égale à 10^{-9} $m^2 \cdot s^{-1}$. Le coefficient $k_L a$ vaut alors $3 \cdot 10^{-7}$ s^{-1}.

Pour la cellule de dissolution, les espèces s'accumulent très peu dans le milieu, la concentration en gaz dans la solution peut donc être considérée comme nulle. Le transfert de matière à l'interface gaz liquide n'a donc pas d'impact sur les cinétiques lorsque les gaz proviennent de la réaction avec le solide. Ce ne sera cependant plus le cas lorsque les gaz sont en concentration importante dans le ciel du réacteur. Les gaz vont alors s'accumuler dans le milieu et impacter fortement les cinétiques de dissolution.

IV.2.3. Bilans matières

Les bilans matières décrivent la diffusion et l'accumulation des espèces dans la couche limite autour des particules de solide, d'épaisseur δ. Les concentrations du gaz, du catalyseur et de l'acide nitrique dans cette couche limite évoluent en fonction de la distance au solide et auront logiquement un impact important sur les cinétiques. Conformément à l'hypothèse présentée en introduction de ce chapitre, les concentrations sont considérées comme homogènes dans le milieu lorsque la distance au solide est supérieure à δ.

Les bilans matières développés dans le paragraphe suivant permettent de décrire l'évolution des concentrations en gaz, catalyseur, acide nitrique, ainsi que la pression partielle des gaz. Les bilans sont résolus simultanément dans la couche limite, dans le milieu homogène et dans la phase gaz.

IV.2.3.1. Bilans matières au sein de la couche limite

Les bilans matières sont réalisés en considérant des particules sphériques de rayon r_p. Les concentrations $[H]$, $[Z]$, $[G]$ sont respectivement celles de l'acide, du catalyseur et du gaz dans la couche limite. Elles dépendent du temps et de la distance au centre du solide r (Figure IV.2).

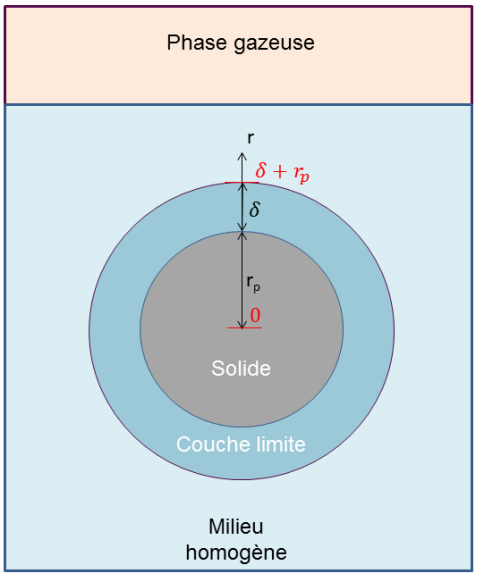


Figure IV.2 : Schéma d'une particule sphérique avec un gradient de concentrations

Le bilan dans la couche limite est réalisé sur les couches d'épaisseur dr, à une distance r du solide, comprise entre le rayon du solide r_p et la distance $r_p + \delta$.L'épaisseur δ est celle de la couche limite. Le coefficient de diffusion D_i est le coefficient de diffusion de l'espèce i.

Les bilans sont ici réalisés en coordonnées sphériques.

$$\begin{aligned} \frac{d[H]}{dt} &= D_H \frac{d^2[H]}{dr^2} + 2D_H \frac{1}{r}\frac{d[H]}{dr} \\ \frac{d[G]}{dt} &= D_G \frac{d^2[G]}{dr^2} + 2D_G \frac{1}{r}\frac{d[G]}{dr} - r_{gz} \\ \frac{d[Z]}{dt} &= D_Z \frac{d^2[Z]}{dr^2} + 2D_Z \frac{1}{r}\frac{d[Z]}{dr} + r_{gz} \end{aligned} \qquad \text{IV.11}$$

IV.2.3.2. Bilans matières dans le milieu

Au-delà de la couche limite, c'est-à-dire à une distance du solide supérieure à $r_p + \delta$, les concentrations des espèces $[H]_M$, $[G]_M$ et $[Z]_M$ sont homogènes. Le volume du réacteur au-delà de cette distance est appelé « milieu ».

L'évolution des concentrations dans le milieu en fonction du temps est calculée à partir du flux de diffusion des espèces depuis la couche limite.

De la même manière que dans la couche limite, la vitesse de transformation entre gaz et catalyseur est incluse ici. Un dernier élément intervient, uniquement pour les espèces dans le milieu, ce sont les échanges des gaz à l'interface liquide – gaz.

$$\frac{d\,[H]_M}{dt} = -\frac{S_{CL}}{V_{milieu}} D_H \left.\frac{d\,[H]}{dr}\right|_{r\,=\,\delta^-} \qquad \text{IV.12}$$

$$\frac{d\,[G]_M}{dt} = -\frac{S_{CL}}{V_{milieu}} D_G \left.\frac{d\,[G]}{dr}\right|_{r=\delta^-} - r_{gz_{milieu}} - k_L a\,(\,[G]_M - H\,P_G)$$

$$\frac{d\,[Z]_M}{dt} = -\frac{S_{CL}}{V_{milieu}} D_Z \left.\frac{d\,[Z]}{dr}\right|_{r=\delta^-} + r_{gz_{milieu}}$$

La surface de diffusion S_{CL} est ici égale à la surface géométrique de la couche limite entourant la particule. Elle est définie par la relation IV.15

$$S_{CL} = 4\pi\left(r_p + \delta\right)^2 \qquad \text{IV.13}$$

IV.2.3.3. Bilan sur la pression partielle des NO_X dans le ciel du réacteur

La pression partielle des gaz évolue selon l'équation IV.14. V_{ciel} est le volume du ciel du réacteur. He la constante de Henry, elle est ici calculée en fonction de la température pour prendre en compte son influence sur la solubilité des gaz.

$$\frac{d\,P_G}{dt} = \frac{RT}{V_{ciel}} k_L a\,(\,[G]_M - H\,P_G) \qquad \text{IV.14}$$

IV.2.3.4. Bilan sur le solide

Le rayon de la particule évolue selon l'équation IV.15. La masse volumique et la masse molaire du dioxyde d'uranium, ρ_{UO_2} et M_{UO_2} permettent de revenir à une vitesse de disparition du solide en m·s^{-1}. L'hypothèse sous-jacente est que le solide disparait de manière homogène.

$$\frac{d\,r_p}{dt} = -\,r_{disso}\,\frac{M_{UO_2}}{\rho_{UO_2}} \qquad \text{IV.15}$$

IV.2.4. Conditions aux limites

Les conditions aux limites sont définies à la surface du solide en $r = r_p$ et à l'interface de la couche limite et du milieu en $r = r_p + \delta$ (Figure IV.2).

En $r = r_p + \delta$ les concentrations de la couche limite et du milieu sont égales.

$$\begin{aligned} [H] &= [H]_M \\ [G] &= [G]_M \\ [Z] &= [Z]_M \end{aligned} \qquad \text{IV.16}$$

L'impact des hypothèses HGZ et HZG sur le programme se fait uniquement dans la définition des conditions aux limites au niveau de la surface du solide et sont explicités dans les paragraphes suivants.

IV.2.4.1. Hypothèse HGZ

À la surface du solide, c'est de flux de consommation ou de production de la réaction de dissolution qui détermine les flux de diffusion des différentes espèces (équation IV.17). Pour l'hypothèse HGZ le flux de catalyseur est donc nul à la surface du solide. μ_H est le coefficient stœchiométrique de l'acide égal à $8/3$ et μ_G le coefficient stœchiométrique du gaz, égal à $2\,/\,3$.

$$\left.\frac{d\,[H]}{dr}\right|_{r=r_p} = \mu_H \frac{r_{disso}}{D_H}$$
$$\left.\frac{d\,[G]}{dr}\right|_{r=r_p} = -\,\mu_G\,\frac{r_{disso}}{D_G} \qquad \text{IV.17}$$
$$\left.\frac{d\,[Z]}{dr}\right|_{r=r_p} = 0$$

IV.2.4.2. Hypothèse HZG

Pour l'hypothèse HZG c'est cette fois ci le flux de gaz qui est nul à la surface du solide. Le flux de catalyseur produit est égal à sa production par la réaction de dissolution. Le coefficient stœchiométrique du catalyseur μ_Z est considéré égal à 1.

$$\left.\frac{d\,[H]}{dr}\right|_{r=r_p} = \mu_H \frac{r_{disso}}{D_H}$$
$$\left.\frac{d\,[G]}{dr}\right|_{r=r_p} = 0 \qquad \text{IV.18}$$
$$\left.\frac{d\,[Z]}{dr}\right|_{r=r_p} = -\,\mu_Z\,\frac{r_{disso}}{D_Z}$$

IV.2.5. Conclusion sur le modèle

Le modèle prend bien en compte les éléments suivants :

- la réaction autocatalytique de la dissolution avec les cinétiques mesurées au chapitre 2,
- la réaction gaz catalyseur avec les cinétiques supposées de la littérature définie au chapitre 3,
- la diffusion à l'interface solide – liquide et donc l'accumulation des espèces au niveau du solide,
- le transfert de matière à l'interface liquide-gaz et donc l'influence du dégazage et de la solubilité des gaz.

D'autres éléments pourraient également être implantés pour avoir un modèle plus réaliste, tels que l'exothermicité de la réaction, la granulométrie des particules, la différence de réactivité entre les pores et la surface, le rôle des bulles sur le transfert de matière dans la couche limite, et l'impact de surfaces réactionnelles plus complexes.

Cependant, pour l'instant le modèle est comparé avec un réacteur à petite échelle, la cellule de dissolution présentée au chapitre 2. Ce micro réacteur a l'avantage de simplifier de nombreux phénomènes, qui seraient certainement à inclure pour un réacteur macroscopique. Ces phénomènes sont les suivants :

- l'accumulation des espèces dans le milieu. Celles-ci sont en effet produites ici en très petites quantité par rapport au volume du réacteur.
- l'élévation de température due à l'exothermicité de la réaction. La quantité de solide est trop faible dans la cellule de dissolution pour que l'augmentation de température impliquée par la dissolution ait un impact sur la température du réacteur.

IV.3. Bilan adimensionnel

Ces équations peuvent être adimensionnée en définissant les coefficients suivants (IV.19). C_0 est la concentration en acide nitrique initiale. L'intérêt de ces bilans adimensionnels est qu'ils font apparaitre des temps caractéristiques et des nombres adimensionnels, défini ci-dessous, qui permettent de quantifier et de hiérarchiser les différents phénomènes impliqués dans la cinétique globale de la dissolution.

$$C_H = \frac{[H]}{C_0} \quad C_G = \frac{[G]}{C_0} \quad C_Z = \frac{[Z]}{C_0} \quad R = \frac{r - r_p}{\delta} \qquad \text{IV.19}$$

IV.3.1. Temps caractéristiques

Plusieurs temps caractéristiques apparaissent dans les équations différentielles définies au paragraphe IV.2.3. Ils sont décrits dans les paragraphes suivants.

IV.3.1.1. Temps caractéristique de la diffusion des espèces à travers la couche limite

Trois temps pourraient en fait être définis si les diffusivités étaient différentes pour chaque espèce dans le milieu. Elles sont considérées égales en première approximation.

$$t_{diff} = \frac{\delta^2}{D_Z} \qquad \text{IV.20}$$

Ce temps dépend surtout de la taille de la couche limite. Cette dernière n'est pas toujours évidente à définir, mais est surtout impactée par la taille des particules, leurs morphologies et l'hydrodynamique du réacteur.

IV.3.1.2. Temps caractéristique de dissolution

Le temps t_{disso} correspond au temps caractéristique de réaction. En rapportant la vitesse à l'unité de volume de la particule, ce temps est décrit à l'équation IV.21. La vitesse de dissolution est ici la vitesse de dissolution apparente, exprimée en mol·m^{-2}·s^{-1}.

$$t_{disso} = \frac{\frac{4}{3}\pi r_p^3 C_0}{r_{disso} 4\pi r_p^2} = \frac{1}{3}\frac{r_p\, C_0}{r_{disso}} \qquad \text{IV.21}$$

Le facteur $1/3$ est ici un facteur de forme qui dépend de la géométrie, sphérique, de la particule.

IV.3.1.3. Temps caractéristique d'accumulation

Ce temps compare le flux de diffusion provenant de la couche limite du solide à la quantité de matière dans le milieu réactionnel. S_{CL} est toujours la surface de la couche limite, pour une seule particule sphérique, elle vaut $4\pi\left(r_p + \delta\right)^2$.

$$t_{accu\,M} = \frac{C_0\, V_{react}}{k_d\, C_0\, S_{CL}} = \frac{V_{réact}\,\delta}{D_Z\, 4\pi\left(r_p + \delta\right)^2} \qquad \text{IV.22}$$

Pour la cellule de dissolution, le volume du réacteur est important par rapport à la quantité de solide, les espèces ne peuvent dans ce cas pas s'accumuler dans le milieu. Cependant, le temps caractéristique d'accumulation $t_{accu\,M}$ permet d'estimer si le catalyseur s'accumule en surface du

solide. Par exemple, pour les expériences réalisées dans la cellule de dissolution à 53,2°C, en considérant la corrélation IV.4 pour calculer l'épaisseur de la couche limite, le temps caractéristique d'accumulation est de 10^5 s, contre 10^4 s pour le temps de la dissolution. Il y a donc bien accumulation des espèces à la surface du solide.

IV.3.1.4. Temps caractéristique de dégazage

Le temps de dégazage, pour le ciel du réacteur, dépend uniquement de la géométrie et de l'hydrodynamique de ce dernier. Pour un réacteur non agité, il peut également s'écrire selon la relation IV.23. Plus la section du réacteur est importante, plus le dégazage est rapide. À l'inverse si la quantité de matière dans le réacteur est importante, ce temps sera beaucoup plus long.

Pour la cellule de dissolution utilisée pour la microscopie le temps est de 10^6 s, alors que le temps de dissolution est au maximum de 10^4 s, le phénomène de dégazage est donc négligeable par rapport à la dissolution. Ce n'était cependant pas le cas pour les fioles dans lesquelles la solution a été « vieillie » au chapitre 3 (paragraphe III.3).

$$t_{degas} = \frac{1}{k_L\, a} = 4\frac{V_{réact}}{D_G\, \pi\, d_{ciel}} \qquad \text{IV.23}$$

IV.3.1.5. Temps caractéristique de la réaction gaz catalyseur

Le temps caractéristique de la réaction gaz catalyseur est défini à l'équation IV.25.

$$t_{Rgz\ CL} = \frac{C_0}{r_{GZ}} \qquad \text{IV.24}$$

Le même temps peut être défini pour l'accumulation dans le milieu, avec cette fois ci la vitesse gaz catalyseur dans le milieu (équation IV.25). Ces temps apparaissent également dans les équations définies au paragraphe IV.2.5.

$$t_{Rgz\ milieu} = \frac{C_0}{r_{GZ\ milieu}} \qquad \text{IV.25}$$

IV.3.2. Nombres adimensionnels

La comparaison de ces différents temps caractéristiques donne naissance à des nombres adimensionnels. Ceux-ci permettent de définir quel phénomène à l'impact le plus important sur la vitesse globale de la réaction de dissolution. De plus, ces nombres sont intéressants pour le dimensionnement des réacteurs, car ils permettent d'extrapoler les résultats à différentes échelles.

Le problème comporte 9 variables indépendantes qui, lorsqu'elles sont fixées, permettent de déterminer l'ensemble des phénomènes présents lors de la dissolution. Ces variables sont : le volume effectif de la cellule V_{milieu}, la concentration initiale en acide nitrique C_0, la pression partielle des gaz dans le ciel du réacteur P_G, la vitesse du fluide au niveau de la particule v_{fluide}, la taille initiale de la particule r_0, la masse initiale de solide $m_{sol\ 0}$, la température initiale T_0 , le temps de dissolution t, et le diamètre de la section de la surface d'échange gaz – liquide d_{ciel}.

Les dimensions fondamentales du problème sont la longueur $[L]$, la température $[K]$, le temps $[T]$ et la quantité de matière $[N]$. D'après le théorème de Vaschy-Buckingham [DEL−14−01], 5 nombres adimensionnels peuvent être définis pour décrire l'ensemble du système.

IV.3.2.1. Fraction de résistance externe

Avec les variables réduites définies au paragraphe IV.3, les conditions aux limites à l'interface solide – liquide s'exprime selon

$$\left.\frac{dC_H}{dR}\right|_{R=0} = \frac{\delta}{D_H}\,\mu_H\,\frac{r_{disso}}{C_0} = \mu_H\,\frac{r_{disso}}{k_{d_H}C_0} \qquad \text{IV.26}$$

Cette expression fait apparaitre un premier nombre adimensionnel, c'est la fraction de résistance externe pour l'acide nitrique définie au chapitre 2 (paragraphe II.1.2) et rappelée à l'équation IV.27.

$$fe_H = -\,\mu_H\,\frac{r_{disso}}{k_{d_H}C_0} \qquad \text{IV.27}$$

Si la fraction de résistance externe tend vers 0 alors le transfert de matière des espèces par convection est rapide devant la vitesse de la réaction.

De la même manière, selon les scénarios considérés, les fractions de résistance externe du catalyseur et du gaz apparaissent. En considérant que les coefficients de diffusion sont tous identiques, ces fractions peuvent toutes se rapporter à la fraction de résistance de l'acide nitrique (équations IV.28 et IV.29).

$$fe_Z = \mu_Z\,\frac{r_{disso}}{k_{d_Z}C_0} = \frac{\mu_Z}{\mu_H}fe_H \qquad \text{IV.28}$$

$$fe_G = \mu_G\,\frac{r_{disso}}{k_{d_G}C_0} = \frac{\mu_G}{\mu_H}fe_H \qquad \text{IV.29}$$

IV.3.2.2. Biot matière

L'accumulation de l'acide nitrique dans la couche limite est décrite par l'équation IV.30 avec les variables réduites mentionnées au paragraphe IV.3.

$$\frac{dC_H}{dt} = \frac{1}{t_{diff}}\frac{d^2C_H}{dR^2} + \frac{1}{t_{diff}}\frac{4}{(2\,R + 2\,r_p/\delta)}\frac{dC_H}{dR} \qquad \text{IV.30}$$

Le temps t est remplacé par un temps adimensionnel défini, de manière arbitraire, par IV.31.

$$t_{adim} = \frac{t}{t_{diff}} \qquad \text{IV.31}$$

Avec ce temps adimensionnel l'expression précédente devient :

$$\frac{dC_H}{dt_{adim}} = \frac{d^2C_H}{dR^2} + \frac{4}{(2\,R + 2\,r_p/\delta)}\frac{dC_H}{dR} \qquad \text{IV.32}$$

Un autre nombre adimensionnel apparait dans cette équation, c'est le critère de Biot matériel défini par IV.33. Ce nombre permet de comparer le transfert de matière global au transfert de matière par diffusion. Il est dans notre cas égal au nombre de Sherwood.

$$Bi_M = \frac{2\,r_p}{\delta} = \frac{k_{D_H} 2 r_p}{D_H} \qquad \text{IV.33}$$

IV.3.2.3. Hatta dans la couche limite

L'accumulation du catalyseur dans la couche limite dépend de sa production par la réaction gaz catalyseur et sa disparition par diffusion vers le milieu. L'équation IV.34, avec le temps adimensionnel t_{adim} définit précédemment permet de décrire cette accumulation.

$$\frac{dC_Z}{dt_{adim}} = \frac{d^2C_Z}{dR^2} + \frac{4}{(2\,R + 2\,r_p/\delta)}\frac{dC_H}{dR} + \frac{r_{gz}\delta^2}{C_0 D_G} \qquad \text{IV.34}$$

Cette équation fait apparaitre un nombre adimensionnel qui correspond au rapport des temps caractéristiques de diffusion et de la réaction gaz - catalyseur. Il est équivalent au carré d'un nombre de Hatta [VIL−85−01]. Ce nombre permet en effet de comparer les flux de diffusion et de réaction dans la couche limite, à l'interface solide – liquide. Lorsque ce nombre est très supérieur à 1, la réaction se fait principalement à la surface du solide. Au contraire, lorsque le Hatta est presque nul, la réaction a surtout lieu dans la couche limite et dans le milieu.

$$Ha_{CL}{}^2 = \frac{r_{gz}\delta^2}{C_0 D_G} = \frac{t_{diff}}{t_{rgz}} \qquad \text{IV.35}$$

IV.3.2.4. Rapport des volumes de la couche limite et du milieu

L'accumulation de l'acide nitrique dans le milieu s'exprime par l'équation IV.38.

$$\frac{d\,C_{H\,M}}{dt} = -\frac{4\pi\left(\delta + r_p\right)^2}{V_{milieu}}\frac{D_H}{\delta}\,\frac{d\,C_{H\,M}}{dR} \qquad \text{IV.36}$$

En prenant en compte le temps adimensionnel, cette équation fait apparaitre un nombre adimensionnel X_V qui correspond au rapport d'un volume pouvant s'apparenter à celui de la couche limite, et le volume du milieu réactionnel.

$$X_V = \frac{4\pi\,\delta\left(\delta + r_p\right)^2}{V_{milieu}} \qquad \text{IV.37}$$

IV.3.2.5. Hatta à l'interface gaz - liquide

Le paragraphe IV.2.2.2 souligne le fait que les échanges liquide – gaz interviennent peu pour les expériences dans la cellule de dissolution. Cependant pour un réacteur macroscopique, pour lequel ces échanges ne sont pas négligeables, il existe une autre grandeur intéressante pour quantifier l'accumulation de gaz dans le milieu.

L'accumulation des gaz dans le milieu s'exprime par l'équation IV.38.

$$\frac{d\,C_{G\,M}}{dt} = -\frac{1}{t_{accu\,M}}\frac{d\,C_G}{dR} - \frac{r_{gz_{milieu}}}{C_0} - k_L a\left(C_{G\,M} - \frac{He\,P_G}{C_0}\right) \qquad \text{IV.38}$$

Si l'impact de la dissolution dans la couche limite n'est pas considéré, les deux derniers termes décrivent l'accumulation du gaz dans le milieu (équation IV.39).

$$\frac{d\,C_{G\,M}}{dt} = -\frac{r_{gz_{milieu}}}{C_0} - k_L a\left(C_{G\,M} - \frac{He\,P_G}{C_0}\right) \qquad \text{IV.39}$$

Le flux d'échange est considéré à son maximum lorsque la pression partielle est nulle en ciel de réacteur. L'accumulation maximale est alors décrite par la relation IV.41.

$$\frac{d\,C_{G\,M}}{dt} = -\frac{r_{gz_{milieu}}}{C_0} - k_L a\,C_{G\,M} \qquad \text{IV.40}$$

Les deux flux peuvent être comparés pour estimer lequel a le plus d'influence sur les variations de gaz dans le milieu. Le rapport des flux s'exprime selon IV.41.

$$Ha^2_{k_L a} = \frac{\left|r_{gz_{milieu}}\right|}{k_L a\,C_{G\,M}\,C_0} \qquad \text{IV.41}$$

Ce nombre adimensionnel est également un nombre de Hatta [VIL−85−01], mais cette fois ci à l'interface gaz - liquide. Lorsque le Hatta est quasi nul, la réaction est plus lente que le transfert de matière et la variation de la concentration en gaz est gouvernée par les échanges avec le ciel du réacteur. À l'inverse, lorsque le Ha_{kla} est largement supérieur à 1, la réaction est très rapide dans l'ensemble du milieu réactionnel et les échanges avec le ciel de réacteur ont peu d'influence sur la concentration des gaz dans le milieu.

$$Ha_{k_L a} = \sqrt{\frac{\left|r_{gz_{milieu}}\right|}{k_L a\;[G]}} \qquad \text{IV.42}$$

IV.3.3. Conclusion

Les paragraphes précédents ont permis de définir cinq nombres adimensionnels qui permettent de décrire la dissolution.

Nombre adimensionnel	Éléments comparés	Expression	Variables impliquées
fe_H	Flux de dissolution / transfert de matière à la surface du solide	$\mu_H \frac{r_{disso}}{k_{d_H} C_0}$	r_p C_0 T et v_{fluide}
Bi_M	Transfert de matière / transfert de matière par diffusion	$\frac{2\,r_p}{\delta} = \frac{k_{D_H} 2 r_p}{D_H}$	r_p et v_{fluide}
Ha_{CL}	Flux de la réaction gaz catalyseur / transfert de matière dans la couche limite	$\sqrt{\frac{r_{gz}\delta^2}{C_0 D_G}}$	r_p, C_0, T et v_{fluide}
X_V	Volume associé à la couche limite / volume du milieu	$\frac{4\pi\,\delta(\delta + r_p)^2}{V_{milieu}}$	r_p, v_{fluide}, V_{milieu}
$Ha_{k_L a}$	Flux de la réaction gaz catalyseur / transfert de matière au niveau du ciel du réacteur	$\sqrt{\frac{\left\|r_{gz_{milieu}}\right\|}{k_L a\;[G]}}$	d_{ciel}, v_{fluide}, V_{milieu}, T et C_0

Tableau IV.2 : Récapitulatif des nombres adimensionnels impliqués dans la dissolution

Avec ces nombres adimensionnels, le système d'équation défini au paragraphe IV.2.3 se résume alors à IV.43. Les diffusivités des différentes espèces sont supposées égales.

$$\frac{dC_H}{dt_{adim}} = \frac{d^2C_H}{dR^2} + \frac{4}{(2\,R + Bi_M)}\frac{dC_H}{dR}$$

$$\frac{dC_G}{dt_{adim}} = \frac{d^2C_G}{dR^2} + \frac{4}{(2\,R + Bi_M)}\frac{dC_G}{dR} - Ha_{CL}^2$$

$$\frac{dC_Z}{dt_{adim}} = \frac{d^2C_Z}{dR^2} + \frac{4}{(2\,R + Bi_M)}\frac{dC_Z}{dR} + Ha_{CL}^2$$

$$\frac{d\,C_{H\,M}}{dt_{adim}} = -X_V \left.\frac{d\,C_H}{dR}\right|_{R=1^-}$$

$$\frac{d\,C_{G\,M}}{dt_{adim}} = -X_V \left.\frac{d\,C_G}{dR}\right|_{R=1^-} - Ha_{CL}^2 - Ha_{kla}^2\left(C_{G\,M} - \frac{He\,P_G}{C_0}\right) \qquad \text{IV.43}$$

$$\frac{d\,C_{Z\,M}}{dt_{adim}} = -X_V \left.\frac{d\,C_Z}{dR}\right|_{R=1^-} + Ha_{CL}^2$$

$$\frac{d\,r_p}{dt_{adim}} = -\,r_{disso}\,M_{UO_2}/\rho_{UO_2}$$

$$\frac{d\,P_G}{dt_{adim}} = \frac{RT}{V_{ciel}}Ha_{kla}^2\left(C_{G\,M}\,C_0 - He\,P_G\right)$$

En R = 1, les conditions aux limites adimensionnelles sont exprimées à l'équation IV.44.

$$\textbf{En } \boldsymbol{R} = \mathbf{1}$$

$$C_H = C_{H\,M}$$

$$C_G = C_{G\,M} \qquad \text{IV.44}$$

$$C_Z = C_{Z\,M}$$

À la surface du solide, les conditions aux limites adimensionnées sont dans ce cas celles évoquées aux équations IV.45 et IV.46.

En $R = 0$, hypothèse HGZ

$$\left.\frac{dC_H}{dR}\right|_{R=0} = fe_H$$
$$\left.\frac{dC_G}{dR}\right|_{R=0} = -fe_G \qquad \text{IV.45}$$
$$\left.\frac{dC_Z}{dR}\right|_{R=0} = 0$$

En $R = 0$, hypothèse HZG

$$\left.\frac{dC_H}{dR}\right|_{R=0} = fe_H$$
$$\left.\frac{dC_G}{dR}\right|_{R=0} = 0 \qquad \text{IV.46}$$
$$\left.\frac{dC_Z}{dR}\right|_{R=0} = -fe_Z$$

IV.4. Choix du scénario

Les résultats du modèle ont été comparés avec les résultats expérimentaux obtenus par microscopie optique. La première étape de la comparaison est de choisir quel scénario, HGZ ou HZG, représente au mieux les expériences de dissolution.

IV.4.1. Accumulation de l'acide nitrique à la surface du solide

Avec les conditions aux limites définies au paragraphe IV.3.3, l'accumulation de l'acide nitrique à la surface du solide s'exprime par IV.47.

$$\left.\frac{dC_H}{dR}\right|_{R=0} = \frac{\delta}{D_H}\,\mu_H\,\frac{r_{disso}}{C_0} = f_{e_H} \qquad et \qquad \left.\frac{d^2C_H}{dR^2}\right|_{R=0} = 0$$
$$\left(\frac{dC_H}{dt_{adim}}\right)_{R\to 0} \approx -\frac{f_{e_H}}{Bi_M} \qquad \text{IV.47}$$

Cette expression fait apparaitre deux nombres adimensionnels définis précédemment, le critère de Biot matière Bi_M et la fraction de résistance externe f_{e_H}.

IV.4.2. Accumulation du gaz à la surface du solide

À la surface du solide, les flux sont définis par les conditions aux limites définies aux équations IV.45, qui dépendent du scénario choisi, HGZ ou HZG.

IV.4.2.1. Scénario HGZ

Avec le temps adimensionnel, l'accumulation du gaz dans la couche limite est décrite par IV.48.

$$\left.\frac{dC_G}{dR}\right|_{R=0} = -\frac{\delta}{D_H}\,\mu_G\,\frac{r_{disso}}{C_0} \qquad et \qquad \left.\frac{d^2C_G}{dR^2}\right|_{R=0} = 0 \qquad \text{IV.48}$$

À la surface du solide, cela donne :

$$\left(\frac{dC_G}{dt_{adim}}\right)_{R\to 0} \approx \frac{f_{e_G}}{Bi_M} - Ha_{CL}^2 \qquad \text{IV.49}$$

Les gaz s'accumulent à la surface du solide à condition que :

- la diffusion soit lente devant les cinétiques de dissolution et de la réaction gaz catalyseur,
- la condition IV.50 soit vérifiée,

$$\frac{f_{e_G}}{Bi_M} > Ha_{CL}^2$$

$$\frac{\delta^2}{D_H}\,\frac{r_{disso}}{C_0\;2\,r_p} > \frac{r_{gz}}{C_0}\,\frac{\delta^2}{D_H} \qquad \text{IV.50}$$

Si la cinétique r_{gz} est positive, cela revient donc à vérifier l'expression IV.51.

$$\frac{r_{disso}}{2\,r_p} > r_{gz} > 0 \qquad \text{IV.51}$$

Cette relation est sinon toujours vraie si la cinétique r_{gz} est négative et que la vitesse de dissolution n'est pas nulle.

$$\frac{r_{disso}}{2\,r_p} > 0 > r_{gz} \qquad \text{IV.52}$$

IV.4.2.2. Scénario HZG

Pour le scénario HZG, les conditions aux limites sont définies au paragraphe IV.2.4.2.

$$\left.\frac{dC_G}{dR}\right|_{R=0} = 0$$

$$\left.\frac{d^2C_G}{dR^2}\right|_{R=0} = 0 \qquad \text{IV.53}$$

$$\left(\frac{dC_G}{dt_{adim}}\right)_{R\to 0} \approx -\frac{r_{gz}\delta^2}{C_0 D_Z} = -\frac{t_{diff}}{t_{Rgz\;CL}} = -Ha_{CL}^2$$

Le gaz ne s'accumule à la surface que si Ha_{CL}^2 est négatif, c'est-à-dire si la cinétique de la réaction entre le gaz et le catalyseur est favorisée dans le sens de production du gaz.

IV.4.3. Accumulation du catalyseur à la surface du solide

C'est surtout l'accumulation du catalyseur qui est intéressante ici, car c'est elle qui va impacter la cinétique de dissolution. Les conditions aux limites, pour les deux scénarios, permettent de définir, de la même manière que pour le gaz, les conditions pour que le catalyseur s'accumule.

IV.4.3.1. Scénario HGZ

L'accumulation à la surface pour le catalyseur est définie par l'équation IV.54. Si la diffusion n'est pas trop rapide par rapport à la réaction gaz – catalyseur dans la couche limite, cette équation montre que la concentration en catalyseur dans la couche limite n'augmente que si r_{gz} est positive.

$$\left(\frac{dC_Z}{dt_{adim}}\right)_{R\to 0} \approx \frac{r_{gz}\delta^2}{C_0 D_Z} = Ha_{CL}^2 \qquad \text{IV.54}$$

Pour avoir accumulation du catalyseur, la condition IV.55 doit donc être vérifiée.

$$r_{gz} > 0$$
$$k_3\,[G] > k_{-3}\,[Z] \qquad \text{IV.55}$$

IV.4.3.2. Scénario HZG

Pour ce scénario l'accumulation est définie par l'équation IV.56. Le nombre de Biot et la fraction de résistance externe sont toujours positifs. Le Hatta Ha_{CL} est négatif si la cinétique r_{gz} est négative et positif dans le cas inverse.

$$\left(\frac{dC_Z}{dt_{adim}}\right)_{R=0} \approx \frac{f_{e_Z}}{Bi_M} + Ha_{CL}^2 \qquad \text{IV.56}$$

Pour avoir une accumulation du catalyseur à la surface du solide, il faut alors que les conditions suivantes soient vérifiées :

- la diffusion est lente par rapport à la vitesse de dissolution et/ou la vitesse de la réaction gaz catalyseur.
- la condition IV.57 est validée,

$$\frac{f_{e_Z}}{Bi_M} > -Ha_{CL}^2 \qquad \text{IV.57}$$

Si la cinétique r_{gz} est positive, cette condition est toujours vérifiée. Par contre, lorsque la cinétique r_{gz} est négative, la relation IV.58 doit être validée pour que la condition soit effective.

$$\frac{r_{disso}}{2\,r_p} > -\,r_{gz} \qquad \text{IV.58}$$

IV.4.4. Conclusion sur l'accumulation des espèces dans la couche limite

Le Tableau IV.3 ci-dessous répertorie les différents cas présentés au paragraphe précédent qui mènent à une accumulation du catalyseur dans la couche limite. La diffusion est supposée suffisamment lente pour permettre aux espèces de s'accumuler.

Sens favorisé pour la réaction entre le gaz et le catalyseur	Conditions sur les cinétiques	HZG	HGZ
$r_{gz} > 0$	-	$+$	$+$
$r_{gz} < 0$	$\frac{r_{disso}}{2\,r_p} > -r_{gz}$	$+$	0
	$\frac{r_{disso}}{2\,r_p} < -r_{gz}$	0	0

Tableau IV.3 : Comparaison des différents cas de figure envisageables pour les scénarios HGZ et HZG
La légende est la suivante : « + » accumulation du catalyseur, « 0 » pas d'accumulation du catalyseur.

Cependant, les profils de dissolution obtenus au chapitre 2 (figure II.13) illustrent le fait que les concentrations varient à la surface du solide. Il est donc possible que le sens favorisé des réactions varie au cours du temps. Par exemple, pour le cas HGZ, si en début de dissolution r_{gz} est négative, pour une forte accumulation du gaz, la cinétique de la réaction peut devenir positive et alors favoriser l'apparition du catalyseur. De même le flux molaire issu de la dissolution du dioxyde d'uranium est plus important que le flux de la réaction gaz catalyseur en début de dissolution, mais cela peut s'inverser au cours de la réaction.

Devant le nombre important de phénomènes, qui se déroulent simultanément, le modèle est donc utilisé pour avoir une vue d'ensemble et comparer les scénarios HGZ ou HZG aux résultats expérimentaux. L'algorithme utilisé pour la résolution numérique du modèle est présenté en annexe IV.2.

IV.4.5. Scénario HGZ et HZG avec les constantes de la littérature

La Figure IV.3 illustre les résultats du modèle pour les scénarios HZG et HGZ, en prenant les valeurs des constantes cinétiques publiées dans la littérature. Les résultats des modèles sont comparés aux résultats expérimentaux pour l'expérience présentée au chapitre 2 (paragraphe II.3) et réalisée à 30,3°C. Cette expérience a été choisie car la température du milieu est proche de celles pour lesquelles ont été mesurées les constantes cinétiques publiées.

Le calcul de la fraction de résistance externe suppose une absence d'accumulation du catalyseur pour cette expérience. Sa concentration en surface du solide devrait donc être nulle tout au long de la dissolution.

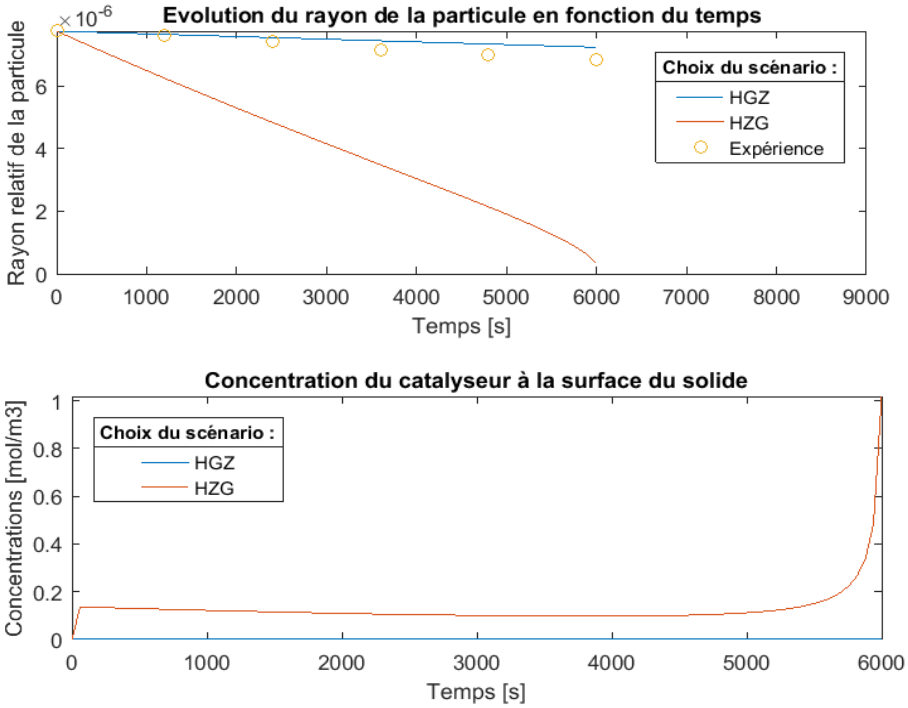


Figure IV.3 : Résultats des modèles HGZ et HZG en considérant les constantes cinétiques de la littérature.

IV.4.5.1. Scénario HZG en considérant les constantes de la littérature

Dans le cas du scénario HZG, avec les constantes cinétiques de la littérature, l'accumulation du catalyseur est importante (Figure IV.3). Sa production est plus rapide que sa consommation pour la formation de gaz. La disparition du solide est donc beaucoup trop rapide, ce qui ne correspond pas à ce qui a été observé expérimentalement.

Pour que le scénario HZG soit envisageable, deux solutions sont alors possibles :

- la vitesse de disparition des gaz doit être beaucoup plus importante,
- la diffusion à l'interface solide liquide doit être plus rapide.

Cette dernière hypothèse a été testée en maximisant le transport de matière solide - liquide à l'interface. Pour cela la taille de la couche limite a été choisie la plus petite possible, c'est à dire en la considérant de taille égale à celle de la particule pendant toute la durée de l'expérience. Les résultats sont identiques à ceux observés précédemment, le transfert de matière n'explique donc pas l'écart observé avec l'hypothèse HZG.

La deuxième hypothèse est que le catalyseur ne se décompose pas assez rapidement, c'est donc soit le scénario qui n'est pas adapté, soit les valeurs des constantes cinétiques issues de la littérature.

IV.4.5.2. Scénario HGZ en considérant les constantes de la littérature

Les résultats pour d'autres températures et dans le cadre du scénario HGZ ont été comparés aux mesures et sont présentés Figure IV.4. Pour les expériences réalisées à faible température, les résultats sont en bonne adéquation. Cependant, pour 39,2°C et 48,5°C, la vitesse de la réaction gaz

catalyseur est quasi nulle, car les gaz s'accumulent très peu à la surface du solide et n'ont pas le temps de former le catalyseur.

Ainsi, lorsque l'accumulation du catalyseur commence à jouer un rôle, pour des températures plus importantes, les résultats du modèle avec les constantes issues de la littérature ne sont plus comparables avec les résultats expérimentaux. Les constantes cinétiques de la réaction gaz catalyseur sont trop petites et ne permettent pas de représenter la création du catalyseur lors de la dissolution. La vitesse de dissolution reste alors constante contrairement à ce que montrent les résultats expérimentaux.

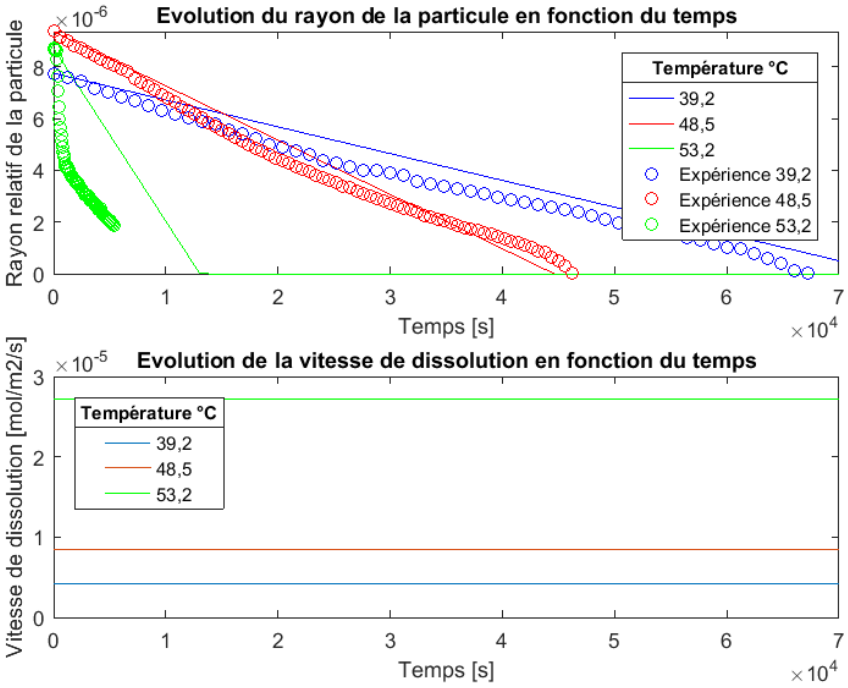


Figure IV.4 : Comparaison du modèle et des expériences sans accumulation de catalyseur dans la cellule de dissolution.

IV.4.6. Conclusion sur les constantes de la littérature k_3 et k_{-3}

La conclusion de ces premières simulations montre que les lois cinétiques issues de la littérature pour la décomposition de HNO_2 ne suffisent pas à expliquer les vitesses de dissolution mesurées expérimentalement, que ce soit pour le scénario HGZ ou HZG. La décomposition de l'acide nitreux en espèces gazeuses n'est donc peut-être pas la réaction qui permet de faire le lien entre gaz et catalyseur.

Deux possibilités sont alors envisageables. Soit le catalyseur considéré n'est pas le bon, et dans ce cas, une autre espèce que HNO_2 doit être envisagée, ou alors, il existe un autre équilibre qui permet d'expliquer la disparition rapide de HNO_2. Des travaux plus poussés sur l'étude de l'ensemble des espèces en phase gaz et liquide seraient alors nécessaires pour répondre à cette question.

Pour pouvoir continuer l'étude de la dissolution, une cinétique hypothétique (équation IV.6), décrivant des réactions inconnues, sera donc considérée par la suite. Elle doit prendre en compte l'influence de la température, même si l'exothermicité de la réaction ne produit pas assez d'énergie pour modifier la

température du réacteur. De plus, par soucis de simplification dans un premier temps, **l'acide nitrique est considéré comme ne prenant pas part à cette cinétique.**

$$r_{gz} = k_3[G] - k_{-3}[Z] \qquad \text{IV.59}$$

IV.4.7. Scénario HGZ

Les constantes cinétiques k_3 et k_{-3} ne sont pas connues pour la réaction entre gaz et espèce catalytique évoquée précédemment. Elles seront donc identifiées par optimisation à partir du modèle pour correspondre aux résultats expérimentaux.

Les expériences utilisées sont celles réalisées à différentes températures et qui ont servi à mesurer l'énergie d'activation de la réaction de dissolution (paragraphe II.5.1). La concentration en acide nitrique dans le milieu est constante pour ces expériences et l'hypothèse supposant l'absence d'influence de l'acide nitrique sur la cinétique de la réaction gaz – catalyseur ne sera donc pas pénalisante.

Malgré les différentes tentatives, le temps de latence n'a pas pu être modélisé correctement. D'une part, l'enregistrement des aires et périmètre des particules démarre à des temps plus ou moins longs, ce qui fait que le temps de latence mesuré est plus court que le vrai temps de latence expérimental. De plus, le paragraphe II.3.2 du chapitre 2 montre que ce temps peut être dû à de nombreux phénomènes qui ne sont pas maitrisés à l'heure actuelle, et qui n'ont donc pas été inclus dans le modèle. Les hypothèses qui demeurent sur l'existence de cette période d'induction seront abordées plus en détail au chapitre 5 paragraphe V.3.2.2.

Le modèle considère uniquement le temps d'accumulation du catalyseur dans la couche limite, qui est trop rapide pour expliquer la durée du temps d'induction observé. **Les expériences sont donc simulées après le temps de latence.**

Pour chaque température, les constantes k_3 et k_{-3} sont optimisées en minimisant la somme des moindres carrés entre valeurs mesurées et calculées des rayons des particules au cours de la dissolution. La contrainte est que les deux constantes cinétiques soient décrites par une loi d'Arrhenius, et augmentent donc avec la température. Les résultats pour l'une des températures et différentes tailles initiales de particules sont présentés Figure IV.5.

Les résultats du modèle correspondent aux résultats expérimentaux, même pour des tailles de particules différentes. Le modèle permet également de représenter la rupture de pente assez particulière observée expérimentalement. Cette rupture de pente est le résultat de l'accumulation du catalyseur dans la couche limite uniquement en début de dissolution. À partir d'une certaine taille de particule, il ne s'accumule plus (Figure IV.5), ce qui correspond aux résultats observés avec les mesures de fraction de résistance externe réalisées au paragraphe II.3.1 du chapitre 2.

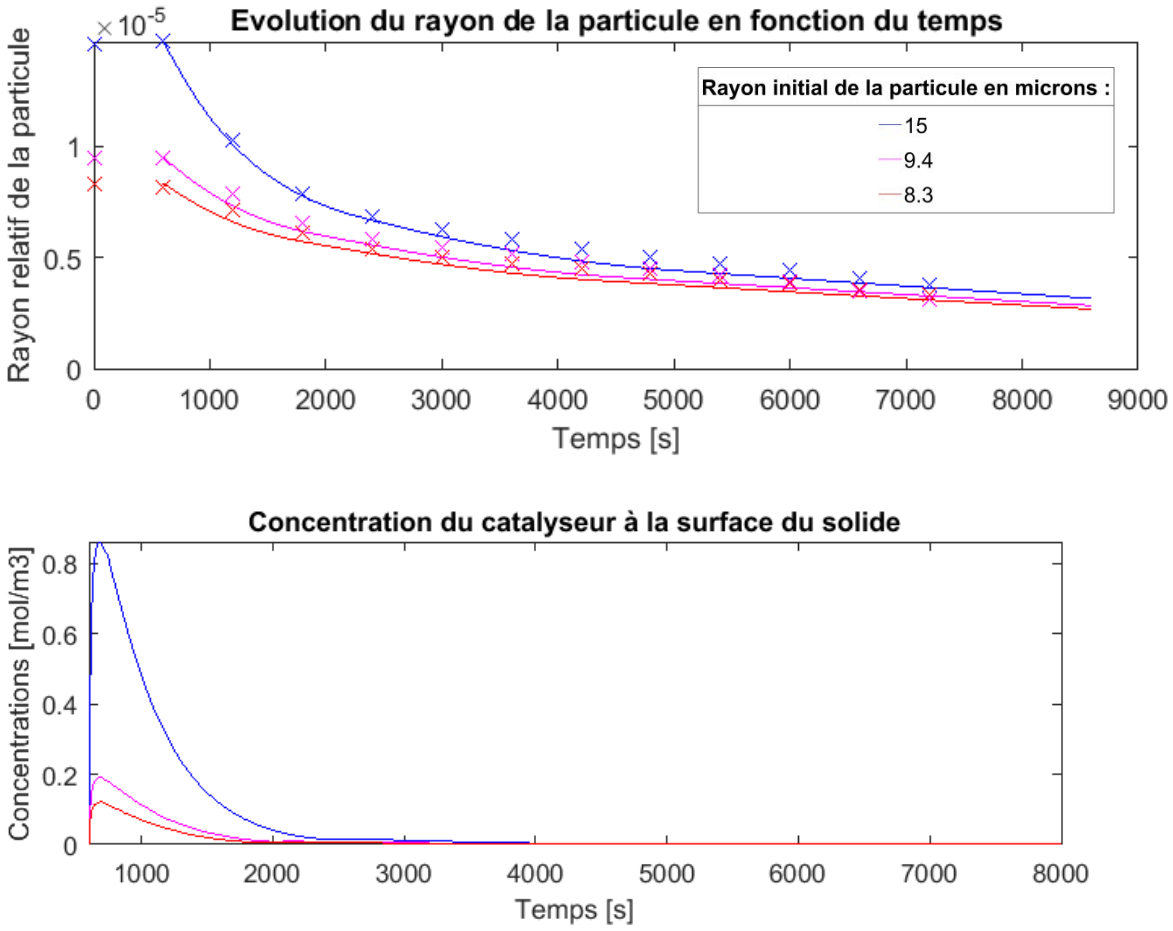


Figure IV.5 : Comparaison du modèle (en traits pleins) et des points expérimentaux (croix) pour le scénario HGZ à 53,2°C. $k_3 = 0{,}59$ et $k_{-3} = 1{,}2 \cdot 10^{-2}$

La Figure IV.6 présente les résultats expérimentaux et les résultats du modèle pour des températures allant de 30,3°C à 64,8°C. Les expériences à plus de 65°C (338 K, en vert Figure IV.6) ont un profil particulier, avec des vitesses de dissolution lentes par rapport à 64,8°C. Ce phénomène peut être expliqué si le sens favorisé de la réaction gaz catalyseur s'inverse à partir d'une certaine température. La réaction ne permet plus alors de produire une quantité de catalyseur suffisante pour qu'il s'accumule dans la couche limite. Dans ce cas, la constante k_{-3} est supérieure à la constante k_3 au-delà de 65°C.

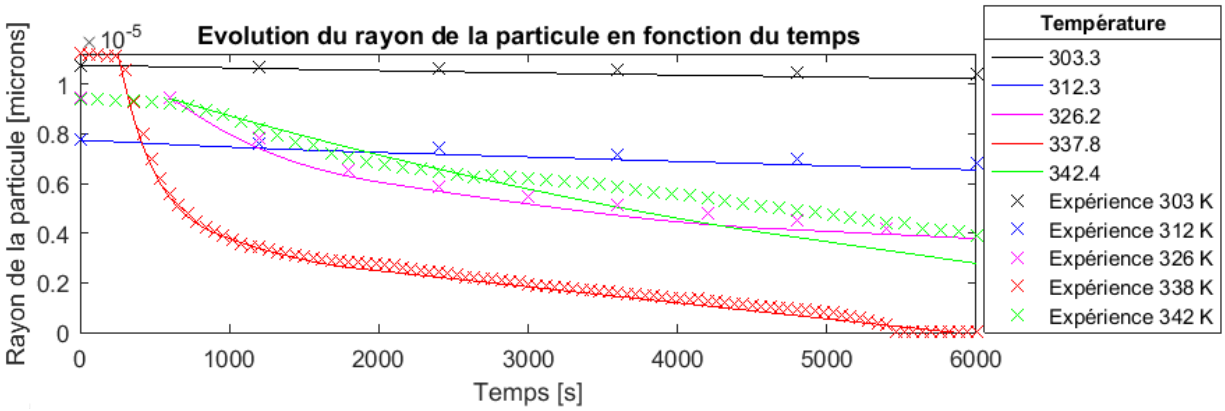


Figure IV.6 : Comparaison du modèle et des expériences pour différentes températures et pour le scénario HGZ.

Les variations des constantes obtenues par optimisation pour les différentes températures sont présentées Figure IV.7. Pour les températures supérieures à 60°C, la cinétique de la réaction est favorisée dans le sens inverse, c'est à dire le sens de production des gaz. Les variations observées confirment alors que la constante cinétique k_{-3} est alors supérieure à k_3.

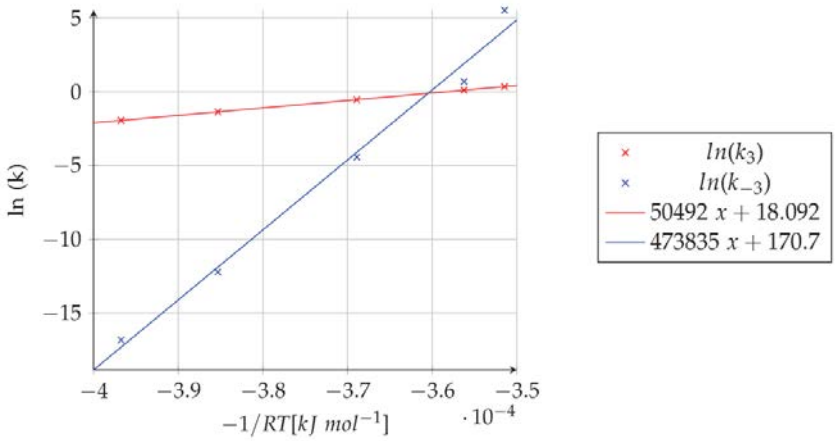


Figure IV.7 : Loi d'Arrhenius pour les constantes cinétiques et pour le scénario HGZ

Le Tableau IV.4 résume les paramètres de la loi d'Arrhenius pour les deux constantes cinétiques.

Constante cinétique	Énergie d'activation E_A (kJ·mol^{-1})	Facteur de fréquence A (m^3·mol^{-1})
k_3	51	7,2·10^7
k_{-3}	474	1,4·10^{74}

Tableau IV.4 : Paramètres de la loi d'Arrhenius pour k_3 et k_{-3}.

Toutefois, la valeur ainsi obtenue pour l'énergie d'activation de la réaction inverse semble beaucoup trop importante pour être réaliste. De plus, le profil obtenu pour de fortes températures ne correspond pas tout à fait aux expériences. En effet, contrairement aux températures plus basses, la rupture de pente dans l'évolution du rayon en fonction du temps n'est pas observée.

D'autres hypothèses pourraient expliquer le profil observé aux fortes températures :

- les ordres de la réaction par rapport au gaz et/ou au catalyseur ne sont pas égaux à 1,
- les coefficients stœchiométriques de la réaction ne sont pas égaux à 1,
- l'impact des températures sur la diffusivité ou le transfert de matière en général joue un rôle plus important,

Cependant, ces hypothèses ont été testées, sans résultats convaincants pour expliquer les résultats expérimentaux observés à fortes températures.

IV.4.8. Scénario HZG

De la même manière que précédemment, les constantes k_3 et k_{-3} ont été optimisées par minimisation de la somme des moindres carrés entre valeurs mesurées et calculées des rayons des particules au cours de la dissolution, mais cette fois ci pour le scénario HZG.

Dans un premier temps, seule la constante k_{-3} est optimisée, car c'est cette réaction qui va permettre la transformation de l'espèce catalytique en gaz et ainsi éviter l'accumulation excessive du catalyseur formé par la réaction autour du solide. k_3 est donc initialement fixée à zéro.

Pour les faibles températures, l'accumulation du catalyseur n'est pas observée expérimentalement. Au niveau des cinétiques, d'après le paragraphe IV.4.4 cela veut dire que l'expression IV.60 est vérifiée.

$$r_{gz} < 0 \quad et \quad \frac{r_{disso}}{2\, r_p} < -\, r_{gz} \qquad \text{IV.60}$$

Cependant, pour des températures plus importantes, l'accumulation du catalyseur apparait, l'expression des cinétiques vérifie alors IV.61.

$$r_{gz} \;\; > \; 0 \qquad \text{IV.61}$$

Pour ce scénario, il n'est pas possible de trouver des valeurs de k_{-3} et k_{-3} qui permettent à la fois de vérifier les profils obtenus à basse température, sans accumulation de catalyseur, et ceux obtenus à température plus importantes, avec cette fois ci de l'accumulation uniquement en début de dissolution (Figure IV.8). De plus, la rupture de pente observée dans le cadre du scénario HGZ n'est pas du tout visible ici, bien qu'elle soit observée sur tous les résultats expérimentaux pour lesquels le catalyseur s'accumule.

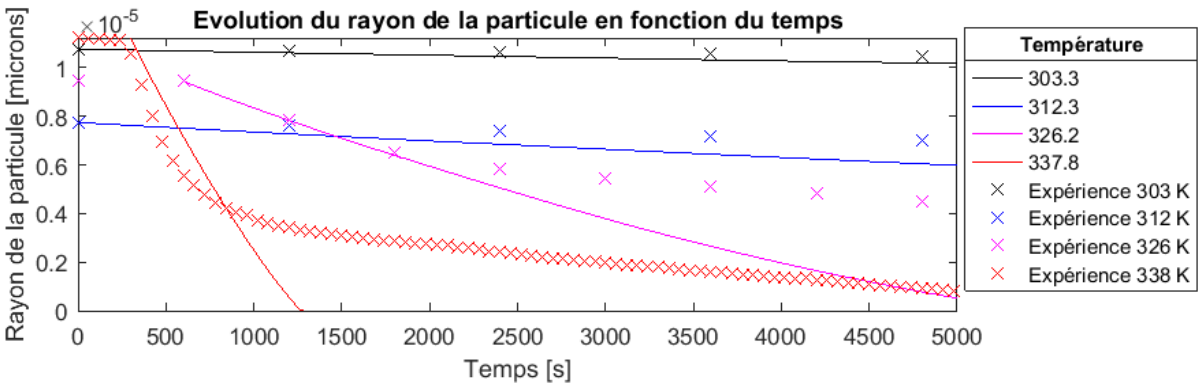


Figure IV.8 : Comparaison du modèle et des expériences pour le scénario HZG.

IV.4.9. Conclusion sur le choix du scénario

La cinétique hypothétique définie à l'équation IV.62 permet de décrire les points expérimentaux, après le temps de latence, avec l'hypothèse HGZ, pour différents rayons et différentes températures.

$$G \rightleftharpoons Z$$
$$R_{gz} = k_3[G] - k_{-3}[Z] \qquad \text{IV.62}$$

A l'inverse, avec cette cinétique, le scénario HZG ne permet pas de simuler les profils expérimentaux. Ce sera donc **le scénario HGZ, qui sera retenu pour le reste de cette étude.**

Les constantes cinétiques k_3 et k_{-3} ont été déterminés à partir des résultats expérimentaux pour différentes températures.

Deux nuances doivent quand même être mentionnées :

1. le modèle ne permet pas de décrire précisément le temps de latence. Un autre élément reste donc à comprendre et à inclure aux bilans pour avoir une approche complète de la dissolution. Ce phénomène pourrait s'apparenter à une cinétique de germination évoquée au chapitre 2. Mais seule une étude complète de l'évolution de la surface du solide, sur des monocristaux par exemple, pourrait amener une réponse sur l'existence de ce phénomène.

2. Les résultats à plus de 65°C ne sont pas correctement représentés par le modèle et ils mènent à une énergie d'activation démesurée pour k_{-3}. Cette énergie doit certainement elle aussi englober d'autres phénomènes, ceux-ci pourrait être les suivants :
   - Une autre réaction a lieu pour de fortes températures, qui entrainent une plus forte décomposition du catalyseur.
   - Il est possible que pour de fortes températures, les différences de températures entre le ciel de la cellule et son fond créent des mouvements de liquide par convection, ces mouvements mèneraient alors à une agitation qui n'est pas prise en compte dans le modèle et qui pourrait expliquer pourquoi il est difficile de trouver des paramètres adaptés pour modéliser la dissolution à forte température.

Le scénario HGZ montre que pour les basses températures, la formation du catalyseur est favorisée, ce qui se traduit par $k_3 >> k_{-3}$. L'écart entre les constantes diminue pour de plus fortes températures, ce qui est très intéressant car c'est alors la réaction inverse qui est favorisée.

Néanmoins, les constantes optimisées seront considérées pour une plage de température inférieure à 65°C. Elles constituent une première approximation pour simuler l'instabilité du catalyseur.

L'accumulation des espèces à la surface s'exprime en fonction des différents nombres adimensionnels définis précédemment selon l'équation IV.63.

$$\left(\frac{dC_H}{dt_{adim}}\right)_{R\to 0} \approx -\frac{f_{e_H}}{Bi_M}$$
$$\left(\frac{dC_G}{dt_{adim}}\right)_{R\to 0} \approx \frac{f_{e_G}}{Bi_M} - Ha_{CL}^2 \qquad \text{IV.63}$$
$$\left(\frac{dC_Z}{dt_{adim}}\right)_{R\to 0} \approx Ha_{CL}^2$$

IV.5. Description des profils de dissolution

Les nombres adimensionnels définis au paragraphe IV.3.3, et rappelés ci-dessus, permettent de quantifier l'accumulation des espèces au niveau de la surface du solide, en fonction des deux hypothèses.

IV.5.1. Description des profils des courbes de dissolution

La Figure IV.9 présente l'évolution des concentrations et des différents nombres adimensionnels évoqués dans les paragraphes précédents au cours de la dissolution. Ils permettent de mieux comprendre l'évolution des différents phénomènes et leurs impacts sur le rayon de la particule. Les variations sont présentées en fonction des temps réels de dissolution pour pouvoir les comparer aux expériences. La figure correspondante pour les temps adimensionnels est présentée en annexe IV.3.

Pour la première période, en rouge sur la Figure IV.9, la fraction de résistance externe augmente. Le gaz s'accumule alors dans la couche limite, ce qui améliore la cinétique de la réaction r_{GZ}. C'est également pour cela que le nombre de Hatta dans la couche limite augmente également et que le catalyseur s'accumule à la surface du solide.

Cependant, la taille des particules diminue aussi, et à partir d'un certain temps, le nombre de Biot est plus important que la fraction de résistance externe. L'accumulation des espèces diminue alors elle aussi, c'est la période présentée en bleu sur la Figure IV.9.

L'accumulation finie par être nulle pour toutes les espèces, la fin de la dissolution se fait donc en régime chimique, qui correspond à la période représentée en vert sur la figure. Comme il n'y a plus de catalyseur, la vitesse est uniquement celle de la réaction non catalysée et est beaucoup plus lente.

La Figure IV.10 montre l'évolution des concentrations dans la couche limite en fonction de la distance au solide et du temps pour la dissolution de la particule de rayon égal à 15 microns. La distance au solide est la distance normé, définie au paragraphe IV.3, entre le rayon de la particule r_p et la limite de la couche limite $r_p + \delta$.

Sur la première période mentionnée précédemment, les gradients des concentrations entre la surface et le milieu augmentent avec l'accumulation des espèces à la surface du solide. Sur la deuxième période, le coefficient de transfert de matière diminue avec la diminution de taille du rayon de la particule et l'augmentation de la couche limite par diffusion. Le gradient de concentration diminue alors jusqu'à ce que les concentrations en surface atteignent une valeur équivalente à celle du milieu, ce qui correspond à la période verte de la Figure IV.9.

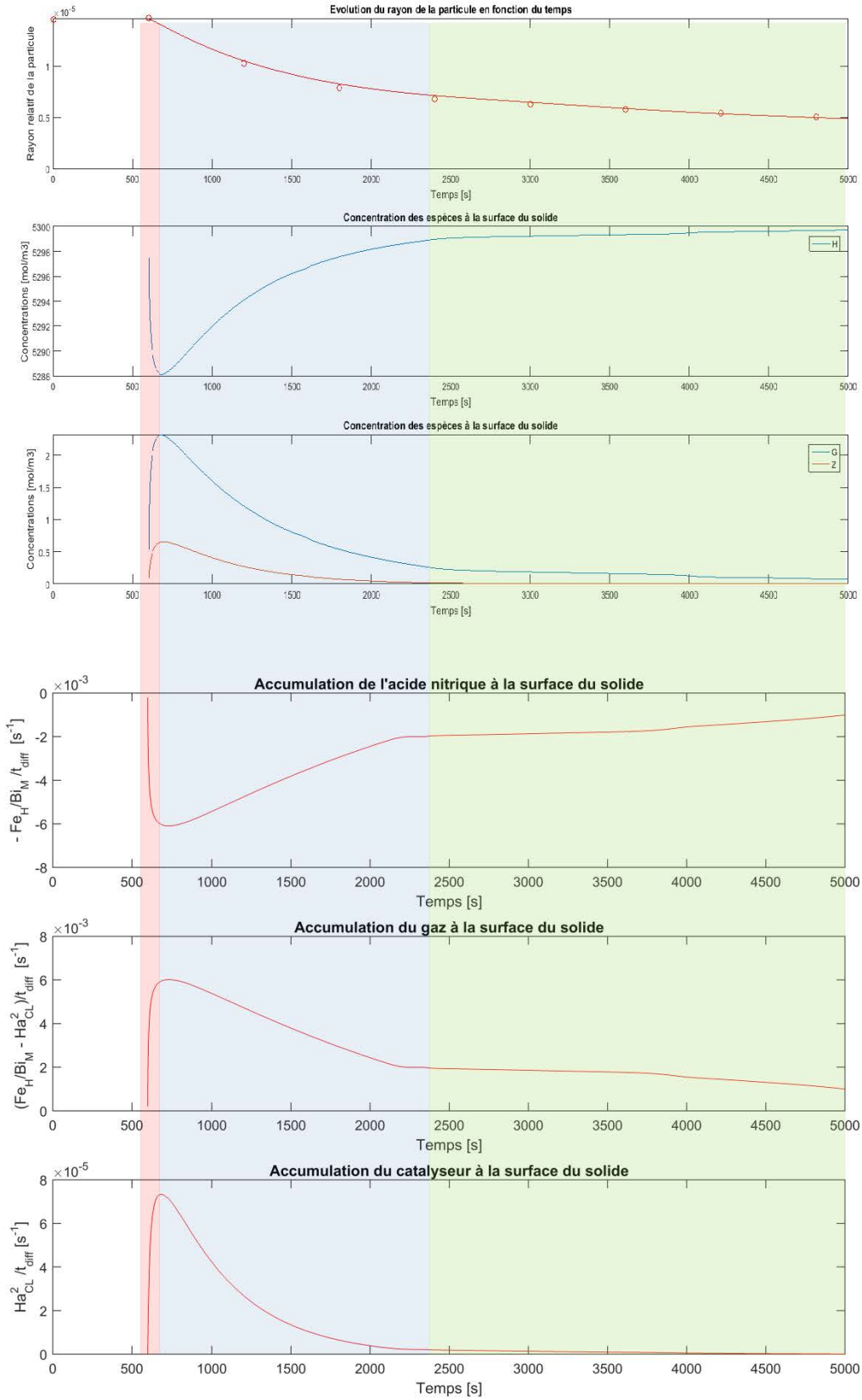


Figure IV.9 : Résultats du modèle et nombres adimensionnels associés. Dissolution dans la cellule d'étude cinétique à T = 53,2°C et $[HNO_3]$= 5,3 mol·l^{-1}

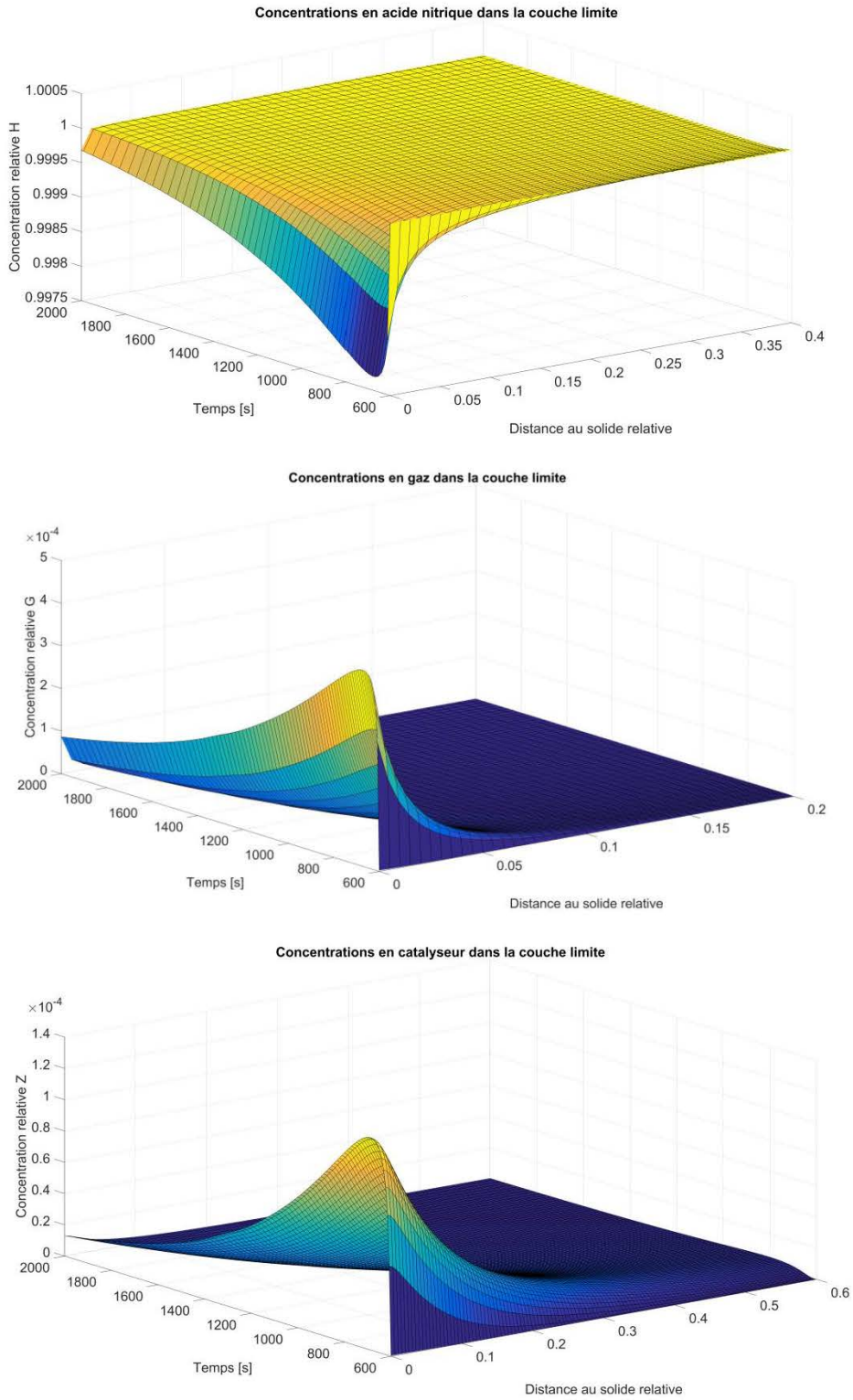


Figure IV.10 : Concentration des espèces dans la couche limite en fonction de la distance au solide relative et du temps.

IV.5.2. Influence du rayon initial des particules sur l'accumulation

La Figure IV.11 illustre l'impact du rayon initial sur l'accumulation des espèces dans la couche limite. L'expérience comparée au modèle a été réalisée dans la cellule d'étude cinétique, à 53,2°C, dans l'acide nitrique concentré à 5,3 $mol \cdot l^{-1}$.

Plus la taille initiale de la particule est grande, plus l'accumulation du catalyseur est importante. En effet, le temps de diffusion dépend de cette taille de particule et est plus lent pour de grandes particules. A l'inverse le temps de dissolution est plus rapide pour des particules de tailles importantes car la surface de dissolution est également plus grande.

La vitesse initiale de dissolution de la particule est donc plus rapide si sa taille est importante. Cette observation est valable dans un certain domaine, car à partir d'une certaine taille, c'est la concentration en acide qui devient limitante à la surface du solide. Cependant, la particule ne se dissout pas plus vite pour autant.

La droite verticale bleue définie le moment pour lequel la particule de 8,3 microns passe en régime chimique. La droite horizontale bleue montre à quel rayon relatif cela correspond. La droite verticale rouge correspond au passage en régime chimique pour la particule de 15 microns, et celle horizontale au rayon relatif équivalent.

Ces résultats mettent en évidence que le régime chimique apparait pour une dissolution plus avancée pour les grandes particules que pour les petites. La dissolution de la particule est ainsi beaucoup plus avancée au moment où la réaction passe en régime chimique.

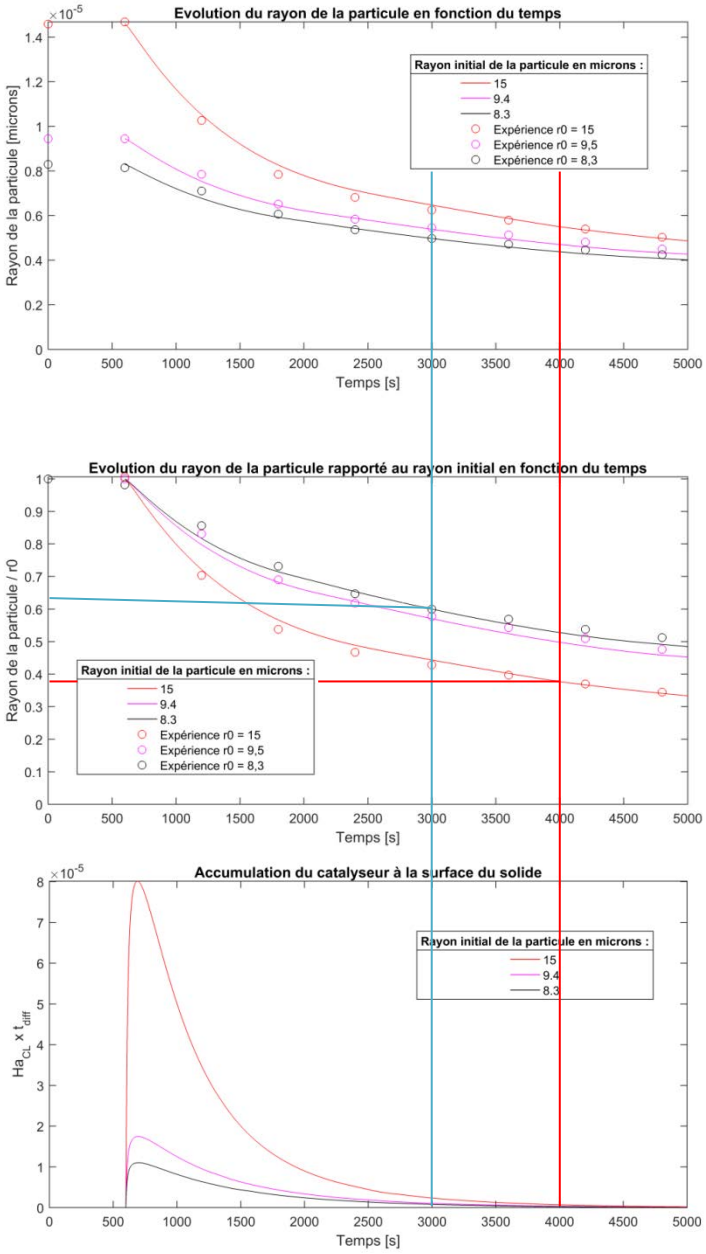


Figure IV.11 : Influence du rayon initial des particules sur l'accumulation. T = 53,2°C, C_0 = 5,3 mol·l^{-1}

Cependant, cela ne signifie pas pour autant que la particule se dissous plus vite. En effet, la taille de la particule est toujours plus importante pour la grosse particule au début du régime chimique, elle se dissous donc entièrement un peu après la petite particule. Sa dissolution complète arrive néanmoins bien plus tôt que si la réaction n'était pas autocatalysée (Figure IV.12).

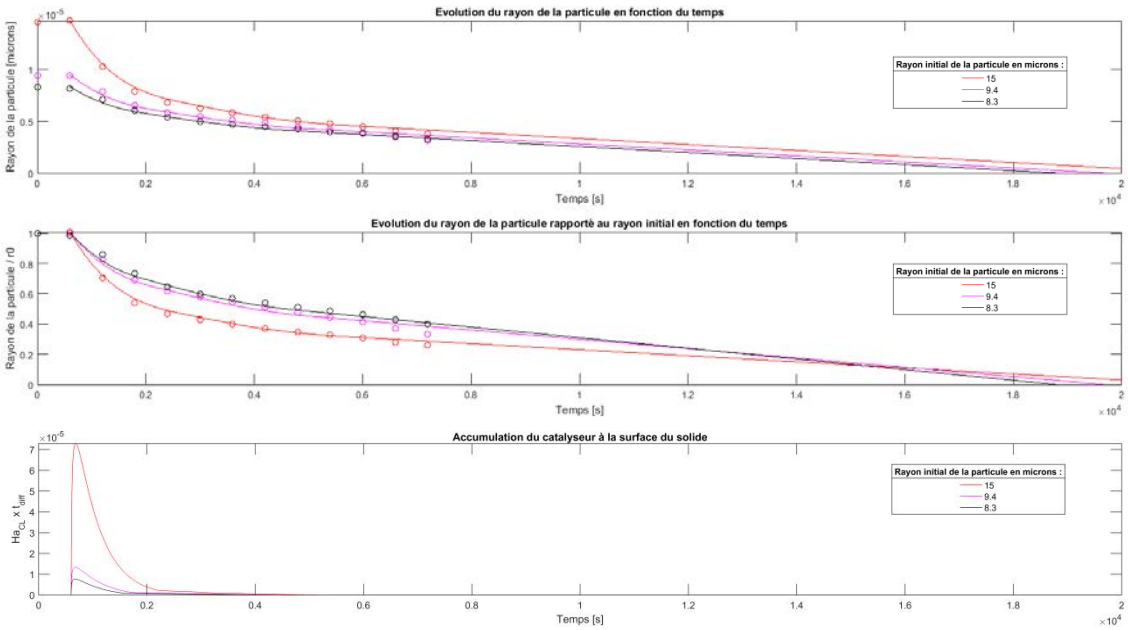


Figure IV.12 : Influence du rayon initial des particules sur l'accumulation. T = 53,2°C, C_0 = 5,3 mol·l^{-1}

IV.5.3. Conclusion sur les profils des courbes de dissolution

Le modèle a permis de montrer que le catalyseur s'accumule de façon plus importante autour des particules ayant un rayon élevé. La vitesse de dissolution de ces particules est plus rapide en début de réaction, jusqu'à ce qu'elles atteignent une certaine taille, égale à celle des petites particules, pour laquelle leurs vitesses de dissolution sont alors identiques.

Cependant, au-delà d'une certaine taille de particule, c'est alors la concentration en acide nitrique en surface qui est beaucoup plus faible que dans le milieu, et qui limite la vitesse de dissolution. Cette observation mène à des options intéressantes pour le dimensionnement de réacteurs de dissolution. En effet, cela veut dire que l'agitation de la solution pourraient être adaptée pour que les concentrations en acide et en catalyseur à la surface du solide soit optimales en fonction de la taille des particules.

IV.6. Conclusion

Le modèle réalisé pour décrire la réaction de dissolution prend en compte l'impact des transferts de matière à l'interface solide – liquide à l'aide de la théorie de la couche limite. Il prend également en compte la réaction entre gaz et catalyseur, ainsi que les échanges à l'interface gaz liquide.

Le modèle a permis de mettre en évidence que la cinétique de la littérature retenue au chapitre 3 pour la réaction volumique entre gaz et catalyseur ne permet pas de décrire les résultats expérimentaux. L'absorption des oxydes d'azote en milieu nitrique ne suffit donc pas à expliquer le lien entre gaz et catalyseur.

Les constantes de la réaction gaz catalyseur ont donc été optimisées pour correspondre aux résultats expérimentaux. L'optimisation n'est possible que si le sens favorisé de la réaction gaz - catalyseur

s'inverse à partir d'une certaine température. Certains auteurs observent une décroissance des cinétiques pour les fortes températures [NIS−95−01], qui pourrait être liée à ce phénomène. En effet, si la réaction de décomposition du catalyseur est favorisée pour les fortes températures, la baisse de réactivité observée correspond donc à un retour à la réaction non catalysée.

Une cinétique du premier ordre par rapport aux réactifs, réversible et ne dépendant pas de la concentration en acide nitrique, a été considérée pour la réaction gaz catalyseur (équation IV.59). Le modèle démontre qu'en prenant cette hypothèse, seul le scénario HGZ est envisageable.

Ainsi, la réaction de dissolution ne produirait pas directement le catalyseur, mais uniquement des gaz dissous en solution. Le catalyseur serait alors produit par une réaction volumique parallèle. Il n'est pas prouvé cependant, qu'avec des ordres par rapport aux réactifs, ou des coefficients stœchiométriques différents, le scénario HZG puisse être entièrement écarté.

Cinq nombres adimensionnels ont été définis qui permettent de décrire l'ensemble des variables de la dissolution. Ces nombres sont :

- la fraction de résistance externe qui détermine le régime de contrôle, diffusionnel ou réactionnel, de la réaction de dissolution,
- le nombre de Hatta, dans la couche limite et à l'interface gaz – liquide, qui permettent de comparer les flux de transfert de matière au flux de la réaction gaz – catalyseur.
- le nombre de Biot matière qui est ici égal au nombre de Sherwood et permet de prendre en compte le régime hydrodynamique du réacteur.
- Le rapport des volumes de la couche limite et du réacteur, qui est représentatif de l'accumulation dans la couche limite.

L'ensemble de ces nombre a permis de décrire les profils de dissolution des particules obtenus pour la cellule de l'étude cinétique et de détailler l'impact des différents phénomènes sur les différentes périodes observées pendant la dissolution.

Finalement, une première piste de dimensionnement des réacteurs de dissolution a été mise en évidence, l'agitation doit être adaptée en fonction de la taille des particules, et donc potentiellement modifiée en cours de dissolution, pour avoir toujours un duo de concentration en catalyseur et en acide optimal à la surface du solide. Pour des éléments plus complexe, tel que des pastilles ou des coques par exemple, le coefficient de transfert de matière doit être adapté pour permettre de rendre compte des concentrations réelles de catalyseur ou d'acide autour de ces éléments.

IV.7. Liste des figures

Figure IV.1 : Schéma des différents éléments à prendre en compte dans le modèle de dissolution. 146
Figure IV.2 : Schéma d'une particule sphérique avec un gradient de concentrations 153
Figure IV.3 : Résultats des modèles HGZ et HZG en considérant les constantes cinétiques de la littérature. 166
Figure IV.4 : Comparaison du modèle et des expériences sans accumulation de catalyseur dans la cellule de dissolution. 167
Figure IV.5 : Comparaison du modèle (en traits pleins) et des points expérimentaux (croix) pour le scénario HGZ à 53,2°C. $k3 = 0{,}59$ *et* $k - 3 = 1{,}2 \cdot 10 - 2$ *169*
Figure IV.6 : Comparaison du modèle et des expériences pour différentes températures et pour le scénario HGZ. 170
Figure IV.7 : Loi d'Arrhenius pour les constantes cinétiques et pour le scénario HGZ 170
Figure IV.8 : Comparaison du modèle et des expériences pour le scénario HZG. 171
Figure IV.9 : Résultats du modèle et nombres adimensionnels associés. Dissolution dans la cellule d'étude cinétique à T = 53,2°C et [HNO_3]= 5,3 mol·l^{-1} 174
Figure IV.10 : Concentration des espèces dans la couche limite en fonction de la distance au solide relative et du temps. 175
Figure IV.11 : Influence du rayon initial des particules sur l'accumulation. T = 53,2°C, [HNO_3] = 5,3 mol·l^{-1} 177
Figure IV.12 : Influence du rayon initial des particules sur l'accumulation. T = 53,2°C, [HNO_3] = 5,3 mol·l^{-1} 178

IV.8. Liste des tableaux

Tableau IV.1 : Constantes cinétiques mesurées expérimentalement par ombroscopie. 150
Tableau IV.2 : Récapitulatif des nombres adimensionnels impliqués dans la dissolution 160
Tableau IV.3 : Comparaison des différents cas de figure envisageables pour les scénarios HGZ et HZG La légende est la suivante : « + » accumulation du catalyseur, « 0 » pas d'accumulation du catalyseur. 165
Tableau IV.4 : Paramètres de la loi d'Arrhenius pour $k3$ *et* $k - 3$. *..... 170*

IV.9. Références bibliographiques

[DEL−14−01] G. DELAPLACE, K. LOUBIERE, F. DUCEPT & R. JEANTET, « Principe et démarche de l'analyse dimensionnelle ». *Modélisation en génie des procédés par analyse dimensionnelle méthodes et exemples résolus,* Lavoisier, Paris, 2014, p.29.

[DES−17−01] N. DESIGAN, N. P. BHATT, N. K. PANDEY, U. KAMACHI MUDALI, R. NATARAJAN,J. B. JOSHI, « Mechanism of dissolution of nuclear fuel in nitric acid relevant to nuclear fuel reprocessing», *Journal of radio analytical Nuclear Chemistry*, vol. 312, nº1, 2017, p. 141-149.

[FUK−91−01] T. FUKASAWA, Y. OZAWA & F. KAWAMURA, « Generation and decomposition behavior of nitrous acid during dissolution of UO_2 pellets by nitric acid », *Journal of nuclear technology*, vol. 94, nº1, 1991, p. 108-113.

[GRE−98−02] D.W. GREEN, J.O. MALONEY & R.H. PERRY, «Mass transfer. Mass transfer correlations for flow past submerged object», *Perry's chemical engineers' handbook*. McGraw-Hill 1998, chap. 5 p. 65.

[IKE−95−01] Y. IKEDA, Y. YASUIKE, K. NISHIMURA, S. HASEGAWA & Y. TAKASHIMA, « Kinetic study on dissolution of UO_2 powders in nitric acid », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 224, nº3, 1995, p. 266-272.

[MAR−14−01] P. MARC, *Etude de réactions hétérogènes autocatalytiques. Application à la dissolution du dioxyde d'uranium*. Thèse de l'université de Lorraine, 17 décembre 2014.

[NIS−95−01] K. NISHIMURA, T. CHIKAZAWA, S. HASEGAWA, H. TANAKA, Y. IKEDA, Y. YASUIKE & Y. TAKASHIMA, « Effect of nitrous acid on dissolution of UO_2 powders in nitric acid – Optimal conditions for dissolving UO_2 », *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 32, nº1, 1995, p. 157-159.

[RAY−12−01] M. S. RAYSON, J. C. MACKIE, E. M. KENNEDY & B. Z. DLUGOGORSKI, « Accurate rate constants for decomposition of aqueous nitrous acid », *American Chemical Society*, vol. 51, n°1, 2012, p. 2178 - 2185.

[SIC−11−01] D. SICSIC, Modélisation thermodynamique et cinétique de la réduction de l'acide nitrique concentré. Thèse de l'université Pierre et Marie Curie (Paris 6), 2011, p. 40 - 54.

[VIL−85−01] J. VILLERMAUX, *Génie de la réaction chimique : conception et fonctionnement des réacteurs*, Technique et documentation – Lavoisier, Paris 1985, p. 401

Chapitre 5

-

Dimensionnement des dissolveurs

V Chapitre 5 – Dimensionnement des réacteurs

Pour l'étude réalisée à l'échelle microscopique, de nombreux phénomènes ont été négligés. En effet, la taille de la cellule de dissolution et la faible quantité de solide permettent notamment de limiter l'accumulation des espèces dans le milieu ou encore le dégazage de la solution.

Cependant à une échelle supérieure d'autres éléments sont à prendre en compte :

- tout d'abord, les coefficients de transfert de matière, aux interfaces solide – liquide et liquide – gaz dépendent de la géométrie du réacteur. Ils doivent donc être adaptés lors du changement d'échelle.
- Ensuite, la variation d'enthalpie de la réaction de dissolution est importante, et va entrainer une accélération des cinétiques. L'hypothèse d'un réacteur isotherme n'est donc plus valable ici et un bilan énergétique doit être ajouté au modèle.
- Finalement, la masse de solide, ou plutôt le nombre de particules en suspension, doit être pris en compte. Ce paramètre peut être considéré de deux manières : en supposant une taille moyenne pour l'ensemble des particules, ou en prenant en compte la distribution, hétérogène, des tailles de particules.

Une fois ces éléments ajoutés au modèle macroscopique, plusieurs considérations pour le dimensionnement des réacteurs peuvent être abordées. L'aspect autocatalytique de la réaction soulève de nombreuses options pour optimiser les réacteurs. D'une part, la charge solide peut être adaptée pour être au maximum de vitesse de la réaction. D'autre part, les coefficients de transfert de matière, solide – liquide et liquide – gaz peuvent être utilisé comme leviers pour que la concentration en catalyseur à la surface sur solide soit optimale.

V.1. Plan du chapitre 5

V Chapitre 5 – Dimensionnement des réacteurs 184

V.1. Plan du chapitre 5 185

V.2. Montage expérimental à l'échelle macroscopique 186

V.2.1. Réacteur expérimental 186

V.2.2. Techniques d'analyses pour le suivi de la dissolution 186

V.2.3. Profil des courbes de suivi des concentrations en réacteur fermé 187

V.3. Modèle pour le réacteur macroscopique 189

V.3.1. Distribution des particules 190

V.3.2. Comparaison du modèle avec l'expérience 194

V.3.3. Prise en compte de l'aspect thermique 198

V.3.4. Conclusion 200

V.4. Dimensionnement – influence de la charge solide 201

V.4.1. Impact de la charge solide sur les vitesses de dissolution 201

V.4.2. Charge solide optimale 203

V.4.3. Réacteur continu 205

V.4.4. Conclusion 206

V.5. Influence de l'agitation 206

V.6. Conclusion 208

V.7. Liste des figures 209

V.8. Références bibliographiques 213

V.2. Montage expérimental à l'échelle macroscopique

Le changement d'échelle s'accompagne souvent de la mise en évidence de nouveaux phénomènes lors de l'étude des réactions hétérogènes, notamment au niveau de l'hydrodynamique du réacteur, des variations énergétiques ou encore de l'impact de la granulométrie du solide. Un réacteur expérimental à l'échelle macroscopique a donc été défini pour pouvoir comparer les résultats observés à plus grande échelle, et d'apporter d'éventuelles améliorations au modèle développé au chapitre précédent.

V.2.1. Réacteur expérimental

Le réacteur de l'étude macroscopique est un réacteur qui a été dimensionné dans le cadre des travaux de Médal, Borda et Marc pour étudier la dissolution du cuivre en milieu nitrique [MED−12−01][MAR−14−01]. Il a été adapté à l'étude du dioxyde d'uranium. Le volume efficace est cette fois beaucoup plus important et atteint les 250 ml. Il est de dimensions standards, avec un diamètre de 6,5 cm, environ égal à la hauteur de liquide. Un agitateur magnétique avec barreau aimanté permet d'agiter la solution. Un schéma du réacteur est présenté en annexe V.I.

Pour limiter les risques de contamination radioactive, le dioxyde d'uranium est mélangé avec de l'eau en boîte à gants avant d'être introduit dans le réacteur, qui est installé sous hotte. La concentration en acide nitrique est adaptée à la dilution induite par l'eau. Pour les essais en réacteur fermé, le mélange eau et UO_2 est introduit une fois que l'acide dans le réacteur est à la température souhaitée.

V.2.2. Techniques d'analyses pour le suivi de la dissolution

À cette échelle supérieure, l'ombroscopie n'est plus envisageable et d'autres techniques d'analyses ont été mises en place. Les concentrations importantes en solution permettent de suivre l'avancement de la réaction par spectrométrie visible et spectrométrie d'émission atomique.

V.2.2.1. Spectrométrie visible

La concentration de nitrate d'uranyle en solution est suivie en continu par spectrométrie UV visible. Le montage est présenté à la Figure V.1. La présence de gaz de dissolution et de solide doit être limitée dans le circuit optique pour ne pas fausser le spectre d'absorption du nitrate d'uranyle. Deux solutions ont été mises en place pour répondre à ce critère :

- une pièce en forme de « T » (photo de la Figure V.1), permet de renvoyer en grande partie les gaz vers le réacteur. Cependant, lorsque la dissolution s'accélère, les gaz passent malgré tout dans le circuit de dissolution.
- un fritté au niveau de l'aspiration de la solution (photo de la Figure V.1), permet de limiter la présence de particules dans le circuit optique.

L'incertitude sur les mesures réalisées par spectrométrie a été mesurée à partir d'étalons. Elle est de 10 %.

V.2.2.2. Spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP - AES)

Pour pallier aux problématiques évoquées ci-dessus pour le suivi par spectroscopie UV–VIS, la concentration en uranium dans la solution est également suivie, pour certaines expériences, par ICP – AES. Un prélèvement de la solution est réalisé après la cellule optique. Le volume total de l'ensemble des échantillons prélevés correspond à moins de 5 % du volume de liquide et est donc considéré comme négligeable.

L'incertitude sur les mesures réalisées par ICP – AES a été mesurée à partir d'étalons et est ici de 2 %.

V.2.2.3. Température

La température est également suivie dans le réacteur par une sonde Pt100. Le montage de l'ensemble est décrit à la Figure V.1.

V.2.3. Profil des courbes de suivi des concentrations en réacteur fermé

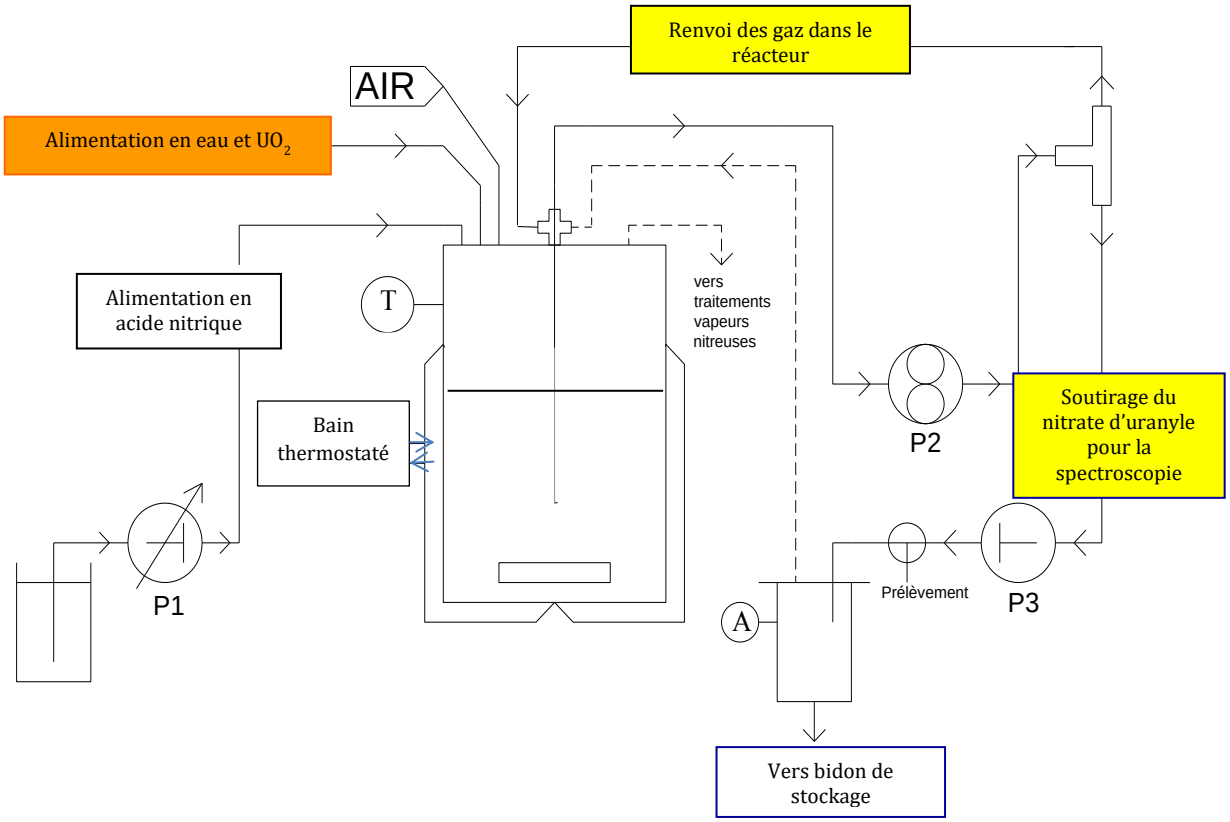
Plusieurs dissolutions ont ainsi été réalisées en mode fermé dans le dispositif présenté au paragraphe V.2.1. Les variations de la concentration en dioxyde d'uranium dissous, mesurées par spectroscopie, présentent la forme sigmoïde déjà observée précédemment. D'autres phénomènes apparaissent également pour certaines expériences et se présentent sous forme de pics de concentration. C'est le cas par exemple du suivi de concentration présenté à la Figure V.2 a) et de la quasi-totalité des résultats obtenus pour une concentration en acide initiale de 5,5 $mol \cdot l^{-1}$

Ces pics ne correspondent pas réellement à une augmentation de la concentration dans le réacteur. Ils sont observés à un moment pour lequel la réaction de dissolution est bien avancée. Elle produit alors beaucoup d'oxydes d'azote. Malgré les précautions prises pour faire la séparation, le circuit qui mène à la cellule optique se rempli parfois de gaz. De plus, en fin de dissolution, des particules fines ont été observées lors de certaines expériences dans le circuit optique. Les spectres d'absorption correspondant à ces aberrations sont décrits en annexe V.2.

Ces pics sont moins présents pour les expériences réalisées à une concentration en acide de 2,1 $mol \cdot l^{-1}$. Cela peut être du au fait que le fritté ait été changé pour ces expériences, ou alors à une production moins importante de NO_2 pour les faibles concentrations en acide.

Le profil des courbes est caractéristique et peut être divisé en quatre périodes :

- la première, en vert sur la Figure V.2, correspond à une période d'induction, pour laquelle la dissolution est quasi nulle,
- la dissolution démarre ensuite pendant la deuxième période, en bleu sur le graphe.
- la troisième période correspond à une période pour laquelle la vitesse de dissolution est très accélérée.
- Finalement, la dernière période, en rose, correspond à la fin de la dissolution et au ralentissement de la vitesse.



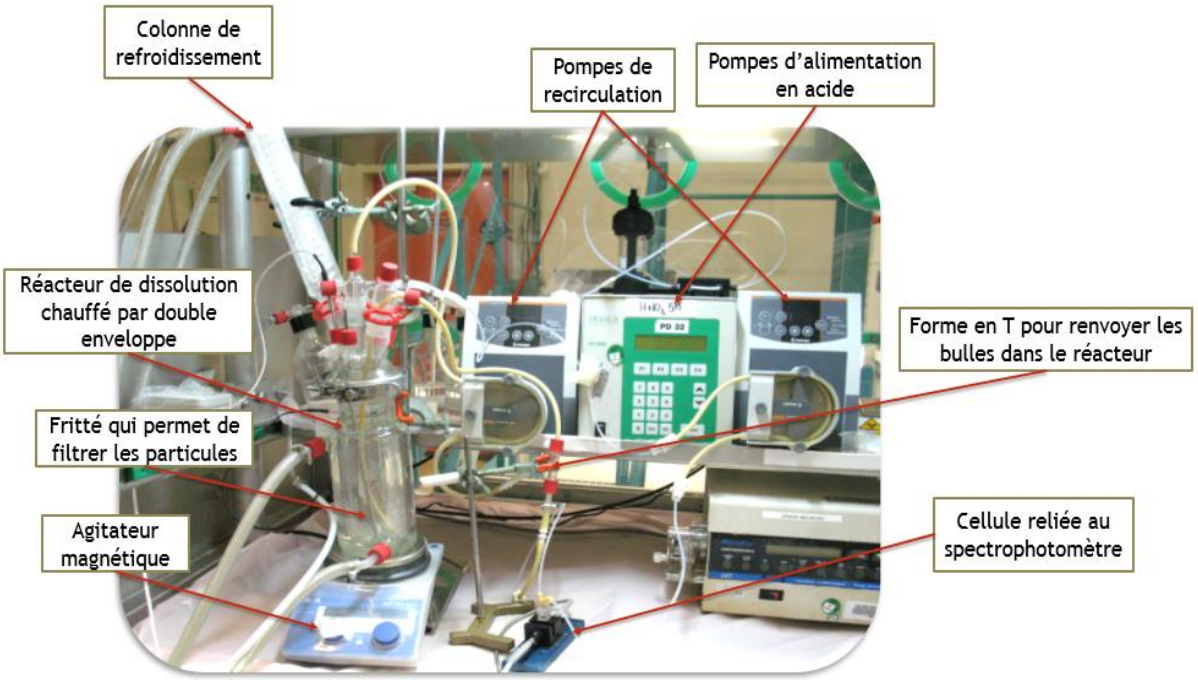


Figure V.1 : Schéma et photo du montage pour le réacteur macroscopique.[BEL−17−01]

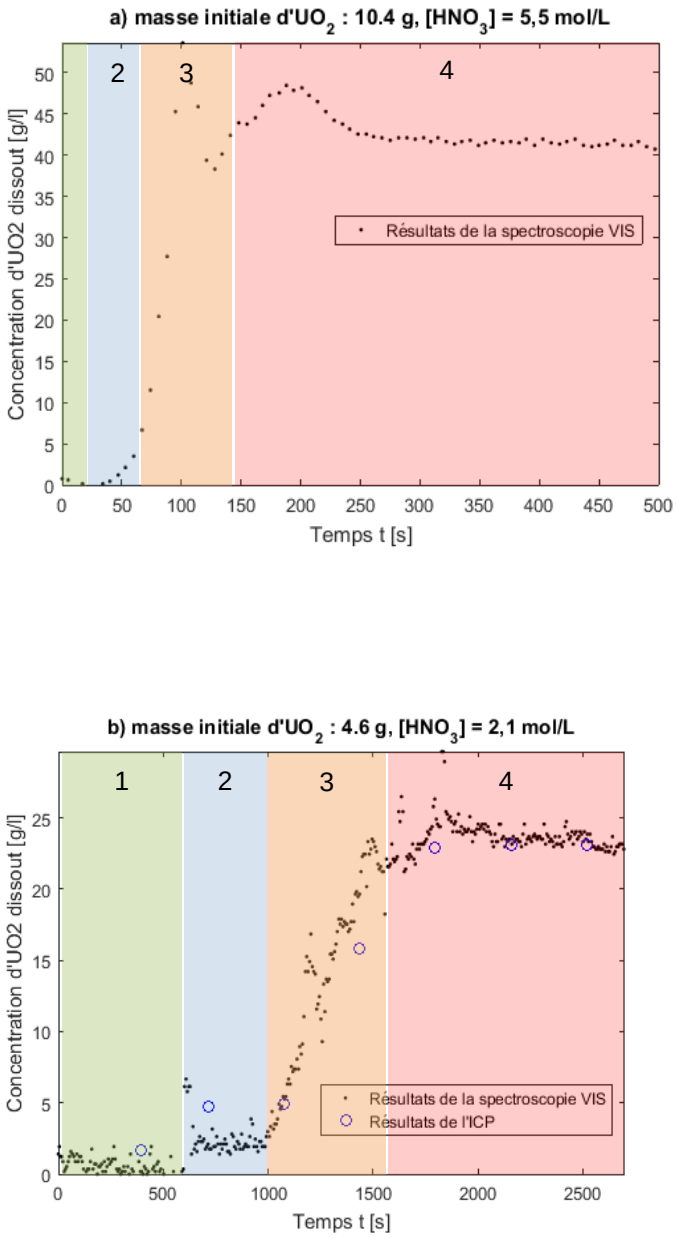


Figure V.2 : Dissolution macroscopique du dioxyde d'uranium dans l'acide nitrique.
a) C_0 = 5,5 mol·l^{-1}, T_0 = 46,5°C, agitation : 600 tours·min-1.
b) C_0 = 2,1 mol·l^{-1}, T_0 = 46,5°C, agitation : 600 tours·min-1.

V.3. Modèle pour le réacteur macroscopique

Le modèle a été développé et validé pour les expériences réalisées à l'échelle microscopique. Pour le réacteur macroscopique, les paramètres du transfert de matière doivent être modifiés en fonction de la géométrie du réacteur et de la vitesse d'agitation. Ces modifications sont présentées en annexe V.3.

Les constantes cinétiques, de la réaction de dissolution et de la réaction entre gaz et catalyseur, exprimées aux chapitre 2 et 3, sont conservées.

Les expériences dans le réacteur macroscopique ne peuvent plus être assimilées à la dissolution d'une seule particule. Le nombre de particules, et donc la masse de solide dans le réacteur, doivent être inclus aux bilans matière.

V.3.1. Distribution des particules

La distribution expérimentale de taille des particules n'est pas monodisperse, comme le montre la granulométrie réalisée sur la poudre de dioxyde d'uranium du chapitre 2 (Figure II.4).

La quantité de particules peut être intégrée au modèle de deux manières différentes :

- soit en considérant une taille moyenne de particule et une distribution monodisperse,
- soit en réalisant un bilan de population, qui prend en compte l'hétérogénéité de la distribution de taille des particules, sur l'ensemble de la dissolution.

V.3.1.1. Taille de particule moyenne

Le rayon moyen des particules est calculé à partir de la densité volumique mesurée par granulométrie laser sur de la poudre de dioxyde d'uranium (chapitre 2, Figure II.4.B). Il est de 5 microns.

La distribution est considérée comme monodisperse. Cela permet de définir le nombre de particules à partir de la masse de solide $m_{sol\,0}$ introduite dans le réacteur et la masse d'une seule particule de rayon initial r_0 (équation V.1). Dans cette configuration, le nombre de particules reste constant du début à la fin de la dissolution. ρ_{sol} correspond à la masse volumique du dioxyde d'uranium.

$$n_{part} = \frac{m_{sol\ 0}}{\frac{4}{3}\pi\, r_0^3\ \ \rho_{sol}} \qquad \text{V.1}$$

L'évolution des concentrations dans le milieu en fonction du temps va alors être calculée en considérant la contribution de l'ensemble des particules (Figure V.3).

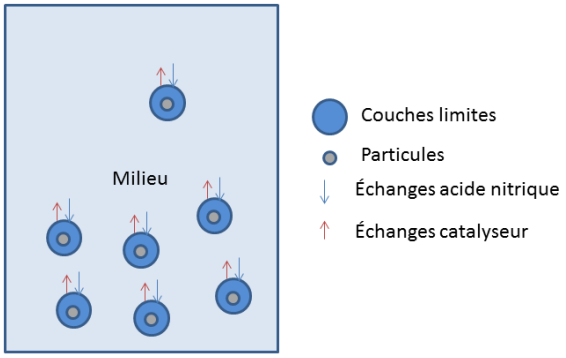


Figure V.3 : Schéma représentatif de la dissolution de particules monodisperses.

Cela revient à ajouter le nombre de particules au bilan matière dans le milieu de la manière suivante :

$$\frac{d\,[H]_M}{dt} = -\frac{\boldsymbol{n_{part}} 4\pi\left(r_p + \delta\right)^2}{V_{réact}} D_H \frac{d\,[H]}{dr}$$

$$\frac{d\,[G]_M}{dt} = -\frac{\boldsymbol{n_{part}} 4\pi\left(r_p + \delta\right)^2}{V_{réact}} D_G \frac{d\,[G]}{dr} - r_{gz_{milieu}} - k_L a\,(\,[G]_M - He\,P_G) \qquad \text{V.2}$$

$$\frac{d\,[Z]_M}{dt} = -\frac{\boldsymbol{n_{part}} 4\pi\left(r_p + \delta\right)^2}{V_{réact}} D_Z \frac{d\,[Z]_M}{dr} + r_{gz_{milieu}}$$

V.3.1.2. Impact sur les nombres adimensionnels

La masse de solide initiale $m_{sol\ 0}$ n'apparait que dans un seul des nombres adimensionnels mentionnés précédemment : le rapport entre le volume de l'ensemble des couches limites et le volume du milieu.

Pour une taille initiale r_0 des particules identique, ce nombre peut être redéfini par l'équation V.3.

$$X_V = \frac{4\pi\,\delta\left(\delta + r_p\right)^2 n_{part}}{V_{réact}} = \frac{4\pi\,\delta\left(\delta + r_p\right)^2 m_{sol\,0}}{V_{réact}\ \frac{4}{3}\,\pi\,r_0^3 \rho_{sol}} = \frac{3\,\delta\left(\delta + r_p\right)^2 m_{sol\ \ 0}}{V_{réact}\ \ r_0^3\ \ \rho_{sol}} \qquad \text{V.3}$$

V.3.1.3. Bilan de population

La deuxième option est de réaliser un bilan de population pour exprimer la distribution des particules en fonction de leur taille. Les particules sont réparties sur plusieurs intervalles de taille, appelées classes. La fonction densité en nombre $n(t, D)$ définit le nombre de particules dans une classe dont le diamètre équivalent est compris entre D et $D + dD$ au temps t par unités de volume de réacteur.

Les particules entrent et sortent de la classe de diamètres suite aux phénomènes suivants [PAC−08−01] :

1. entrée ou sortie du réacteur,
2. dissolution jusqu'à être incluses ou sortir de la classe,
3. agrégation de deux particules,
4. brisure d'une particule.

La Figure V.4 illustre ces différentes contributions. Dans notre cas, l'agrégation et brisure de particules sont négligées. Cependant, la brisure de particules serait intéressante à considérer dans le cas de pastilles de combustibles. Elle pourrait en effet inclure la dislocation des grains observée pour la dissolution de pastilles de dioxyde d'uranium (chapitre 1 paragraphe I.10.2).

Les débits d'entrée Q^{in} et de sortie Q^{out} sont nuls, puisque les expériences sont réalisées en mode fermé. Le volume V du réacteur est en m^3. La vitesse de dissolution $\dot{R}(t, D)$ est ici exprimée en m.s^{-1}.

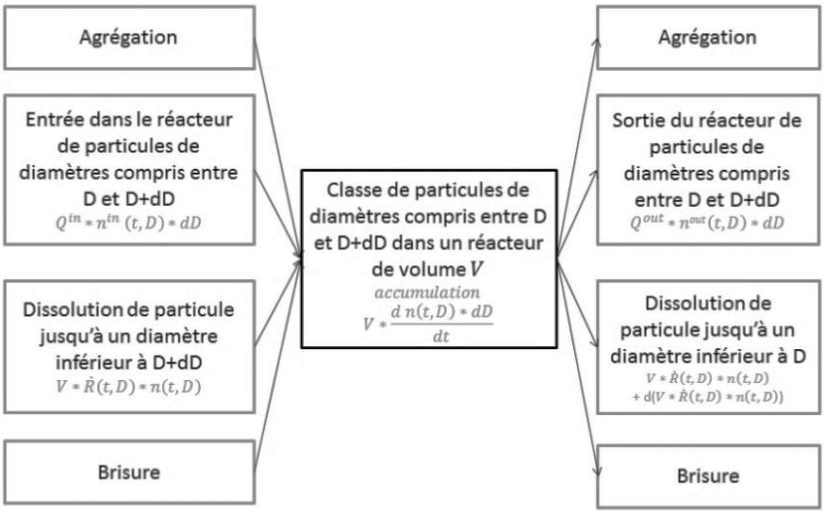


Figure V.4 : Bilan de population sur une particule de diamètre compris entre D et $D + dD$

Le bilan global pour la population des particules en réacteur batch s'exprime selon l'équation V.4 [MED−12−01]. La distribution des particules en fonction de leur taille $n(t, D)$ est rapportée au volume du réacteur et s'exprime donc en m^{-3}·m^{-1}.

$$\frac{d\,n(t,D)}{dt} = -\frac{d\,\dot{R}(t,D)\,n(t,D)}{dD} = -n(t,D)\frac{d\,\dot{R}(t,D)}{dD} - \dot{R}(t,D)\frac{d\,n(t,D)}{dD}$$

$$\frac{d\,n(t,D)}{dt} = -n(t,D)\left(\dot{R}(t,D+1) - \dot{R}(t,D)\right) - \dot{R}(t,D)\big(n(t,D+1) - n(t,D)\big) \qquad \text{V.4}$$

$$\dot{R}(t,D) = r_{disso}(t,D)\,M_{sol}/\rho_{sol}$$

Les concentrations en espèces réactives dans le milieu dépendent alors de l'ensemble des contributions des particules de différentes tailles. L'expression de leurs concentrations en fonction du temps est donnée par V.5. ΔD est l'épaisseur de la classe correspondante.

$$\frac{d\,[H]_M}{dt} = -\boldsymbol{D_H}\sum_{\boldsymbol{D}}\frac{\boldsymbol{d\,[H]_M}}{\boldsymbol{dr}}\bigg|_{\boldsymbol{r=\delta}}\boldsymbol{n(t,D)\,\Delta D\,4\pi(D+\delta)^2}$$

$$\frac{d\,[G]_M}{dt} = -\boldsymbol{D_G}\sum_{\boldsymbol{D}}\frac{\boldsymbol{d\,[G]_M}}{\boldsymbol{dr}}\bigg|_{\boldsymbol{r=\delta}}\boldsymbol{n(t,D)\,\Delta D\;4\pi(D+\delta)^2} - r_{gz_{milieu}} - \frac{k_L\,a}{V_{milieu}}\left([G]_M - He\,P_G\right) \qquad \text{V.5}$$

$$\frac{d\,[Z]_M}{dt} = -\boldsymbol{D_Z}\sum_{\boldsymbol{D}}\frac{\boldsymbol{d\,[Z]_M}}{\boldsymbol{dr}}\bigg|_{\boldsymbol{r=\delta}}\boldsymbol{n(t,D)\Delta D\,4\pi(D+\delta)^2} + r_{gz_{milieu}}$$

V.3.1.4. Impact sur les nombres adimensionnels

L'équation V.6 définit le nombre adimensionnel X_V dans le cas du bilan de population.

$$X_V = \sum_{D}\delta\,n(t,D)\Delta D\,4\pi(D+\delta)^2 \qquad \text{V.6}$$

La fraction de résistance externe, le nombre de Hatta dans la couche limite et le Biot matière sont également impactés par la prise en compte de la distribution de taille des particules. En effet, ils dépendent tous du rayon des particules. Chacun de ces nombres peut donc être définis pour une classe. La moyenne sur l'ensemble des classes, telle que présentée à l'équation V.7, permet de définir ces nombres de manière globale.

$$fe_H = \frac{\mu_H}{D_H\ C_0\ V_{réact}} \frac{\sum_D\ \delta\ r_{disso}}{\sum_D\ n(t,D)\Delta D}$$

$$Bi_M = \frac{2}{V_{réact}} \frac{\sum_D\ r_p}{\sum_D\ \delta n(t,D)\Delta D} \qquad \text{V.7}$$

$$Ha_{CL}^2 = \frac{1}{C_0\ D_G\ V_{réact}} \frac{\sum_D\ \delta^2\ r_{gz}}{\sum_D\ n(t,D)\Delta D}$$

Cependant, une autre approche, à privilégier car ne nécessitant pas de connaitre la distribution de taille, est de prendre en première approximation la plus grande taille de particule pour calculer ces nombres adimensionnels. Cette approche est pénalisante par rapport au transfert de matière, et permet d'avoir une première idée des phénomènes qui contrôlent la cinétique globale.

V.3.1.5. Comparaison des résultats avec bilans de population et distribution monodisperse.

La résolution du bilan de population, via le programme Matlab, revient à résoudre un nombre d'équations différentielles égal à $4\,nb_{classe} + 4$, avec nb_{classe} le nombre de classe choisi pour représenter la distribution de taille. En considérant une centaine de classes, cela revient à résoudre 404 équations différentielles, au lieu de 7 pour une distribution monodisperse. Le temps de calcul est presque cinquante fois plus long.

Les résultats du modèle en prenant en compte la distribution de taille des particules, ou avec des particules monodisperses sont illustrés Figure V.5. La comparaison des résultats est ici réalisée en fonction des avancements de la réaction $Av_{réact}$, qui sont définis comme le rapport de la masse de solide dissoute sur la masse de solide initiale (équation V.8).

$$Av_{réact} = \frac{m_{sol\ dis}}{m_{sol\ 0}} \qquad \text{V.8}$$

Les temps de dissolution complets sont beaucoup plus long en considérant le bilan de population par rapport à la distribution de taille monodisperse. En effet, pour le bilan de population, les particules de tailles importantes sont dissoutes bien après les particules monodisperses, ce qui explique la période de traine observée Figure V.5.

Pour modéliser le procédé global, il est donc important de prendre en compte le bilan de population pour représenter les variations dues à la distribution de taille des particules.

Cependant, les profils de dissolution restent globalement semblables avec et sans bilan de population. Ce chapitre a pour but de cerner des pistes d'optimisation pour les réacteurs et non de décrire parfaitement la dissolution. Le temps de calcul est d'environ 2 heures en prenant en compte le bilan de population. Pour limiter ce temps, les simulations seront réalisées par la suite en considérant les particules de même taille, égale à 5 microns.

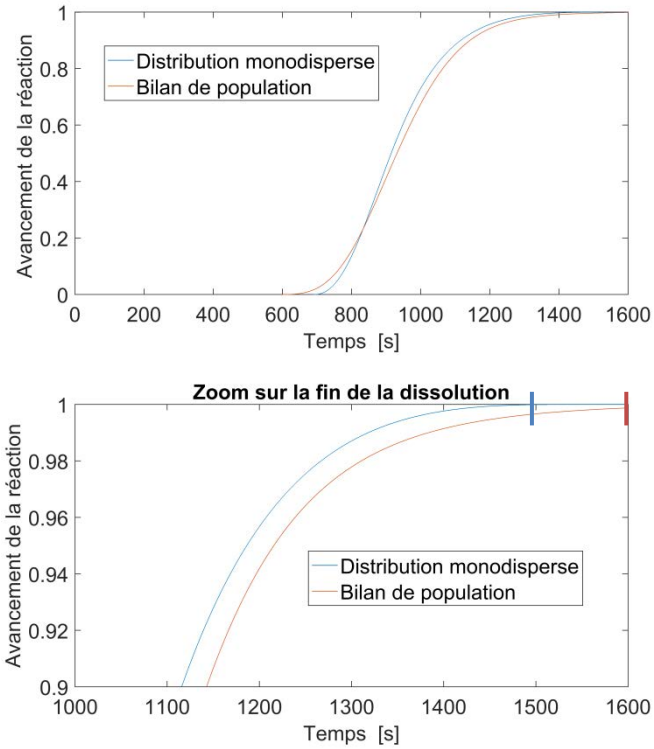


Figure V.5 : Comparaison des résultats du modèle pour une distribution monodisperse et en prenant en compte le bilan de population. Conditions initiales : C_0 = 2 mol·l^{-1}, T_0 = 46,5°C et agitation = 600 tours·min^{-1}.

V.3.2. Comparaison du modèle avec l'expérience

Une série d'expériences a été réalisée en réacteur batch en faisant varier la charge initiale en dioxyde d'uranium. Deux concentrations en acide nitrique différentes ont été testées : 2,1 mol·l^{-1} et 5,5 mol·l^{-1}.

Les expériences à 2,1 mol·l^{-1} ont été réalisées par Belghiti lors de son stage [BEL−17−01]. Pour l'ensemble des expériences, l'agitation est de 600 tours par minute, la température initiale est de 46,5°C.

V.3.2.1. Profils des courbes de dissolution

Les comparaisons des mesures expérimentales et des résultats du modèle sont présentées à la Figure V.6. Les masses initiales de dioxyde d'uranium sont faibles par rapport au volume du réacteur, ce qui permet de considérer le réacteur comme isotherme. Les constantes cinétiques de la réaction catalysée sont dans un premier temps les mêmes que celles mesurées au chapitre 2.

Contrairement aux résultats obtenus pour le réacteur microscopique, et avec les valeurs des paramètres cinétiques mesurées au chapitre 2, l'évolution des concentrations de dioxyde d'uranium dissous en solution estimée par le modèle ne correspondent pas tel quel aux résultats de la spectroscopie VIS et de l'ICP-AES (profil de concentrations en rouge Figure V.6). La cinétique de la réaction catalysée semble trop lente pour décrire le profil des concentrations expérimentales pour le réacteur macroscopique.

Les expériences ont été réalisées pour de fortes agitations (600 tours par minute) et de petites particules (de rayon inférieur à 20 microns). Le contrôle de la réaction est donc plutôt chimique et il y a donc peu de chance que l'écart entre la simulation et les mesures soit dû aux corrélations choisies pour le transfert de matière.

Un facteur correctif a été appliqué à la constante de la réaction catalysée mesurée au chapitre 2 (équation V.9).

$$k_c = f_c \quad k_{c\,,exp} \qquad \text{V.9}$$

La Figure V.6 illustre les résultats du modèle pour différents facteurs de correction f_c. Le facteur dépend de la concentration en acide nitrique. Il est de 2 pour une concentration de 5,5 mol·l^{-1} et de 3 pour une concentration de 2,1 mol·l^{-1}.

Ce facteur est néanmoins toujours inclus dans l'incertitude relative de la mesure de la constante cinétique de la réaction catalysée, qui est de 6,5 (équation V.10).

$$k_c = 2{,}5 \cdot 10^{-4} \pm 1{,}0 \cdot 10^{-4} \exp\left(\frac{-70800 \pm 4440}{RT}\right) = 6{,}3 \cdot 10^{-16} \pm 41 \cdot 10^{-16} \qquad \text{V.10}$$

Cependant, une fois fixé pour la géométrie donnée, ce facteur ne dépend pas de la masse de solide initiale, ni des variations de l'agitation, comme le montrent les Figure V.7 et Figure V.18.

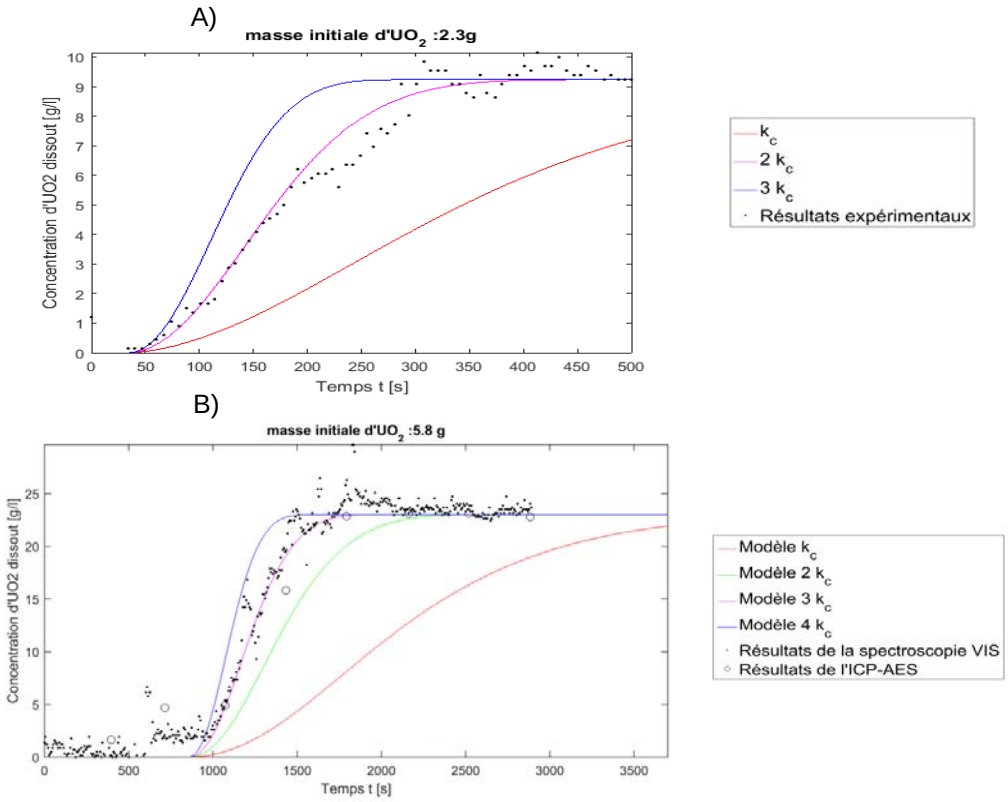


Figure V.6 : Simulation des expériences pour différents facteurs correctifs. Les énergies d'activations de la légende sont en J·mol^{-1}.

a) [HNO_3] = 5,5 mol·l^{-1} b) [HNO_3] = 2,1 mol·l^{-1}

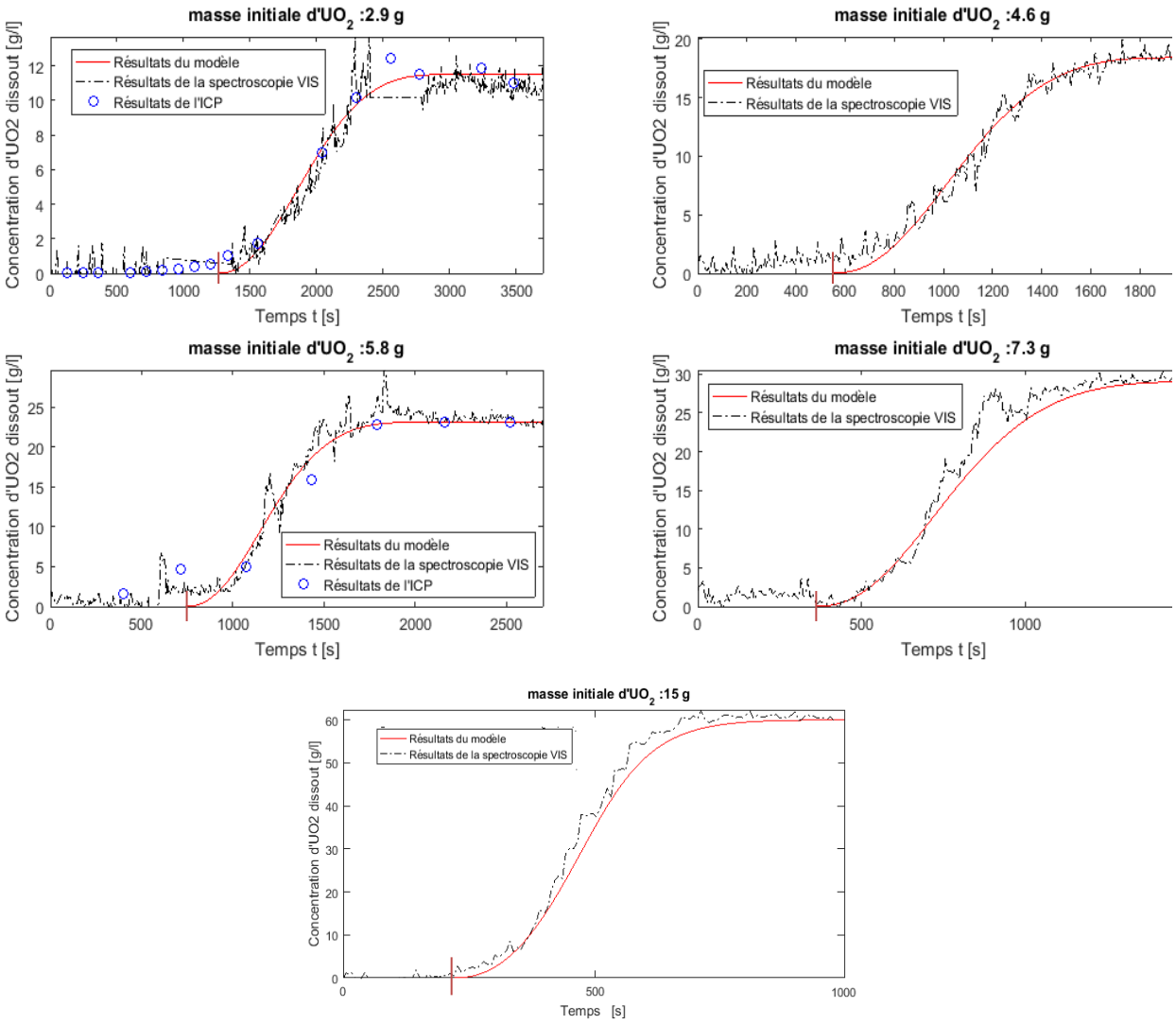


Figure V.7 : Comparaison du modèle et des expériences pour différentes masses initiales en dioxyde d'uranium avec le facteur correctif f_c = 3. Conditions initiales : [HNO_3] = 2,1 mol·l^{-1}, T = 46,5°C, agitation = 600 tour·min^{-1}.

V.3.2.2. Temps de latence

Pour les expériences réalisées dans le réacteur macroscopique, les temps de latence ont été mesurés pour différentes expériences, réalisées pour des masses initiales de solide plus ou moins importante. Les résultats sont illustrés Figure V.7 du paragraphe V.3.2. Les temps de latence sont reportés en fonction des vitesses maximales de dissolution à la Figure V.8. Ils sont, comme pour les expériences à l'échelle microscopique (chapitre 2, paragraphe II.4.2), encore une fois inversement proportionnels aux vitesses maximales de dissolution.

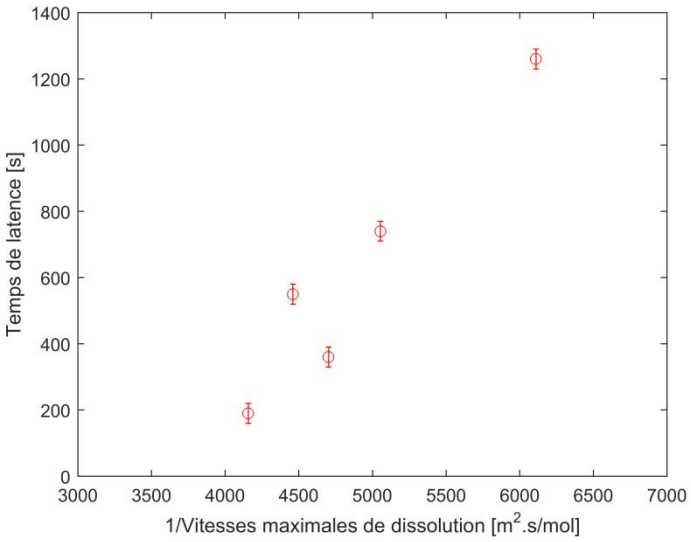


Figure V.8 : Temps de latence mesurés expérimentalement en fonction de la vitesse maximale de dissolution

Les temps de latence sont donc observés avec les deux techniques analytiques utilisées pour suivre la dissolution : la mesure des concentrations des espèces en solution par spectroscopie visible et ICP - AES et le suivi de la disparition du solide par microscopie optique. Cette observation permet de rejeter l'une des hypothèses évoquées au chapitre 2 paragraphe II.3.2. Le temps de latence n'est pas dû à la technique d'analyse, c'est-à-dire l'observation réalisée par microscopie optique. Il ne dépend pas non plus de l'échelle à laquelle est réalisée la dissolution.

Ce temps d'induction n'est toujours pas décrit de manière satisfaisante par le modèle. En effet, de la même manière que pour le chapitre précédent, le modèle développé ne peut décrire que le temps de latence dû à l'accumulation des espèces dans la couche limite, et qui n'est pas suffisamment long par rapport aux temps mesurés expérimentalement. Les résultats du modèle sont donc décalés dans le temps pour pouvoir les comparer aux données expérimentales.

Finalement, le temps de latence dépend de l'inverse de la vitesse de dissolution, ce qui semble malgré tout le définir comme un phénomène lié à l'accumulation du catalyseur. De plus, il ne dépend pas de l'échelle à laquelle se fait la réaction, c'est donc un phénomène chimique plutôt qu'un processus relié à l'hydrodynamique du réacteur ou à la morphologie des particules. La seule hypothèse qui puisse encore expliquer sa durée est que la cinétique de la réaction volumique entre le gaz et le catalyseur est plus lente en début de dissolution que ce qui a été envisagé jusqu'à présent. La compréhension de cette réaction volumique est donc visiblement toujours incomplète.

V.3.2.3. Conclusion

Le modèle permet de comparer les résultats pour une même concentration et une géométrie fixée de réacteur. Il permet de décrire l'évolution des concentrations des espèces dans le milieu et à la surface du solide.

Cependant, pour passer de l'échelle de la cellule de dissolution à celle du réacteur macroscopique, la constante cinétique de la réaction catalysée k_c doit être multipliée par un facteur correctif pour que le modèle puisse décrire les résultats expérimentaux. Le modèle ne peut donc pour l'instant par être utilisé, sans expérience préalable, pour des géométries de réacteurs différentes.

Ce coefficient correctif ne dépend cependant pas de la masse de solide initiale, ni de l'agitation, ce qui va permettre d'étudier l'effet de ces deux paramètres sur la réaction de dissolution.

V.3.3. Prise en compte de l'aspect thermique

Contrairement à la cellule de dissolution pour laquelle la quantité d'uranium était très faible, la température du réacteur macroscopique varie de 6°C au cours de la dissolution d'une masse initiale d'UO_2 de 15 g (Figure V.10). La réaction de dissolution est en effet fortement exothermique. Cette augmentation de température a un impact non négligeable sur les cinétiques. Par exemple, la constante cinétique de la réaction catalysée augmente de 300 % avec une augmentation de 6°C. L'évolution de la température doit donc être prise en compte dans le modèle, en y incluant un bilan énergétique.

V.3.3.1. Bilans énergétiques

Les variations de températures dans le réacteur dépendent de deux phénomènes :

- la génération de chaleur due à la chaleur produite par la réaction
- les échanges de chaleur au niveau de la double enveloppe du réacteur.

Le bilan thermique de la réaction s'exprime alors par l'équation V.11. Le détail des calculs de la capacité calorifique du mélange $C_{p\,mel}$, de l'enthalpie de la réaction $\Delta_r H$ ainsi que du coefficient d'échange à la paroi h_λ sont présentés en annexe V.4. La densité volumique du mélange ρ_{mel} est choisie égale à celle de l'acide nitrique à la concentration correspondante.

L'ensemble des constantes cinétiques est recalculé pour chaque nouvelle température.

Accumulation = génération - échanges à la paroi

$$\rho_{mel} V_{réact}\, C_{p_{mel}} \frac{dT}{dt} = 4\pi r_p^2\, n_{part}\, r_{disso}\ \Delta_r H - h_\lambda S_{éch}(T - T_{ext}) \qquad \text{V.11}$$

V.3.3.2. Comparaison des résultats avec et sans bilans thermique

La Figure V.9 illustre la comparaison des résultats du modèle, pour une masse initiale de 2,3 g d'UO_2, avec et sans bilans thermiques. Pour ces expériences, la quantité de solide dissoute est faible par rapport au volume du réacteur. La chaleur de la réaction ne fait donc pas varier de beaucoup la température globale du réacteur, et les cinétiques ne sont pas impactées par la prise en compte ou non du bilan thermique.

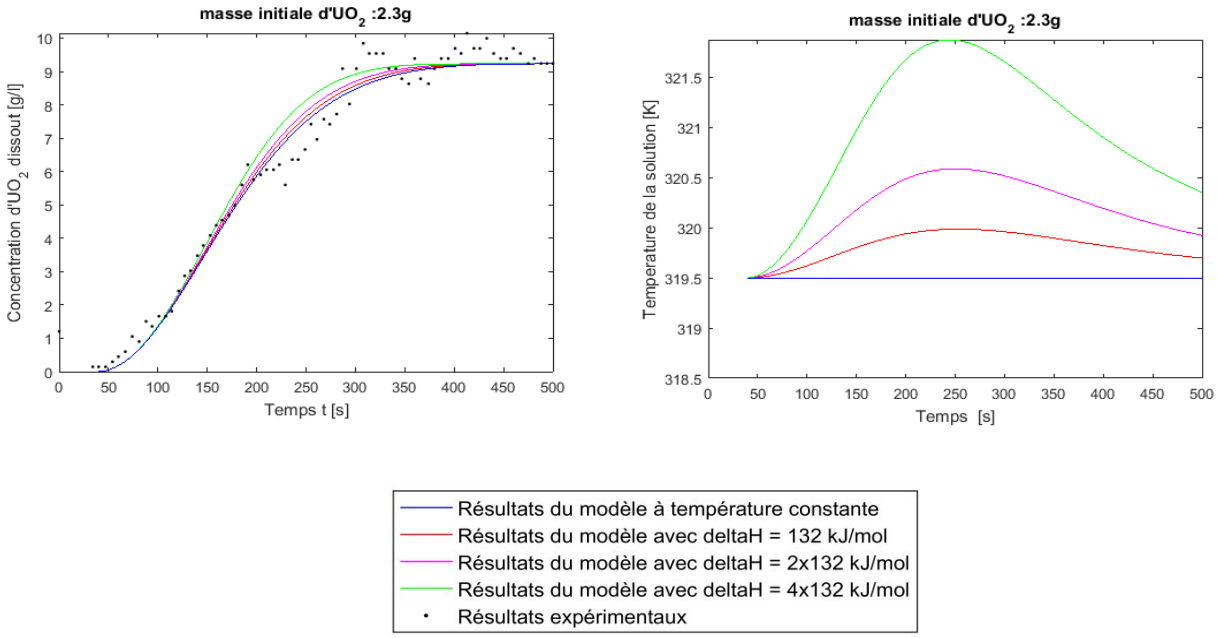


Figure V.9 : Variation des concentrations mesurées et simulées en prenant en compte ou non le bilan énergétique. Conditions initiales : $[HNO_3]$ = 5,5 mol·l^{-1}, T = 46,5°C, agitation = 600 tour·min^{-1}.

Cependant, pour des quantités d'uranium plus importantes, comme c'est le cas pour les mesures et simulations présentées Figure V.10, l'impact de la chaleur de la réaction est non négligeable. La température augmente entre 6 et 10 °C, ce qui a cette fois un impact important sur les cinétiques.

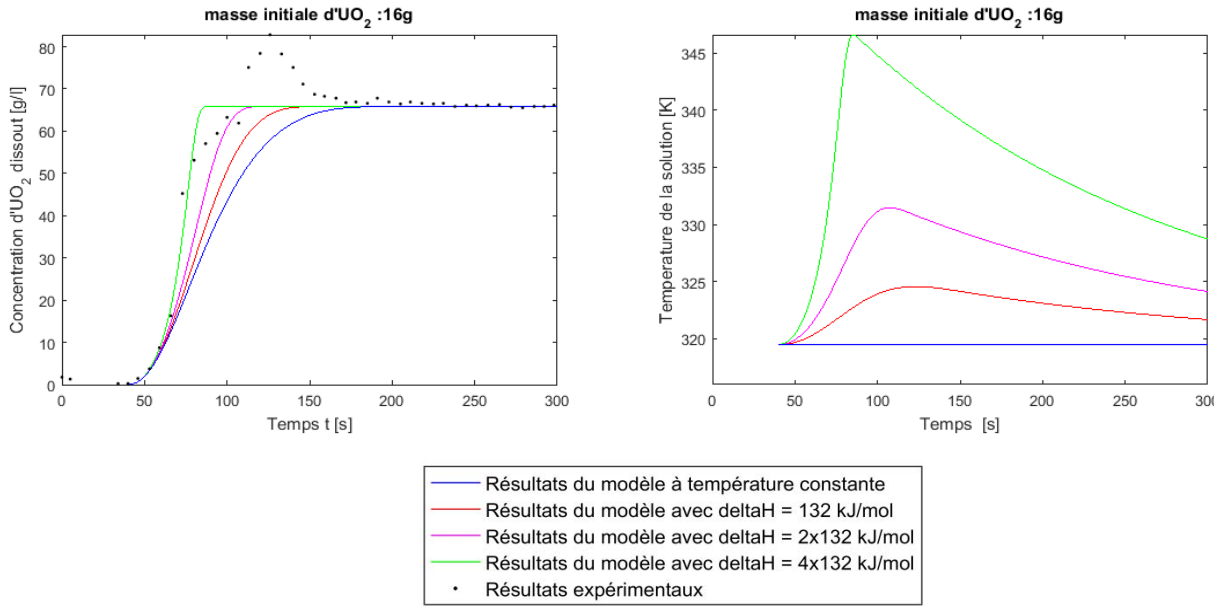


Figure V.10 : Variation des concentrations mesurées et simulées en prenant en compte ou non le bilan énergétique. Conditions initiales : [HNO3] = 5,5 mol·l-1, T = 46,5°C, agitation = 600 tour·min-1.

Les enthalpies de la réaction mentionnées dans les légendes des figures de ce paragraphe sont les enthalpies à 25°C, avant leurs calculs à la température expérimentale. Dans la littérature, l'enthalpie

standard de la réaction de dissolution du dioxyde d'uranium a été calculée à 132 kJ·mol^{-1}. Cependant, cette enthalpie ne permet pas de représenter l'augmentation de température mesurée expérimentalement et représentée à la Figure V.11.

Les variations de la température globale dans le réacteur ne sont certainement pas dues uniquement à la réaction de dissolution. D'autres réactions, notamment la réaction entre le gaz et le catalyseur, peuvent également être exothermiques et participer au bilan thermique global. Cependant, de même que leur schéma réactionnel exact, leurs enthalpies restent inconnues.

L'enthalpie qui sera considérée pour la suite de ces travaux correspond donc à deux fois l'enthalpie de la dissolution de l'UO_2 en milieu nitrique. Cette valeur permet en effet de décrire correctement l'augmentation de température mesurée expérimentalement.

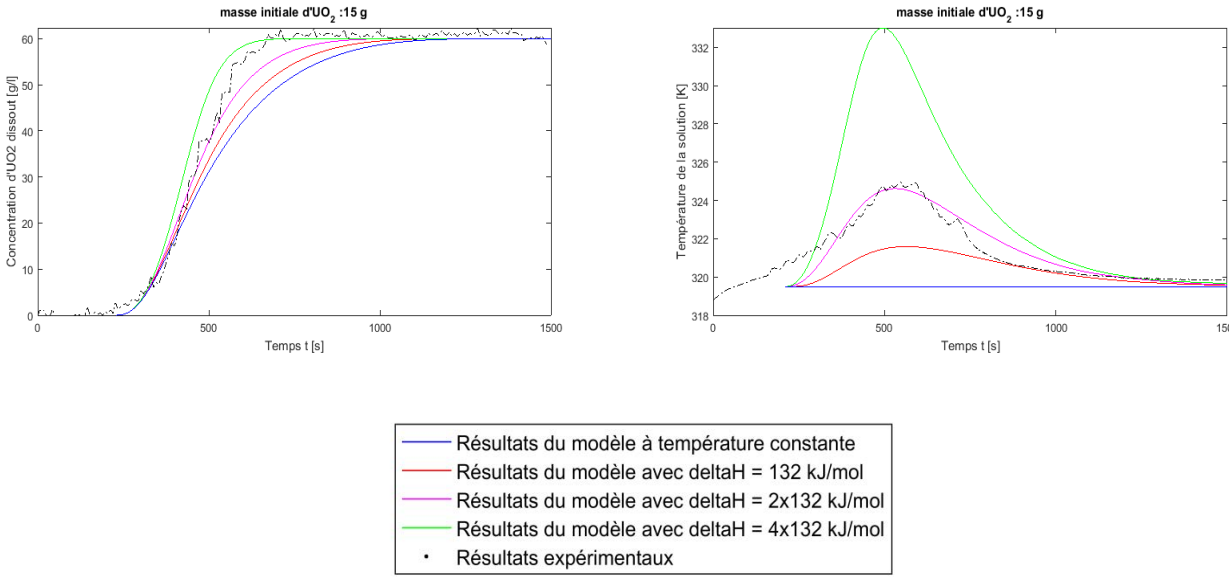


Figure V.11 : Variation des concentrations mesurées et simulées en prenant en compte ou non le bilan énergétique. Conditions initiales : [HNO_3] = 2,1 mol·l^{-1}, T = 46,5°C, agitation = 600 tour·min^{-1}.

V.3.4. Conclusion

Pour passer à l'échelle macroscopique, le bilan énergétique et le nombre de particules en solution ont été ajoutés au modèle, mais en dehors de ces éléments, les bilans sont inchangés. Le modèle permet alors de décrire les résultats expérimentaux à l'échelle macroscopique, en tenant compte d'un facteur correctif qui dépend de la concentration en acide nitrique.

Les paramètres du transfert de matière sont définis par des corrélations expérimentales de la littérature. Cependant, ces corrélations ne sont valables que pour des plages définies de régimes hydrodynamiques, c'est-à-dire des valeurs bornées des nombres de Reynolds et de Schmidt.

Le bilan de population devrait également être pris en compte pour avoir les temps de dissolution de l'ensemble des particules. La variable rayon initial r_0 définie précédemment serait remplacée par la distribution de tailles initiale des particules $n_{init}(t = 0, D)$ et le nombre d'équations différentielles à résoudre dans la couche limite serait multiplié par le nombre de classes.

Cependant, les résultats simulés en prenant en compte un bilan de population ou une distribution de taille de particules monodisperses ont des profils similaires de dissolution. Pour limiter les temps de calculs de l'algorithme, la distribution de taille est donc considérée monodisperse par la suite. Cette hypothèse donnera un niveau de description suffisant pour tester différentes pistes de dimensionnement pour les dissolveurs.

V.4. Dimensionnement – influence de la charge solide

L'étude expérimentale a montré que le catalyseur s'accumule peu à peu en solution, alors que l'acide est consommé, pour atteindre un maximum de vitesse de dissolution pour un taux de conversion fixé. La vitesse décroit ensuite à nouveau jusqu'à la fin de la dissolution. Ce profil particulier pour les réactions autocatalytique doit être considéré pour dimensionner les réacteurs de dissolution.

V.4.1. Impact de la charge solide sur les vitesses de dissolution

Des expériences ont été réalisées avec des charges de solide variables, entre 2,1 et 15 g pour un volume de réacteur de 250 ml. L'agitation est rapide pour ces expériences, à 600 tours par minute, et les particules sont de très petites tailles (5 microns), la fraction de résistance externe est donc très faible, et les concentrations de catalyseur en surface du solide et dans le milieu sont identiques, comme l'illustre la Figure V.12. Ces conditions permettent donc de s'assurer que la chimie est limitante pour étudier l'influence de la masse de solide initiale. Les mesures des concentrations pour différentes charges en dioxyde d'uranium ont été présentées au paragraphe V.3.2 Figure V.7.

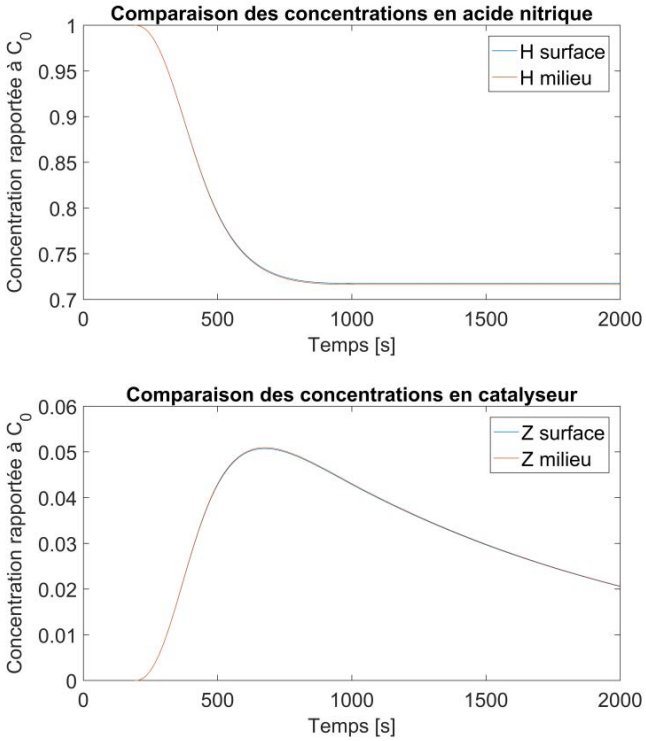


Figure V.12 : Comparaison des concentrations de l'acide nitrique et du catalyseur en surface et dans le milieu. Conditions initiales : agitation = 600 tours / minute, r_0 = 5 microns, C_0 = 2,1 mol·l^{-1}, $m_{sol\,0}$= 15 g et T_0 = 46,2°C.

Les vitesses de la réaction de dissolution obtenues par le modèle pour différentes masse initiales en UO_2 sont illustrées Figure V.13. Dans la plage de masses considérées, plus la charge solide est importante, plus la vitesse de dissolution est rapide. D'autre part, plus la masse est importante, plus la vitesse maximum de dissolution est atteinte tôt. Le temps d'accumulation du catalyseur dans le milieu est donc plus court pour des masses initiales de solide importante.

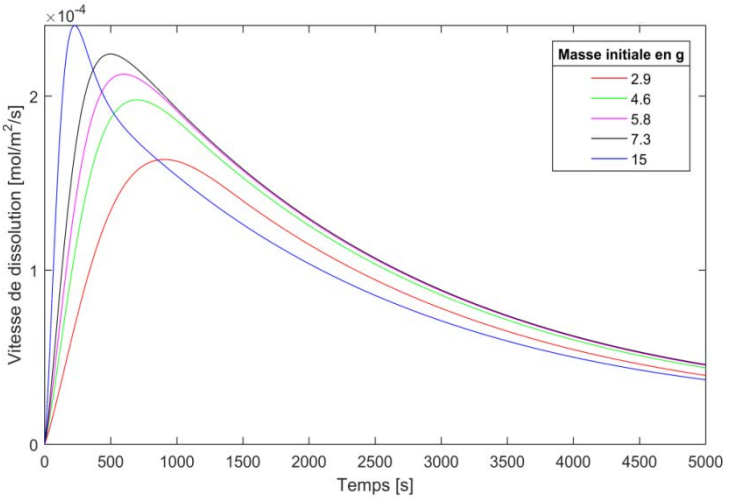


Figure V.13 : Vitesse de dissolution pour différentes masses de solide initiales.

V.4.2. Charge solide optimale

D'après le chapitre 2, le maximum du profil de vitesse correspond à un rapport des concentrations relatives en acide nitrique X (équation V.12), proche de 0,85.

$$X = \frac{[H]}{C_0} = 1 - \frac{8}{3}\frac{m_{sol\ dis}}{M_{sol}\ V_{réact} C_0} \qquad \text{V.12}$$

D'après la relation V.12, la masse dissoute pour laquelle la vitesse de la réaction est optimale est donc exprimée par la relation V.13.

$$m_{sol\ dis} = \frac{3}{8}(1 - X) M_{sol}\ V_{réact} C_0 \qquad \text{V.13}$$

En considérant le volume du réacteur macroscopique, et pour une concentration en acide de 2,1 mol·l^{-1} cela correspond à 8,0 g de dioxyde d'uranium. Cette masse correspond à une quantité de catalyseur en solution optimale pour la dissolution.

La Figure V.14 ci-dessous illustre l'impact de la masse dissoute sur les vitesses de dissolution. Le profil de la vitesse pour une masse initiale de 15 g montre effectivement qu'une fois que la masse dissoute optimale (8 g) a été atteinte, la vitesse de dissolution décroit.

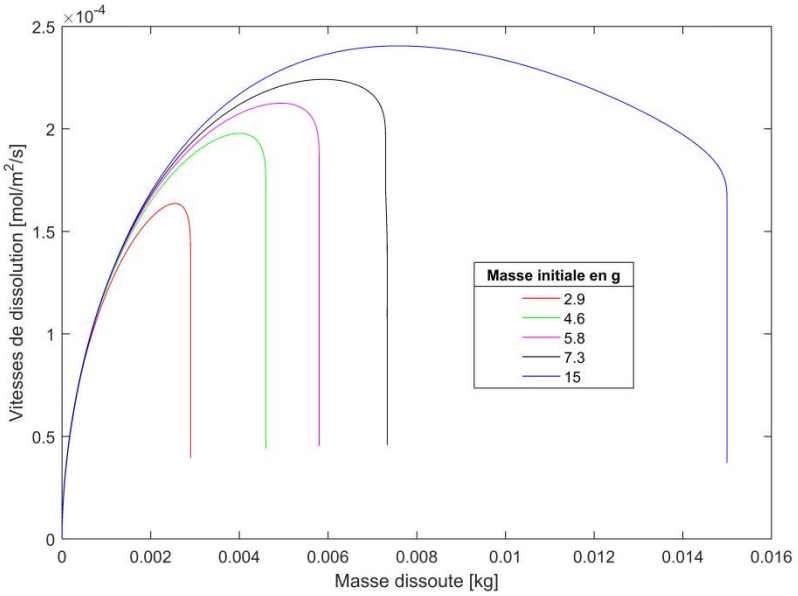


Figure V.14 : Vitesse de dissolution en fonction de la masse dissoute.

Cependant, pour les procédés de dissolution c'est surtout le temps final de la dissolution qui doit être le plus court possible. Les avancements de la réaction pour différentes charges initiales sont illustrés par la Figure V.15. Bien que la vitesse décroisse à partir de la masse optimale, cette figure souligne que le temps de dissolution est tout de même plus court pour la charge initiale de 15 g que pour les dissolutions réalisées avec des masses de dioxyde d'uranium initiales plus faibles.

Cependant, au-delà d'une certaine masse, c'est alors la concentration en acide qui est limitante dans le réacteur. La vitesse de dissolution augmente alors rapidement au début de la réaction, mais atteint vite une limite, la masse restante est alors longue à dissoudre, comme le montre le zoom réalisé sur la Figure V.15.

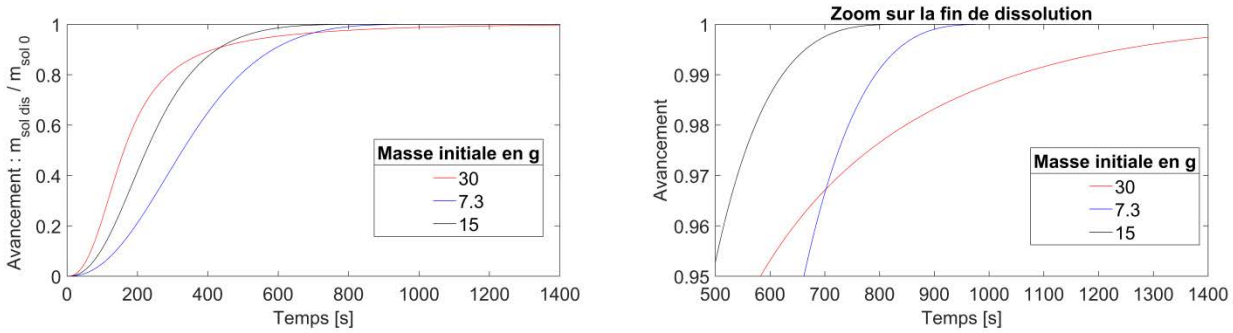


Figure V.15 : Comparaison des avancements de la réaction pour différentes charges initiales en solide

Cet exemple illustre le fait qu'il existe une masse optimale initiale qui permet de minimiser le temps de dissolution en réacteur fermé. Ce résultat est à rapprocher des dimensionnements optimaux de réacteurs mettant en jeux des réactions catalytiques équilibrées en lits fixes. Pour ces réacteurs, il a été démontré que la masse optimale de catalyseur est obtenue par intégration de la vitesse de réaction sur l'ensemble de la réaction [LEG−88−01].

Graphiquement, la masse optimale est alors obtenue en minimisant l'aire sous la courbe présentée à la Figure V.13.

En première approximation, la masse initiale optimale doit donc être environ deux fois plus importante que la masse dissoute pour laquelle la vitesse est à son maximum. Cette valeur va dépendre de la concentration en acide nitrique initiale et du volume du réacteur, comme le montre la relation V.14.

$$m_{sol\,0\,optim} \sim 2\,(1 - X_{max}) M_{sol}\, V_{réact} C_0 \qquad \text{V.14}$$

V.4.3. Réacteur continu

En réacteur fermé, l'étape d'accumulation du catalyseur représente une partie importante du temps de dissolution. Ce temps pourrait être optimisé en passant le réacteur en continu au moment pour lequel les vitesses de dissolution sont optimales.

Le schéma de la Figure V.16 symbolise le réacteur. Le solide de concentration $c_{sol,E}$ dans le flux d'entrée, de débit volumique $Q_{sol,E}$, est considéré comme entièrement dissous en sortie de réacteur.

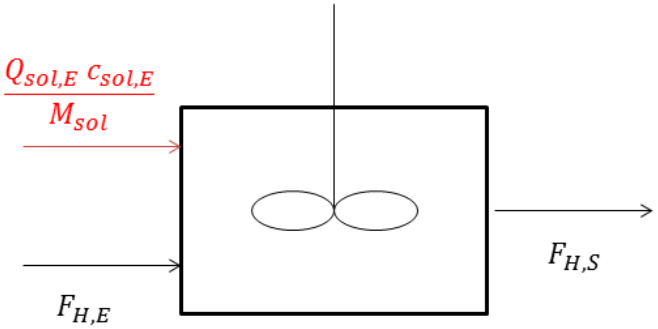


Figure V.16 : Schéma d'un dissolveur parfaitement agité en régime permanent

En considérant le réacteur en régime permanent, les bilans matière sur l'acide nitrique et sur le solide sont respectivement décrits aux équations V.15 et V.16 . La surface réactionnelle est nommée $S_{réact}$.

$$F_{H,E} = F_{H,S} + \mu_H\, r_{disso}\, S_{réact} \qquad \text{V.15}$$

$$\frac{Q_{sol,E}\, c_{sol,E}}{M_{sol,E}} = r_{disso}\, S_{réact} \qquad \text{V.16}$$

La relation V.17 peut être établie à partir des deux équations précédentes.

$$F_{H,E} = F_{H,S} + \mu_H\, \frac{Q_{sol,E}\, c_{sol,E}}{M_{sol,E}} \qquad \text{V.17}$$

Dans le cas d'un réacteur continu, la fraction relative en acide nitrique X est définie comme le rapport du flux molaire d'acide en sortie de réacteur $F_{H,S}$ et celui d'entrée $F_{H,E}$ (équation V.18).

$$X = \frac{F_{H,S}}{F_{H,E}} \qquad \text{V.18}$$

Un rapport des débits d'entrée du solide et de l'acide nitrique peut donc être défini selon la relation V.19.

$$\mu_H \frac{Q_{sol,E}\, c_{sol,E}}{M_{sol,E}\, F_{H,E}} = 1 - X \qquad \text{V.19}$$

Les résultats précédents (paragraphe V.4.2) ont montré que les vitesses optimales sont obtenues lorsque la fraction X vaut 0,85. Dans l'industrie, le débit le plus facilement adaptable est celui de l'acide nitrique. L'optimum des vitesses est donc atteint, lorsque le réacteur a atteint le régime permanent, en fixant le débit d'acide selon la relation V.20.

$$F_{H,E} = \mu_H \frac{Q_{sol,E}\, c_{sol,E}}{0{,}15\, M_{sol,E}} \qquad \text{V.20}$$

V.4.4. Conclusion

Il existe une masse optimale qui permet de minimiser les temps de dissolution dans un réacteur fermé, pour un volume et une concentration en acide nitrique fixés.

Cependant, le réacteur fermé implique une perte de temps importante qui correspond au temps que met le catalyseur à s'accumuler dans le milieu. Le réacteur continu permet d'éviter cela, à condition que la charge en catalyseur soit suffisante à partir du moment pour lequel le réacteur est considéré en régime permanent.

Cette charge optimale en sortie de réacteur peut être atteinte de deux manières :

- en passant par une phase de transition en réacteur fermé, afin d'augmenter la concentration de l'espèce catalytique avant de passer en mode continu.
- en chargeant le ciel du réacteur en oxyde d'azote, jusqu'à atteindre les vitesses souhaitées pour la réaction.

Ces observations ne sont néanmoins valables uniquement lorsque le transfert de matière, aux deux interfaces, n'est pas limitant. Pour des solides de taille importante, la réaction peut difficilement être sous contrôle chimique. L'agitation va alors jouer un rôle important pour atteindre des concentrations en catalyseur et en acide nitrique optimale, *à la surface du solide*.

V.5. Influence de l'agitation

L'agitation a un impact important sur les coefficients de transfert aux interfaces (Figure V.17). Pour les expériences réalisées dans le réacteur de dissolution macroscopique, ces coefficients sont :

- la taille de la couche limite à l'interface solide liquide,
- le coefficient de transfert $k_L a$ à l'interface liquide – gaz

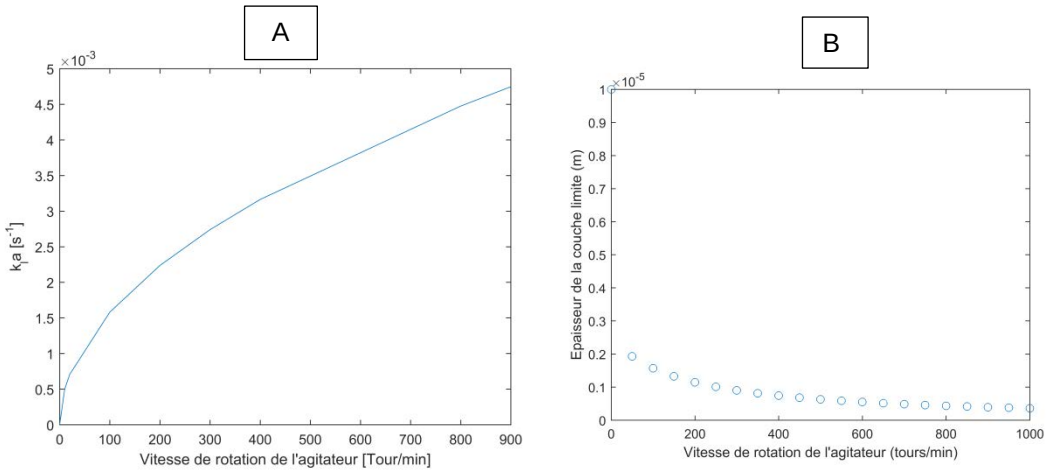


Figure V.17 : a) Coefficient de transfert de matière à l'interface gaz – liquide
b).Taille de la couche limite à l'interface liquide – gaz. Taille initiale des particules : 5 µm.

Plus l'agitation est forte, plus le transfert de matière est important, les nombres de Hatta dans la couche limite et à l'interface liquide– gaz, ainsi que les fractions de résistances externes sont impactées.

Plusieurs expériences ont été réalisées en faisant varier l'agitation, cette fois ci, contrairement au paragraphe précédent, la réaction chimique n'est pas toujours l'étape limitante.

La Figure V.18 illustre la comparaison des résultats du modèle avec les résultats expérimentaux. Plus l'agitation est importante, plus le temps de dissolution est long. Le modèle représente correctement cette évolution, ce qui est une première pour un modèle de la dissolution de l'UO_2 en milieu nitrique.

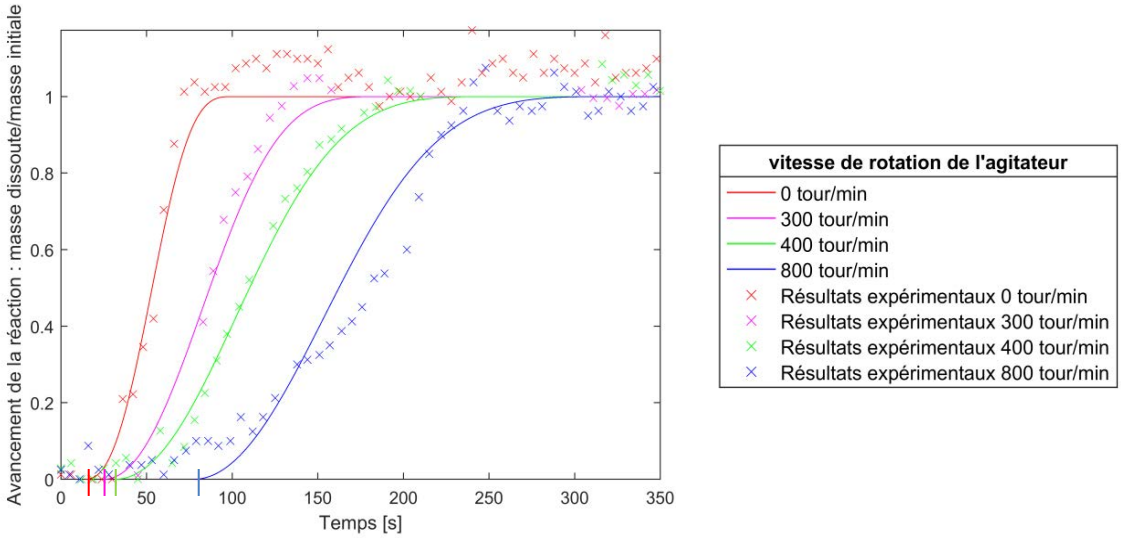


Figure V.18 : Avancement de la dissolution du dioxyde d'uranium dans l'acide nitrique 5,5 mol·l^{-1} pour différentes agitations. Taille initiale des particules : 5 µm.

V.6. Conclusion

Le changement d'échelle oblige à prendre en compte certains phénomènes qui étaient négligeables à l'échelle de la cellule pour l'étude microscopique. C'est le cas notamment de la granulométrie des particules et des bilans énergétiques.

Le temps de latence apparait toujours à une échelle supérieure et il est toujours proportionnel à l'inverse de la vitesse de dissolution. Cependant, le modèle, bien qu'il prenne en compte le temps d'accumulation du catalyseur dans la couche limite, ne permet pas de décrire la durée complète de ce temps. L'explication de ce phénomène, envisagée ici, est que c'est en fait la réaction entre le gaz et le catalyseur ne démarre qu'à partir d'une certaine concentration en gaz dans la couche limite. La cinétique prise en compte dans le modèle devrait donc être adaptée pour voir si cette hypothèse pourrait être validée.

D'autre part, la réaction de dissolution du dioxyde d'uranium présente l'avantage d'être autocatalysée, ce qui donne des perspectives intéressantes pour le dimensionnement des réacteurs.

En réacteur fermé, pour ce type de réaction, la simulation montre qu'il existe une masse de solide optimale pour avoir un temps de dissolution minimal.

Pour un réacteur continu, les débits d'entrée d'acide et de solide peuvent également être optimisés pour que le temps de dissolution soit le plus rapide possible. La période transitoire de démarrage du réacteur peut être accélérée en bullant des oxydes d'azote en solution. Une autre technique pour le démarrage serait de commencer avec un réacteur fermé, pour augmenter la concentration en catalyseur dans le réacteur, avant de passer à un mode continu.

Finalement, le modèle permet de rendre compte de l'influence de l'agitation sur les cinétiques de dissolution, et cela grâce au couplage avec le transfert de matière. De nombreuses opportunités en découlent.

En effet, le transfert de matière dépend à la fois de la taille des particules et de la vitesse du fluide. La vitesse d'agitation peut donc être optimisée de manière à ce que les concentrations en acide nitrique et en catalyseur à la surface du solide permettent de rester à la vitesse de dissolution maximale. À condition d'adapter les coefficients de transfert de matière, le modèle permettrait donc d'optimiser la vitesse d'agitation en fonction de la morphologie du solide.

V.7. Liste des figures

Figure I.1 : Phénomènes impliqués dans la réaction de dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique. 6
Figure I.1 : Composition d'un assemblage de combustible nucléaire. 27
Figure I.2 : Schéma des étapes principales du procédé PUREX. [BOU−00−01] 29
Figure I.3 : Schéma de la tête de procédé de l'usine de recyclage des combustibles usés de La Hague, France. [BOU−00−01] 30
Figure I.4 : Dissolveur discontinu sous-critique de l'usine UP2-400 de La Hague [BOU−00−01]. 31
Figure I.5 : Schéma général de la roue de dissolution de l'usine UP3 de La Hague [BOU−00−01]. 32
Figure I.6 : Démarche envisagée pour l'élaboration d'un modèle cinétique et hydrodynamique des réacteurs de dissolution. [VIL−85−01]. 33
Figure I.7 : Équilibres permettant de décrire le milieu nitrique d'après les travaux de Sicsic [SIC−11−01]. 34
Figure I.8 : Concentration de HNO_3 et HNO_2 en fonction du temps lors de la dissolution de poudres d'UO_2 (100 – 300 μm) dans l'acide nitrique 6 mol.l^{-1} [NIS−95−01]. 37
Figure I.9 : Évolution des concentrations d'acide nitreux (▲) et de nitrate d'uranyle (●) au cours du temps, avec (a) ou sans film d'huile de silicone (b) [FUK−91−01]. 37
Figure I.10 : Schéma du diagramme de prédominance des espèces en phase aqueuse 41
Figure I.11 : Schémas des trois hypothèses principales de la littérature 41
Figure I.12 : Dissolution de sphères d'UO_2 dans l'acide nitrique à 95°C pour différentes concentrations en HNO_3 [SHA−69−01]. 43
Figure I.13 : Vitesse de dissolution en fonction de la vitesse d'agitation [TAY−62−01]. 44
Figure I.14 : Protocole expérimental de P. Marc pour l'étude du mécanisme autocatalytique de la réaction [MAR−14−01]. 45
Figure I.15 : Vitesses de dissolution en fonction de la masse de dioxyde d'uranium pré-dissoute dans la solution d'attaque [MAR−14−01]. 46
Figure I.16 : Effet des ions $UO22+$ sur la vitesse de dissolution de poudres d'UO_2 à concentration en nitrate constante [IKE−95−01]. 47
Figure I.17 : vitesse de dissolution de poudres d'UO_2 (300-355 μm) en fonction de [HNO_2] dans l'acide nitrique 8 mol.l^{-1} [IKE−95−01].) 48
Figure I.18 : rapport de la masse de dioxyde d'uranium au temps t sur la masse initiale et concentration d'HNO_2 en fonction du temps lors de la dissolution pour des poudres d'UO_2 (100 – 300 μm) dans l'acide nitrique 6 mol.l^{-1} [NIS−95−01]. 49
Figure I.19 : Cinétique de la réaction autocatalysée pour différentes valeurs de ω 52
Figure I.20 : Étapes d'une réaction solide-liquide en présence de porosité ouverte [VIL−85−01]. 53
Figure I.21 : Diagrammes d'Arrhénius des vitesses de dissolution pour des pastilles d'UO_2. Les points pour des températures supérieures à 95°C correspondent à l'ébullition sous reflux du mélange [TAY−62−01]. Concentration en acide nitrique : × 14 mol.l^{-1}, ○ 12 mol.l^{-1}, □ 10 mol.l^{-1}, ● 8 mol.l^{-1}, △ 6 mol.l^{-1} ▼ 5 mol.l^{-1}, ▲4 mol.l^{-1}, ■ 3 mol.l^{-1}, △ 2 mol.l^{-1}. 57
Figure I.22 : Exemple du frittage d'une céramique : solide (poudre pressée) avant frittage (A), en cours de frittage (B), et à la fin du frittage (C). Les joints de grains sont ici apparents. [MAR−14−01]. 62
Figure I.23 : Dissolution d'une pastille de dioxyde d'uranium dans l'acide nitrique à 5 mol·l^{-1} et à température ambiante. [MAR−14−01]. 63
Figure I.24 : Évolution microscopique de la surface d'une pastille de dioxyde d'uranium au cours de la dissolution : surface avant dissolution (A) et après dissolution (B) [URI−65−01] 63
Figure I.25 : Évolution de la surface spécifique en fonction du pourcentage dissous [TAY−62−01] 64
Figure I.26 : Évolution de la surface spécifique en fonction du pourcentage dissous [FUK−86−01] 64

Figure II.1 : Solutions des polynômes pour vérifier l'absence d'accumulation dans le milieu en fonction de ω. 77
Figure II.2 : Profil du polynôme pour $\omega = 318$ 78
Figure II.3 : Calcul théorique de la vitesse limite au-dessus de laquelle le régime chimique n'est plus garanti. Conditions choisies : vitesse du fluide nulle et [HNO_3] = 5 mol·l^{-1}. 82
Figure II.4 : Répartition granulométrique de l'échantillon d'UO_2 utilisé pour les mesures cinétiques. A) Granulométrie réalisée par traitement d'image. B) Granulométrie laser sur Coulter. 83
Figure II.5 : Vitesse de dissolution limite en fonction du débit d'acide nitrique au niveau de la particule étudiée. Conditions choisies : diamètre des particules = 50 μm et [HNO_3] = 5 mol·l^{-1} 84
Figure II.6 : Évolution de l'aire et du périmètre d'une particule lors de sa dissolution [MAR−14−01]. 86
Figure II.7 : Histogramme lissé du nombre de pixels par niveau de gris 87
Figure II.8 : Montage expérimental pour les mesures de vitesses de dissolution. 88
Figure II.9 : Cellule de dissolution pour l'étude cinétique. 89
Figure II.10 : Vitesse du fluide au fond de la cellule de dissolution pour un débit d'entrée de 1 ml·min^{-1}. 90
Figure II.11 : Suivi de l'aire et du périmètre lors de la dissolution d'une particule d'UO_2. Conditions expérimentales : T = 30,3°C, [HNO_3] = 5,3 mol.l^{-1} sans agitation. 91
Figure II.12 : Suivi de l'aire et du périmètre lors de la dissolution d'une particule d'UO_2. Conditions expérimentales : T = 64,8°C, [HNO_3] = 5,3 mol.l^{-1} sans agitation. 91
Figure II.13 : Vitesse de dissolution d'une particule d'UO_2 en fonction du temps. Conditions expérimentales : T = 64,8°C, [HNO_3] = 5,3 mol.l^{-1} sans agitation. 92
Figure II.14 : Temps de latence en fonction de l'inverse de la vitesse pour plusieurs dissolutions. 93
Figure II.15 : Images au microscope électronique à balayage de la poudre d'UO_2, réalisées par le Laboratoire de Mesure et Analyse Chimique du CEA Marcoule. 95
Figure II.16 : Étude de la réaction catalysée à l'aide de solutions chargées en produits de la réaction. 98
Figure II.17 : Comparaison des vitesses de dissolution pour des solutions chargées en cuivre ou en dioxyde d'uranium pour les mêmes conditions expérimentales. 99
Figure II.18 : Énergie d'activation pour la réaction non catalysée à 5,3 mol·l^{-1}. 101
Figure II.19 : Énergie d'activation pour la réaction catalysée X = 0,98. 103
Figure II.20 : Ordre de l'acide nitrique par rapport à la réaction catalysée. Solution chargée en cuivre, T = 50°C et X = 0,96. 104
Figure II.21 : Vitesse en fonction de la concentration relative en acide nitrique X. Résultats expérimentaux à partir de solutions chargées en produits de la réaction. 105
Figure III.1 : Montage expérimental pour l'étude de l'influence du dégazage sur les cinétiques de dissolution. Photo : solution couverte d'un film d'huile de paraffine. 117
Figure III.2 : Résultats pour l'étude du lien entre dégazage et cinétiques de dissolution. Solutions chargées en cuivre, $C0$ = 4,8 M, T = 50°C et X = 0,85. 118
Figure III.3 : Protocole expérimental pour étudier l'influence des échanges gaz-liquide. 119
Figure III.4 : Impact d'un flux de N_2 ou de NO_X sur la réactivité de la solution de dissolution. Solutions chargées en cuivre, $C0$ = 4,8 M, T = 50°C et X = 0,88. 120
Figure III.5 : Schéma et photo du montage expérimental pour comparer l'influence de NO et NO_2 sur les cinétiques de dissolution. 122
Figure III.6 : Influence sur les cinétiques de la présence de monoxyde ou dioxyde d'azote en ciel de cellule. X = 1 avant injection des gaz, T = 50°C, [HNO_3] = 5,3 mol·l^{-1}. 123
Figure III.7 : Influence sur les cinétiques de la présence de monoxyde ou dioxyde d'azote en ciel de cellule de cellule. Zoom sur les oxydes d'azotes. 124
Figure III.8 : Influence de la température et du vieillissement sur la perte de réactivité des solutions. Solutions chargées en UO_2. Cellule de dissolution à ciel ouvert. $C0$ = 4,8 M et X = 0,98. 125
Figure III.9 : Lien entre le gaz et le catalyseur, deux scénarios. 126

Figure III.10 : Diagramme d'Arrhenius pour la constante cinétique $k - III.9$ 130
Figure III.11 : Profil des concentrations et pressions à l'interface gaz - liquide 134
Figure IV.1 : Schéma des différents éléments à prendre en compte dans le modèle de dissolution. 146
Figure IV.2 : Schéma d'une particule sphérique avec un gradient de concentrations 153
Figure IV.3 : Résultats des modèles HGZ et HZG en considérant les constantes cinétiques de la littérature. 166
Figure IV.4 : Comparaison du modèle et des expériences sans accumulation de catalyseur dans la cellule de dissolution. 167
Figure IV.5 : Comparaison du modèle (en traits pleins) et des points expérimentaux (croix) pour le scénario HGZ à 53,2°C. $k3 = 0{,}59$ et $k - 3 = 1{,}2 \cdot 10 - 2$ 169
Figure IV.6 : Comparaison du modèle et des expériences pour différentes températures et pour le scénario HGZ. 170
Figure IV.7 : Loi d'Arrhenius pour les constantes cinétiques et pour le scénario HGZ 170
Figure IV.8 : Comparaison du modèle et des expériences pour le scénario HZG. 171
Figure IV.9 : Résultats du modèle et nombres adimensionnels associés. Dissolution dans la cellule d'étude cinétique à T = 53,2°C et [HNO_3]= 5,3 mol·l^{-1} 174
Figure IV.10 : Concentration des espèces dans la couche limite en fonction de la distance au solide relative et du temps. 175
Figure IV.11 : Influence du rayon initial des particules sur l'accumulation. T = 53,2°C, $C0$ = 5,3 mol·l^{-1} 177
Figure IV.12 : Influence du rayon initial des particules sur l'accumulation. T = 53,2°C, $C0$ = 5,3 mol·l^{-1} 178
Figure V.1 : Schéma et photo du montage pour le réacteur macroscopique.[BEL−17−01] 188
Figure V.2 : Dissolution macroscopique du dioxyde d'uranium dans l'acide nitrique. a) $C0$ = 5,5 mol·l^{-1}, $T0$ = 46,5°C, agitation : 600 tours·min-1. b) $C0$ = 2,1 mol·l^{-1}, $T0$ = 46,5°C, agitation : 600 tours·min-1. 189
Figure V.3 : Schéma représentatif de la dissolution de particules monodisperses. 190
Figure V.4 : Bilan de population sur une particule de diamètre compris entre D et $D + dD$ 192
Figure V.5 : Comparaison des résultats du modèle pour une distribution monodisperse et en prenant en compte le bilan de population. Conditions initiales : $C0$ = 2 mol·l^{-1}, $T0$ = 46,5°C et agitation = 600 tours·min^{-1}. 194
Figure V.6 : Simulation des expériences pour différents facteurs correctifs. Les énergies d'activations de la légende sont en J·mol^{-1}. a) [HNO_3] = 5,5 mol·l^{-1} b) [HNO_3] = 2,1 mol·l^{-1} 195
Figure V.7 : Comparaison du modèle et des expériences pour différentes masses initiales en dioxyde d'uranium avec le facteur correctif fc = 3. Conditions initiales : [HNO_3] = 2,1 mol·l^{-1}, T = 46,5°C, agitation = 600 tour·min^{-1}. 196
Figure V.8 : Temps de latence mesurés expérimentalement en fonction de la vitesse maximale de dissolution 197
Figure V.9 : Variation des concentrations mesurées et simulées en prenant en compte ou non le bilan énergétique. Conditions initiales : [HNO_3] = 5,5 mol·l^{-1}, T = 46,5°C, agitation = 600 tour·min^{-1}. 199
Figure V.10 : Variation des concentrations mesurées et simulées en prenant en compte ou non le bilan énergétique. Conditions initiales : [HNO3] = 5,5 mol·l-1, T = 46,5°C, agitation = 600 tour·min-1. 199
Figure V.11 : Variation des concentrations mesurées et simulées en prenant en compte ou non le bilan énergétique. Conditions initiales : [HNO_3] = 2,1 mol·l^{-1}, T = 46,5°C, agitation = 600 tour·min^{-1}. 200
Figure V.12 : Comparaison des concentrations de l'acide nitrique et du catalyseur en surface et dans le milieu. Conditions initiales : agitation = 600 tours / minute, $r0$ = 5 microns, $C0$ = 2,1 mol·l^{-1}, $msol$ 0= 15 g et $T0$ = 46,2°C. 202
Figure V.13 : Vitesse de dissolution pour différentes masses de solide initiales. 203

Figure V.14 : Vitesse de dissolution en fonction de la masse dissoute. 204
Figure V.15 : Comparaison des avancements de la réaction pour différentes charges initiales en solide 204
Figure V.16 : Schéma d'un dissolveur parfaitement agité en régime permanent 205
Figure V.17 : a) Coefficient de transfert de matière à l'interface gaz – liquide b).Taille de la couche limite à l'interface liquide – gaz. Taille initiale des particules : 5 μm. 207
Figure V.18 : Avancement de la dissolution du dioxyde d'uranium dans l'acide nitrique 5,5 mol·l^{-1} pour différentes agitations. Taille initiale des particules : 5 μm. 207
Figure I.1 : Potentiel standard de couples redox faisant intervenir l'acide nitrique [CAM−97−01]. 228
Figure II.1 : Logigramme simplifié du programme de traitement des images 233
Figure II.2 : Diagramme de diffraction de l'échantillon UO2 sec. Réalisé par le laboratoire de mesure et d'analyse chimique du CEA Marcoule. 248
Figure II.3 : Diagramme de diffraction de l'échantillon UO_2 ayant séjourné dans l'eau. Réalisé par le laboratoire de mesure et d'analyse chimique du CEA Marcoule. 249
Figure II.4 : A) Isotherme de sorption de l'azote sur la poudre d'UO_2 B) Mesure de la surface à partir de la théorie BET. Réalisé par Marie Sorin (Laboratoire d'Étude de la Dissolution). 250
Figure II.5 : Plan du bouchon de la cellule de dissolution réalisé par l'atelier mécanique 251
Figure II.6 : Suivi de la dissolution en mesurant les concentrations d'UO_2 dissous par ICP – AES. 252
Figure III.1 : Diagramme d'Arrhenius pour la constante cinétique $k_{-III.5}$ 256
Figure IV.1 : Variations de la constante de la réaction non catalysée knc à 30,3°C 257
Figure IV.2 : Variation de la constante de la réaction catalysée kc à 53,2°C 257
Figure IV.3 : Variation de l'ordre de la réaction catalysée p par rapport au catalyseur à 53,2°C 258
Figure IV.4 : Variation de l'ordre de la réaction catalysée $n2$ par rapport à l'acide nitrique à 53,2°C 258
Figure IV.5 : Évolution des nombres adimensionnels définissant l'accumulation des espèces au cours de la dissolution en fonction du temps adimensionnel. 265
Figure V.1 : Réacteur de dissolution. Volume utile : 250 ml. [MED−12−01] 266
Figure V.2 : Suivi de quantité de dioxyde d'uranium dissous au cours de la dissolution par spectroscopie visible. 267
Figure V.3 : Spectres d'absorption obtenus en début de dissolution 267
Figure V.4 : Spectres d'absorption mesurés sur la deuxième période au cours de laquelle la dissolution accélère. 268
Figure V.5 : Spectres d'absorption mesurés en fin de dissolution. 268
Figure V.6 : Schématisation des parois du réacteur [MED−12−01] 272

V.8. Références bibliographiques

[BEL−17−01] I. BELGHITI, *Étude de la dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique*, stage de deuxième année d'école d'ingénieur ENSIC, 2017.

[LEG−88−01] D. LEGER, « Introduction au calcul des réacteurs catalytiques », *Techniques de l'ingénieur,* J4025 V1, 1988.

[MAR−10−01] P. MARC, *Dissolution de poudres*. Rapport de stage, DEN/MAR/DRCP/SE2A/LED, 2010.

[MED−12−01] A. MEDAL & G. BORDA, *Essais et modélisation de la dissolution de billes de cuivre dans un nouveau concept de dissolveur poudre à séparation de taille*. Note technique interne, 2012.

[PAC−08−01] V. PACARY, *Étude des procédés de décontamination des effluents liquides radioactifs par coprécipitation : De la modélisation à la conception de nouveaux procédés*, thèse de l'institut polytechnique de lorraine, 2008.

[SHA−68−01] M. SHABBIR & R. G. ROBINS, « Kinetics of the dissolution of uranium dioxide in nitric acid. I. », *Journal of Applied Chemistry*, vol. 18, nº5, 1968, p. 129 - 134.

[SHA−69−01] M. SHABBIR & R. G. ROBINS, « Kinetics of the dissolution of uranium dioxide in nitric acid. II. », *Journal of Applied Chemistry*, vol. 19, nº2, 1969, p. 52 - 56.

[TAY−62−01] R. F. TAYLOR, E. W. SHARRATT, L. E. M. DE CHAZAL & D. H. LOGSDAIL, « Processing in limited geometry. Part III. The dissolution of uranium dioxide sintered pellets in nitric acid », *AERE Report*, Réf. AERE-R 3678, janvier 1962.

[TAY−63−01] R. F. TAYLOR, E. W. SHARRATT, L. E. M. DE CHAZAL & D. H. LOGSDAIL, « Dissolution rates of uranium dioxide sintered pellets in nitric acid systems », *Journal of Applied Chemistry*, vol. 13, nº1, 1963, p. 32-40.

[TRA−61−01] E. A. TRAVNICEK & J. H. WEBER, « Continuous dissolution of copper by nitric acid ». *Journal of physical chemistry*, 1961, vol. 65 (2), p. 235-240.

Conclusions

VI Conclusions

Ce travail a ainsi permis des avancées dans la compréhension de la dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique.

L'étude bibliographique présentée en début de manuscrit a montré que la dissolution du dioxyde d'uranium est une réaction complexe, qui met en jeux de nombreux phénomènes couplés, dont les effets sur la vitesse de disparition du solide sont difficiles à prévoir et à quantifier. La diversité des équilibres en milieu nitrique explique notamment le fait que plusieurs hypothèses existent dans la littérature quant à la réaction bilan de la dissolution. Ces hypothèses peuvent converger en considérant une réaction principale et des réactions parallèles, avec des domaines de prédominance des espèces différents, en fonction de l'acidité et de la température.

La réaction est également autocatalytique, même si le terme n'est pas tout à fait adapté. En effet, l'un des produits de la réaction, ou d'une réaction parallèle, accélère la dissolution. Cette espèce n'est pas formellement identifiée à l'heure actuelle.

De plus, l'analyse réalisée ici montre qu'il est difficile de réaliser une étude cinétique sur une réaction autocatalysée solide – liquide, sans prendre en compte les limitations au transport de matière externe, et beaucoup de résultats de la littérature sont obtenus en conditions catalysées. En effet, même si le catalyseur s'accumule très peu à la surface du solide, il a un fort impact sur la vitesse de réaction mesurée.

L'étude cinétique a donc été réalisée avec pour objectif principal de se placer dans des conditions pour lesquelles l'impact du transfert de matière est limité. Un montage original a été développé et la microscopie optique a été utilisée dans la continuité des travaux de Marc [MAR – 14 – 01]. C'est en effet la seule technique d'analyse qui permette de suivre la réaction in situ tout en limitant au maximum l'accumulation du catalyseur dans le réacteur ou à la surface du solide.

Les paramètres de la cinétique chimique de la réaction ont alors pu être mesurés en s'assurant que la réaction était non catalysée. Pour éviter l'ajout d'une autre espèce qui risquerait de déplacer les équilibres en milieu nitrique, les paramètres cinétiques de la réaction catalysée ont également été mesurés, pour la première fois, en chargeant la solution en catalyseur, par pré - dissolution d'une masse définie de dioxyde d'uranium.

Les résultats de l'étude cinétique confirment que la cinétique de la dissolution est bien la résultante de deux processus différents : la réaction non catalysée et la réaction catalysée. Le mécanisme de la dissolution se fait donc bien en deux étapes, avec deux réactions distinctes. Lors de la première étape l'acide nitrique seul réagit avec le dioxyde d'uranium. Pour la deuxième, un autre réactif entre en jeu, en plus de l'acide. Cette deuxième réaction est plus rapide que la première et accélère donc la cinétique globale de la dissolution.

Ce mécanisme, mis en évidence ici, est particulièrement intéressant d'un point de vue dimensionnement de réacteur. Il existe en effet un couple de concentrations de l'acide nitrique et de l'espèce catalytique, pour lequel la vitesse de la dissolution est optimale.

D'autre part, dans la littérature, plusieurs auteurs ont supposé que l'espèce catalytique est instable, surtout à fortes températures, et qu'elle est en équilibre avec les oxydes d'azote. Les expériences réalisées dans le cadre de ces travaux montrent effectivement que la vitesse de disparition du solide est ralentie lorsque la solution dégaze. Jusqu'à présent la cinétique de cette réaction volumique entre gaz et catalyseur n'avait jamais été prise en compte. Les échanges à l'interface gaz – liquide ont également été quantifiés de manière à pouvoir définir les concentrations en gaz en solution, qui influencent directement les concentrations des espèces catalytiques en solution.

Enfin, les résultats présentés dans cette étude montrent également que les vitesses de dissolution sont favorisées par une augmentation de la pression partielle en oxyde d'azote dans le ciel du réacteur, ce qui présente également des opportunités en termes de dimensionnement.

Un modèle de la dissolution a été développé en prenant en compte l'ensemble de ces phénomènes. Il inclut en effet les flux de transferts de matière aux interfaces solides – liquide et liquide – gaz, mais également les réactions de dissolution et la réaction entre le gaz et le catalyseur. Les constantes cinétiques de la réaction gaz catalyseur ont été optimisées en fonction des résultats expérimentaux. Le modèle obtenu permet de décrire les profils particuliers obtenus pour les dissolutions à l'échelle microscopique. La simulation confirme que ces profils correspondent à un changement de régime de contrôle de la réaction en cours de dissolution, et que les vitesses mesurées en fin de dissolution pour l'étude cinétique correspondent bien aux vitesses en régime chimique.

Cinq nombres adimensionnels ont été définis afin de décrire les couplages entre phénomènes chimique et hydrodynamique, et leur impact prépondérant ou non sur la dissolution. Ces nombres permettent aussi d'extrapoler les conditions de dissolution lors d'un changement d'échelle.

Des expériences de dissolution ont également été réalisées à une échelle macroscopique. Le bilan d'énergie, ainsi que la distribution de taille des particules ont donc été ajoutés pour être représentatif des phénomènes ayant une influence à l'échelle supérieure. La simulation décrit également de manière satisfaisante les résultats expérimentaux, et permet notamment de représenter l'impact de l'agitation sur les cinétiques.

Nous avons ainsi montré que l'aspect autocatalytique donne des opportunités en termes de dimensionnement. Une masse optimale de solide à dissoudre en réacteur fermé a ainsi pu être définie et quantifiée pour conduire à un temps de dissolution minimum.

De plus, lorsque le transfert de matière est limitant, le modèle met en évidence que l'agitation peut aussi être adaptée en fonction de la taille des particules et de la masse initiale de particules, de manière à ce que les concentrations à la surface du solide soient également à leur optimum durant la réaction. En début de dissolution, pour des particules de tailles importantes, il est donc intéressant d'agiter pour que l'acide nitrique arrive à la surface du solide. Cependant, en fin de dissolution, l'agitation a plutôt un impact négatif car elle éloigne le catalyseur de la surface.

D'autres pistes d'optimisation, qui pourront être testées grâce au modèle, sont évoquées dans le paragraphe suivant, illustrant les perspectives que ces travaux ont mis en lumière.

Perspectives

VII Perspectives

Les perspectives de cette étude peuvent être résumées selon trois axes principaux :

- acquisition des cinétiques chimiques,
- perspectives d'amélioration du modèle,
- intégration des pistes d'optimisation aux procédés actuels.

VII.1. Cinétiques chimiques

La cinétique de la réaction de dissolution a été établie ici en limitant au maximum l'influence du transfert de matière. Cependant, et en particulier pour l'étude de l'influence du catalyseur, il aurait été intéressant de pouvoir travailler dans un réacteur cinétique agité. Un autre dispositif d'étude a été envisagé, avec un vortex permettant de piéger les particules dans la partie observable au microscope. Les particules sont donc en mouvement continuel et il n'y a pas de risques d'accumulation des espèces autour d'elles. Un tel dispositif permettrait alors d'étudier la réaction autocatalytique sur une plus large gamme de concentrations, même si l'observation de l'évolution de la taille des particules en fonction du temps nécessite un traitement d'image plus poussé.

D'autre part, la réaction entre le gaz et le catalyseur est toujours inconnue. La cinétique de cette réaction a pour l'instant été définie en se basant sur plusieurs hypothèses :

- la cinétique ne dépend pas de l'acide nitrique,
- les ordres par rapport aux réactifs ainsi que les coefficients stœchiométriques sont égaux à 1.

La non validité de ces hypothèses pourrait expliquer pourquoi le modèle ne décrit pas exactement les variations expérimentales du temps de latence. L'expression complète de la cinétique entre gaz et catalyseur doit donc encore être définie. Pour mieux appréhender cette cinétique, une étude poussée de l'évolution de la surface des particules en début de dissolution et de l'évolution du milieu nitrique en solution, ainsi que des espèces gazeuses, semble nécessaire.

VII.2. Amélioration du modèle

Ces travaux ont montré que l'un des éléments clefs qui régit la vitesse de dissolution est le transfert de matière. Lors de cette étude, des éléments simples, sphériques, ont été considérés. Cependant, cette approche ne représente pas toujours la réalité de la géométrie du combustible nucléaire.

Le transfert de matière doit donc être quantifié pour des ensembles plus complexes, comme par exemple des amas de poudre, des pastilles de combustible ou encore des coques contenant du dioxyde d'uranium. Cette étude pourrait dans un premier temps être réalisée avec l'aide de logiciels de mécanique des fluides, pour identifier les flux de diffusion, à la fois des gaz et du catalyseur.

La porosité des solides va également jouer un rôle important. Elle n'est pas prise en compte à l'heure actuelle dans le modèle. Marc [MAR – 14 – 01] a montré que certains pores se comportent comme des milieux confinés, dans lesquels l'agitation extérieure ne permet pas de renouveler l'acide nitrique.

Les pores ou anfractuosités vont donc être plus concentrés en catalyseur et en gaz dissous que la surface du solide. Deux phénomènes en découlent :

- la concentration des gaz augmente dans les pores et mène à un phénomène de bullage,

- le bullage permet de renouveler l'acide en solution et de continuer l'attaque au sein des failles, ce qui explique les phénomènes de dislocation observés.

Un modèle a été réalisé par Marc pour décrire ces phénomènes. Ils pourraient être inclus dans le modèle global de la dissolution que nous avons développé ici. Le bilan de population permettrait d'englober ce phénomène, en ajoutant un terme de brisure des particules. Pour cela la fréquence à laquelle les solides se disloquent doit être définie. Cette fréquence va dépendre de la fréquence de nucléation des bulles, qui doit aussi dépendre des concentrations locales, et également du nombre et de la taille des anfractuosités, qui sont une fonction de la porosité libre du solide.

La surface sur laquelle se fait la réaction est également un paramètre important qui pourrait être pris en compte pour une amélioration éventuelle du modèle. Elle doit être comparée à la surface impliquée dans le transfert de matière. Un suivi de l'évolution de la surface lors de la dissolution par microscopie électronique à balayage ou microscope à force atomique pourrait permettre de définir cette surface réactionnelle réelle.

VII.3. Intégration des pistes d'optimisation

Le modèle que nous avons développé a permis de cerner plusieurs pistes d'optimisation :

- un certain taux de conversion du solide mène à une vitesse optimale de la réaction de dissolution,
- les oxydes d'azote jouent un rôle important sur la présence du catalyseur en solution,
- l'agitation peut être adaptée pour que l'accumulation des espèces à la surface du solide soit optimale.

Le modèle met en évidence que le réacteur fermé n'est pas optimal pour la dissolution. En effet le temps de latence nécessaire à l'accumulation du catalyseur correspond à une perte de temps importante par rapport au temps global de dissolution. De plus, nous avons montré que la vitesse de réaction varie au cours de la dissolution, en passant par un maximum.

Le réacteur continu présente de nombreux avantages : il permettrait de se placer dans des conditions où la vitesse de dissolution est maintenue à son maximum, pour minimiser le temps de dissolution, tout en permettant ainsi de traiter un débit de solide plus important.

Néanmoins, une première étape en réacteur fermé, afin d'accumuler le catalyseur, serait nécessaire avant de passer en continu. Une autre solution serait d'augmenter la pression partielle des oxydes d'azote en ciel de réacteur, afin d'initier la réaction.

Ces pistes d'optimisation doivent encore être vérifiées expérimentalement pour des réacteurs continus. Mais le modèle permettra de tester plusieurs configurations au préalable afin de mettre en place les expériences, mais également de limiter leur nombre ainsi que les quantités de matière utilisées.

La température doit elle aussi être choisie en intégrant les deux phénomènes antagonistes suivants :

- la vitesse de la réaction de dissolution augmente avec la température,
- la réaction entre gaz et catalyseur est défavorisée dans le sens de production du catalyseur à haute température. De plus, la solubilité des gaz diminue également avec la température.

Il existe donc une température optimale au sein du réacteur pour minimiser les temps de dissolution, en prenant en compte ces deux phénomènes. Cette température pourrait également être estimée à partir du modèle.

Finalement, des réacteurs innovants peuvent ensuite être imaginés à partir de ces pistes. Ces réacteurs doivent être envisagés de manière à avoir une pression partielle des oxydes d'azote importante en ciel de réacteur, ou alors de limiter les échanges gaz – liquide. Les débits d'acide nitrique doivent être fixés de manière à ce que l'ensemble du solide soit dissous en sortie de réacteur, mais également que les vitesses de réaction soient maintenues à leurs valeurs maximales durant la dissolution.

Annexes

I Plan des annexes

I Plan des annexes 224

I Annexes du chapitre 1 226

I.1. Équilibres en milieu nitrique 226

I.1.1. Constantes de Henry 227

I.1.2. Potentiels d'oxydoréduction 228

I.2. Mécanismes des réactions en milieu nitrique 228

I.3. Vitesse de dissolution adimensionnelle [MAR−14−01]. 229

I.4. Détermination de la surface développée [PIL−92−01]. 230

II Annexes du chapitre 2 231

II.1. Méthode de Cardan 231

II.2. Traitement des images 233

II.2.1. Logigramme de l'algorithme 233

II.2.2. Algorithme 233

II.3. Caractéristiques du dioxyde d'uranium 248

II.3.1. Analyse par diffraction des rayons X 248

II.3.2. Analyse granulométrique 249

II.3.3. Surface mesurée par adsorption d'azote à la surface du solide 249

II.4. Géométries du bouchon de la cellule 250

II.5. Profil de dissolution suivi par ICP – AES 251

II.6. Données des figures 252

II.6.1. Énergie d'activation non catalysée 253

II.6.2. Énergie d'activation catalysée (Cuivre) 253

II.6.3. Énergie d'activation catalysée (UO_2) 253

II.6.4. Ordre par rapport à l'acide nitrique pour la réaction catalysée 254

III Annexes du chapitre 3 255

III.1. Solubilité du monoxyde d'azote 255

III.2. Loi d'Arrhenius pour la constante $k_{-III.5}$ 255

IV Annexe du chapitre 4 257

IV.1. Étude de sensibilité 257

IV.2. Algorithme de résolution des bilans matières. 258

IV.3. Nombres adimensionnels pendant la dissolution 265

IV.4. Constantes de la réaction gaz catalyseur pour le scénario HGZ 265

V Annexe du chapitre 5 266

V.1. Géométrie du réacteur de dissolution macroscopique 266

V.2. Spectres d'absorption pour le suivi de la dissolution 266

V.2.1. Première période, induction 267

V.2.2. Deuxième et troisième, accélération de la vitesse de dissolution 268

V.2.3. Explication du phénomène 269

V.3. Paramètres des transferts de matière 269

V.3.1. Interface solide - liquide 269

Interface liquide - gaz 270

V.4. Calculs pour les bilans thermiques 271

V.4.1. Capacité calorifique du mélange 271

V.4.2. Enthalpie de la réaction 271

V.4.3. Coefficient de transfert à la paroi $\boldsymbol{kE}$ [MED−12−01] 271

V.5. Liste des figures des annexes 273

V.6. Liste des tableaux en annexe 274

V.7. Références bibliographiques des annexes 275

I Annexes du chapitre 1

I.1. Équilibres en milieu nitrique

Sicsic [SIC−11−01] et Schwartz et White [SCH−81−01] ont réalisé un bilan des nombreux équilibres du milieu nitrique, ainsi que de leur thermodynamique. D'après ces travaux, les espèces à considérer pour décrire le milieu nitrique sont reportées dans le Tableau I.1. L'état physique et la stabilité relative sont donnés pour les conditions thermodynamiques standards.

Degré d'oxydation	Composé	État physique	Stabilité relative
+V	HNO_3	Aqueux	++
	NO_3^-		++
	NO_2^+		--
+IV	NO_2	Gaz (Température d'ébullition = 21,4 °C)	++
	N_2O_4		++
+III	N_2O_3	Gaz	-
	HNO_2	Aqueux	-
	NO^+	Aqueux	--
+II	NO	Gaz	+
+I	N_2O	Gaz	++

Tableau I.1 : Espèces considérées en milieu nitrique

Les équilibres ci-dessous, ainsi que les constantes thermodynamiques à 25°C associées, sont ceux présentés dans la thèse de Sicsic [SIC−11−01] pour décrire l'ensemble du milieu nitrique.

Dissociation de l'acide nitrique

$$HNO_{3(aq)} = H^+_{(aq)} + NO^-_{3\,(aq)}$$

$$K_{\mathrm{I.1}} = 15{,}4\ mol \cdot l^{-1} \qquad \text{I.1}$$

Auto-ionisation de l'acide nitrique

$$2\,HNO_{3(aq)} = NO^+_{2(aq)} + NO^-_{3\,(aq)} + H_2O_{(l)}$$

$$K_{\mathrm{I.2}} = 2{,}8 \cdot 10^{-6} \qquad \text{I.2}$$

Décomposition de l'acide nitrique

$$2\,HNO_{3(g)} = 2\,NO_{(g)} + \frac{3}{2}O_{2(g)} + H_2O_{(g)}$$

$$K_{I.3} = 6{,}1 \cdot 10^{-17}\ bar^{1{,}5} \qquad \text{I.3}$$

Oxydation du monoxyde d'azote

$$NO_{(g)} + ½\,O_{2(g)} = NO_{2(g)}$$

$$K_{I.4} = 1{,}55 \cdot 10^{6}\ bar^{-0{,}5} \qquad \text{I.4}$$

Dimérisation du dioxyde d'azote

$$2\,NO_{2\,(g)} = N_2O_{4\,(g)}$$

$$K_{I.5} = 6{,}76\ bar^{-1} \qquad \text{I.5}$$

Formation de l'anhydride nitreux

$$NO_{(g)} + NO_{2\,(g)} = N_2O_{3\,(g)}$$

$$K_{I.6} = 5{,}19 \cdot 10^{-1}\ bar^{-1}. \qquad \text{I.6}$$

Absorption du tétroxyde d'azote

$$N_2O_{4(g)} + H_2O_{(g)} = HNO_{2(aq)} + H^{+}_{(aq)} + NO^{-}_{3(aq)}$$

$$K_{I.7} = 2{,}2 \cdot 10^{5}\ mol^{3} \cdot l^{-3} \cdot bar^{-1} \qquad \text{I.7}$$

Formation de l'ion nitrosonium

$$HNO_{2(aq)} + H^{+}_{(aq)} = NO^{+}_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

$$K_{I.8} = 1{,}2 \cdot 10^{-8}\ l \cdot mol^{-1} \qquad \text{I.8}$$

Dismutation du monoxyde d'azote

$$4\,NO_{(g)} + H_2O_{(g)} = N_2O_{(g)} + 2\,HNO_{2(g)}$$

$$K_{I.9} = 1{,}43 \cdot 10^{18}\ bar^{-1} \qquad \text{I.9}$$

I.1.1. Constantes de Henry

Les constantes de Henry présentées dans le Tableau I.2 sont issues de la thèse de Sicsic [SIC−11−01].

Composé	Constante de Henry ($mol \cdot l^{-1} \cdot atm^{-1}$)
HNO_2	49
NO	$1,9 \cdot 10^{-3}$
NO_2	$4 \cdot 10^{-2}$
N_2O_4	4,9
N_2O_3	0,6
N_2O	2,5

Tableau I.2 : Constante de Henry à 25°C [SIC−11−01]

I.1.2. Potentiels d'oxydoréduction

Les potentiels d'oxydoréduction des principales espèces impliquées dans la dissolution du dioxyde d'uranium sont présentées Tableau I.3.

Oxydant	Réducteur	Potentiel standard
NO_3^-	N_2	1,25
NO_3^-	$N_2O(g)$	1,12
NO_3^- (30% d'HNO_3)	NO(g)	0,94
NO_3^-	HNO_2	0,934
NO_3^- (75% HNO_3)	$NO_2(g)$	0,775

Tableau I.3 : Potentiel standard de couples redox associés au milieu nitrique [CAM−97−01]

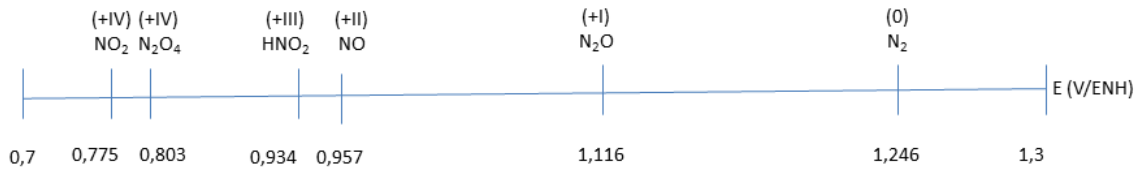


Figure I.1 : Potentiel standard de couples redox faisant intervenir l'acide nitrique [CAM−97−01].

I.2. Mécanismes des réactions en milieu nitrique

$$\boldsymbol{NO_{(g)} + 2\,HNO_{3(g)} = 3\,NO_{2(g)} + H_2O_{(g)}}$$

Lefers propose le mécanisme autocatalytique suivant pour cette réaction en phase gaz [LEF−80−01]:

$$NO_{(g)} + HNO_{3\,(g)} \rightarrow HNO_{2\,(g)} + NO_{2(g)}$$

$$HNO_{2\,(g)} + HNO_{3\,(g)} \rightarrow 2\,NO_{2\,(g)} + H_2O_{\,(g)}$$
$$NO_{2\,(g)} + NO_{\,(g)} + H_2O \rightleftarrows 2\,HNO_{2\,(g)}$$

$$NO_{2\,(g)} + NO_{\,(g)} \rightleftarrows N_2O_{3\,(g)}$$

$$N_2O_{3\,(g)} + HNO_{3\,(g)} \rightarrow 2NO_2 + HNO_{2\,(g)}$$

$$\boldsymbol{NO_{(aq)} + HNO_{3(aq)} = 3\,HNO_{2(aq)}}$$

Le mécanisme suivant est reporté par Sicsic pour les travaux d'Abel et Schmid [SIC−11−01].

$$HNO_{2\,(aq)} + HNO_{3\,(aq)} \rightarrow N_2O_{4\,(aq)} + H_2O_{(l)}$$
$$N_2O_{4\,(aq)} + 2\,NO_{\,(aq)} \rightleftarrows 2\,N_2O_{3\,(aq)}$$
$$N_2O_{3\,(aq)} + H_2O_{\,(l)} = 2\,HNO_{2\,(aq)}\ (x2)$$

I.3. Vitesse de dissolution adimensionnelle [MAR−14−01].

En considérant la vitesse globale telle que :

$$r = r_{nc} + r_c = k_{nc}\,C_H^{n_1} + k_c\,C_H^{n_2}\,C_Z^p \qquad \text{I.10}$$

En faisant l'hypothèse que l'espèce catalytique ne se dégrade pas au cours du temps, sa concentration est liée à la concentration en réactif selon l'équation :

$$C_Z = \frac{\nu_Z}{\nu_R}\,(C_0 - C_H) \qquad \text{I.11}$$

La vitesse à l'instant initial est nommée v_0 et la concentration en espèce catalytique est nulle. La réactivité s'exprime donc comme présentée à l'équation I.12 :

$$\frac{r}{r_{init}} = X^{n_1} + \frac{k_c}{k_{nc}}\,\frac{C_H^{n_2}}{C_0^{n_1}}\left(\frac{\mu_Z}{\mu_H}\,(C_0 - C_H)\right)^p \qquad \text{I.12}$$

Il est possible d'exprimer cette vitesse normée uniquement en fonction du facteur X :

$$\frac{r}{r_{init}} = X^{n_1} + \frac{k_c}{k_{nc}}\,\frac{C_H^{n_2}}{C_0^{n_2}}\,\frac{C_H^{n_2}}{C_0^{n_1}}\left(\frac{\mu_Z}{\mu_R}\,C_0\,\left(1 - \frac{C_H}{C_0}\right)\right)^p \qquad \text{I.13}$$

Soit :

$$\frac{r}{r_{init}} = X^{n_1} + \frac{k_c}{k_{nc}}\left(\frac{\mu_Z}{\mu_H}\right)^p C_0^{n_2+p-n_1}\,X^{n_2}\,(1 - X)^p \qquad \text{I.14}$$

Un terme constant apparaît, qui est le facteur d'accélération de la réaction autocatalysée :

$$\omega = \frac{k_c}{k_{nc}}\left(\frac{\mu_Z}{\mu_H}\right)^p C_0^{n_2+p-n_1} \qquad \text{I.15}$$

Soit, dans le cas d'un mécanisme autocatalytique :

$$\frac{v}{v_0} = X^{n_1} + \omega\, X^{n_2}\,(1 - X)^p \qquad \text{I.16}$$

I.4. Détermination de la surface développée [PIL−92−01].

Cette technique se base sur la supposition que la vitesse de dissolution rapportée à l'unité de surface est constante. La vitesse de dissolution r peut alors s'exprimer en fonction de la pente de la courbe représentant la masse au temps en fonction du temps et de la surface (équation I.17). Il est supposé ici que les deux premières minutes de la dissolution n'affectent pas la surface initiale développée par la pastille.

$$r_{disso} = \left(\frac{\Delta m}{\Delta t}\right)_{t=2\,min} \frac{1}{S_0} = \left(\frac{\Delta m}{\Delta t}\right)_t \frac{1}{S(t)} \qquad \text{I.17}$$

La surface peut donc être suivie par pesée en considérant l'équation I.18.

$$S(t) = S_0 \; \frac{\left(\frac{\Delta m}{\Delta t}\right)_t}{\left(\frac{\Delta m}{\Delta t}\right)_{t=2\,min}} \qquad \text{I.18}$$

Cependant cette méthode est peu fiable. En effet cela suppose que la vitesse de dissolution est bien en régime chimique, ce qui n'est pas évident pour une pastille. De plus, la détermination de la vitesse initiale est très délicate et il est peu probable que la surface ne varie pas dans les deux premières minutes de la dissolution [PIL−92−01].

II Annexes du chapitre 2

II.1. Méthode de Cardan

Le détail ainsi que les démonstrations des méthodes de Cardan et méthodes de Tschirnhaus qui permettent de résoudre des polynômes de degrés 3 sont très bien expliquées sur le site de Lucas Willem :

https://www.lucaswillems.com/fr/articles/58/equations-troisieme-degre?cache=update.

L'algorithme utilisé pour résoudre cette méthode a été réalisé sur Matlab et est présenté ci-dessous.

```
XX =
[0;0.01;0.02;0.03;0.05;0.06;0.1;0.2;0.3;0.4;0.5;0.6;0.7;0.8;0.9;0.9997;0.9998;0.998
2;0.99985;0.9999;1]

WW = [1;2;3;5;7;8;9;10;20;30;50;60;70;80;90;100;110;200;318;350;500];
lim1 = 0.95;
lim2 = 1.05;
Xsol1 = zeros(size(WW));
Xsol2 = zeros(size(WW));
Xsol3 = zeros(size(WW));
Xsol4 = zeros(size(WW));
Xsol5 = zeros(size(WW));
Xsol6 = zeros(size(WW));
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
function [x1,x2,x3] = cardan1(w,lim)
z = 1/w;


a = 1;
b = -(1+z);
c = 0;
d = lim*z;



q = (-2*(1+z)^3+27*lim*z)/27;
p = -(1+z)^2/3;

Delta1 = (-4*(1+z)^3*27*lim*z + (27*lim*z)^2)/27^2;

x1 = ((-q-sqrt(Delta1))/2)^(1/3) + ((-q+sqrt(Delta1))/2)^(1/3)-b/(3*a);


Delta2 = (b+a*x1)^2-4*a*(c+(b+a*x1)*x1);

x2 = (-b-a*x1-sqrt(Delta2))/(2*a);
x3 = (-b-a*x1+sqrt(Delta2))/(2*a);


end

 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
for i = 1:size(WW)

    w = WW(i);

  [Xsol1(i),Xsol2(i),Xsol3(i)] = cardan1(w,lim2);
%   [Xsol4(i),Xsol5(i),Xsol6(i)] = cardan1(w,lim2);

end
```

```
pol = (XX-Xsol1(19)*ones(size(XX))).*(XX-Xsol2(19)*ones(size(XX))).*(XX-
Xsol3(19)*ones(size(XX)));

figure(300)
subplot(2,1,1)
plot(WW,Xsol1,WW,Xsol2,WW,Xsol3);
leg = legend ('X1','X2','X3','Location','northeast')
xlabel( 'valeur de w')
ylabel('racine du polynôme')
title(leg,'Racine du polynome pour différente valeur de w')

figure(301)
subplot(2,2,1)
plot(XX,pol)
xlabel( 'valeur de X')
ylabel('polynome')
title('Variation du polynome en fonction de X')

subplot(2,2,2)
plot(XX,pol)
xlabel( 'valeur de X')
ylabel('polynome')
ylim([0 inf])
xlim([0 0.1])
title('Zoom sur les valeurs positives du polynome proches de X = 0')

subplot(2,2,3)
plot(XX,pol)
xlabel( 'valeur de X')
ylabel('polynome')
ylim([0 1*10^-3])
xlim([0.9997 1])
title('Zoom sur les valeurs positives du polynome proches de X = 1')
```

II.2. Traitement des images

II.2.1. Logigramme de l'algorithme

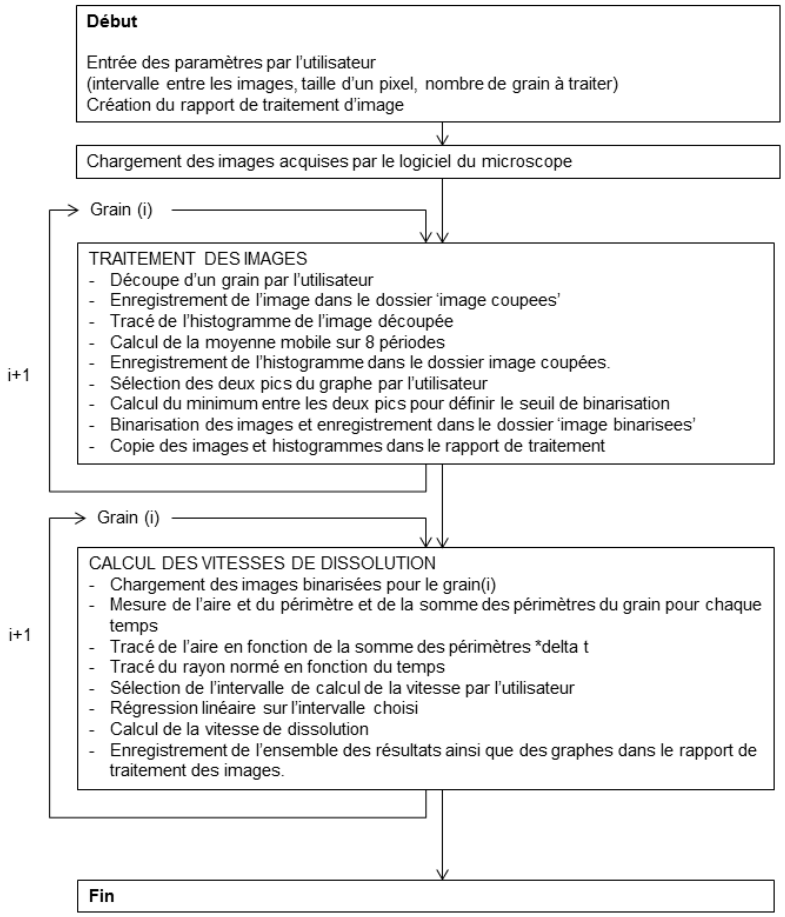


Figure II.1 : Logigramme simplifié du programme de traitement des images

II.2.2. Algorithme [MAR−14−01]

```
// On s'assure que toutes les variables soient supprimées :

stacksize ('max')

clear all;

mode(0)

// Version du programme : 1.11

StrVersionProg = '1.14';

// Initialisation des variables :

TableauGrapheResidus = []; // Stocke les résidus de la régression linéaire
```

```
TableauSommePerimetres = []; // Stocke les sommes des périmètres
TableauFond = [,]; // Stocker les coordéonnées des pixels du fond des images
IndImg = []; // Stocker les numéros d'images exploitées
NbreImg = 0; // Compte le nombre d'images exploitées
SauvDirTemp = 'C:\DossierTemp'; // Raccourci vers le dossier de sauvegarde temporaire
TestSauvGraph = %F // Permet de n'effectuer qu'une seule sauvegarde de l'image du graphe, dans le cas où l'utilisateur recommence la binarisation

// Présentation du programme :

messagebox(["Bonjour et bienvenue dans ce programme de traitement d"image." "" "Avant de démarrer, il est nécessaire de fixer quelques paramètres pour le traitement des images."], "modal", "info", ["Ok"]);

//on demande le titre du rapport de traitement
StrTitre = x_mdialog('Quel titre voulez vous donner au rapport de traitement :','Titre du rapport :','');
//
//// paramètres de l'image (zoom d'acquisition, résolution d'acquisition, et type de fond) :
//
Echelle = 4.5;

// intervalle de temps entre deux images :
//
StrUniteT = 's';
/
StrDeltaT = x_mdialog('Entrez l"intervalle de temps entre deux images :','Intervalle de temps :','');

DeltaT = evstr(StrDeltaT);


// dossier du projet :

messagebox(["Veuillez sélectionner l"emplacement de sauvegarde du projet, où seront sauvegardés les images, ainsi que le rapport de traitement"], "modal", "info", ["Ok"]);

SauvDir = uigetdir("", "Choisissez un emplacement pour la sauvegarde des résultats du traitement et des images");

// dossiers de sauvegarde :

mkdir(SauvDirTemp);
mkdir(SauvDir);

DossierRapp = '\Rapport de traitement';
DossierRapp = strcat([SauvDir,DossierRapp]);

rmdir(DossierRapp);
mkdir(DossierRapp);

DossierCoup = '\Images coupees';
DossierCoup = strcat ([SauvDir,DossierCoup])

rmdir(DossierCoup);
mkdir(DossierCoup);

DossierBin = '\Images binarisees';
DossierBin = strcat([SauvDir,DossierBin]);

rmdir(DossierBin);
mkdir(DossierBin);

// fichier css pour la mise en page du rapport :

DossierRappCSS = strcat([DossierRapp,'\Mise_en_page.css']);

fd = file('open',DossierRappCSS,'new');

write(fd,'#Figure');
write(fd,'{');
write(fd,'border: 1px solid black;');
write(fd,'}');
write(fd,'');
write(fd,'th');
write(fd,'{');
write(fd,'border-top: 1px solid black;');
write(fd,'border-bottom: 1px solid black;');
write(fd,'}');
write(fd,'');
```

```
write(fd,'table');
write(fd,'{');
write(fd,'border-collapse: collapse;');
write(fd,'border-bottom: 1px solid black;');
write(fd,'}');
write(fd,'');
write(fd,'#Final');
write(fd,'{');
write(fd,'font-weight: bold;');
write(fd,'text-decoration: underline;');
write(fd,'color: red;');
write(fd,'}');
write(fd,'');
write(fd,'#Legende');
write(fd,'{');
write(fd,'font-style: italic;');
write(fd,'}');

file('close',fd);

// rapport de traitement avec le titre, et la date du traitement :

DossierRappHTML = strcat([DossierRapp,'\Rapport de traitement.html']);

fd=file('open',DossierRappHTML,'new');

write(fd,'<!DOCTYPE html>');
write(fd,'<html>');
write(fd,'<head>');
write(fd,'<meta charset="'utf-8'" />');
write(fd,'<link rel="'stylesheet'" href="'Mise_en_page.css'" />');
text = strcat(['<title> Nom du rapport : ',StrTitre,'</title>']);
write(fd,text);
write(fd,'</head>');
write(fd,'');
write(fd,'<body>');
text = strcat(['<h1> Nom du rapport : ',StrTitre,'</h1>']);
write(fd,text);

// demande de sélectionner les images à traiter :

messagebox(["Veuillez maintenant sélectionner les images à traiter."], "modal", "info", ["Ok"]);

PathFileName = uigetfile(["*"],"*", "Sélectionnez les images à traiter", %t);

NbreImg = size(PathFileName,'c');
NbreZeros = floor(log10(NbreImg));


// informations sur le logiciel :

IntNbreImg = int32(NbreImg);
StrNbreImg = string(NbreImg);

text = strcat(['<h2>Traitement réalisé le ',date(),' sur ',StrNbreImg,' images.</h2>']);
write(fd,text);

text = strcat(['<h2>Version du logiciel : ',StrVersionProg,'</h2>']);
write(fd,text);


write(fd,'<h2>Zoom microscope : x20</h2>');

Echelle = Echelle/20;
StrEchelle = string(Echelle);
//

text = strcat(['<h2>Echelle : 1 pixel = ',StrEchelle,' µm</h2>']);

write(fd,text);

// DECOUPE DES IMAGES

IndImg = int32(1);

imageBrute = ReadImage(PathFileName(IndImg));
```

```
imageNB = RGB2Gray(imageBrute);

NbGrains = x_mdialog('Combien de grains voulez vous analyser :','Nombre de grains :','');
NbGrains = evstr(NbGrains)

clf('clear');

for ngrain = 1:NbGrains
   Strngrain = string(ngrain)

   //coupe l'ensemble des images
   messagebox(["Veuillez sélectionner le grain à couper"], "modal", "info", ["Ok"]);

   xdel();

   Ok=2;

   while Ok == 2
      Accord =2;
      IndImg = 1;

      while IndImg<=NbreImg

         imageBrute = ReadImage(PathFileName(IndImg));
         imageNB = RGB2Gray(imageBrute);

         if Accord == 2 then

            ShowImage(imageNB,'Choisissez le grain à étudier');

            rect1 = rubberbox();
            imheight=size(imageNB,"r");
            rect1(2) = imheight-rect1(2);

         end
         xdel();
         ImageCoupee = imcrop(imageNB,rect1);

         Accord = 1;

         if Accord ==1 then

            // Sauvegarde de l'image dans le dossier image coupee

            j=string(IndImg);
            DossierDest1 = strcat([DossierCoup,'\Image coupee grain ',Strngrain,' (']);

            k = floor(log10(double(IndImg)));

            while k < NbreZeros

               DossierDest1 = strcat([DossierDest1,'0']);

               k = k + 1;

            end

            DossierDest1 = strcat([DossierDest1,j,').bmp']);
            imwrite(ImageCoupee,DossierDest1);
            IndImg = IndImg + 1

         else
            IndImg = IndImg
         end

      end // fin du for pour chaque image

      Ok = messagebox(["Les images sont disponibles dans le dossier images coupees du traitement d"image. Est ce que la decoupe des
images vous convient?"], "modal", "info", ["Oui" "Non"]);

   end // fin du while pour ok
end // fin du for pour chaque grain

xdel();

// FIN DE LA DECOUPE DES IMAGES
```

```
// BINARISATION DES IMAGES
//
for ngrain = 1:NbGrains
    Strngrain = string(ngrain)
    IndImg=int32(1);

    text = strcat(['----------------------------------------Grain n°',Strngrain,'----------------------------------------'])
    write (fd,text);

    Seuil = 0;
    Hist = 0;

    for IndImg = 1 : NbreImg

        StrIndImg = string(IndImg);
        j = StrIndImg;
        Temps = DeltaT * (IndImg - 1);
        StrTemps = string (Temps);

        //charge les images coupees précédemment

        lienDC = strcat([DossierCoup,'\Image coupee grain ', Strngrain,' (']);

        k = floor(log10(double(IndImg)));

        while k < NbreZeros
            lienDC = strcat([lienDC,'0']);

            k = k+1;
        end

        lienDC = strcat([lienDC,j,').bmp']);

        ImageCoupee = ReadImage(lienDC);

        while Seuil == 0 then

            // histogramme des populations de pixels en fonction de leur niveau de gris pour l'image:

            Histogramme = CreateHistogram(ImageCoupee);

            // moyenne mobile sur 8 périodes pour lisser l'histogramme :

            j = 1;

            MoyenneMob = zeros(256,2);

            while j <= 256

                MoyenneMob(j,1) = Histogramme(j);
                if j <= 4 | j >= 253 then
                    MoyenneMob(j,2) = 0;
                else
                    MoyenneMob(j,2) = (Histogramme(j-4) + Histogramme(j-3) + Histogramme(j-2) + Histogramme(j-1) + Histogramme(j) +
Histogramme(j+1) + Histogramme(j+2) + Histogramme(j+3) + Histogramme(j+4))/9;
                end
                j = j + 1;
            end

            // déterminer les bornes où la recherche doit s'effectuer :

            xdel();

            plot2d(MoyenneMob)
            xtitle("Populations des niveaux de gris et moyenne mobile sur 8 périodes","Niveau de gris","Nombre de pixels");
            legend(['Histogramme original','Moyenne mobile']);
            //
            //
            // sauvegarde de l'histogramme :

            text = strcat([DossierCoup,'\Niveaux de gris Image grain ', Strngrain, ' (']);

            k = floor(log10(double(IndImg)));

            while k < NbreZeros
```

```
            text = strcat([text,'0']);

            k = k + 1;

        end

        text = strcat([text,StrIndImg,').bmp']);

        xs2bmp(0,text);

        // L'utilisateur définit le seuil de niveau de gris pour binéariser les images

        messagebox(["Veuillez sélectionner avec la souris les deux maximums de la courbe. Le logiciel va définir le seuil a partir des valeurs que vous sélectionnerez"], "modal", "info", ["Ok"]);

        //peak detector

        MinMax = locate(2,1);
        MinMax = floor(MinMax(1,:));
        Min = min(MinMax);
        Max = max(MinMax) + 1;

        // recherche du seuil entre les deux bornes fixées, c'est le minimum de la fonction entre les deux bornes. On garde le même seuil pour toute les images, cela fonctionnne seulement si la luminosité reste la même lors de l'experience

        Interval = [Min:1:Max];

        MoyenneMob1 = MoyenneMob(Interval,2);

        [m n] = min(MoyenneMob1);

        Seuil = Interval(n);

        StrSeuil = string(Seuil);

        //          Ok = messagebox(["La valeur du seuil est :", StrSeuil], "modal", "info", ["Oui" "Non"]);

        //          if Ok ==2 then
        //            Seuil == 0;
        //          end

    end

    ImageBin = SegmentByThreshold(ImageCoupee, Seuil);

    ImageBinExp = [,];

    for p = 1 : size(ImageBin,'r')

        for j = 1 : size(ImageBin,'c')

            if ImageBin(p,j) == %T then

                ImageBinExp(p,j) = uint8(0);

            else

                ImageBinExp(p,j) = uint8(255);

            end

        end

    end

    // Sauvegarde de l'image. Le fichier est nommé k.bmp avec k qui correspond au numéro de l'image.

    lien = strcat([SauvDirTemp,'\',StrIndImg,'.bmp']);

    WriteImage(ImageBinExp,lien);

    //  sauvegarde l'image dans le dossier image binéarisée

    j = string(IndImg);
```

```
DossierImgOrg = strcat([SauvDirTemp,'\',j,'.bmp']);
DossierImgDest = strcat([DossierBin,'\Image binarisee grain ',Strngrain,' (']);

k = floor(log10(double(IndImg)));

while k < NbreZeros

    DossierImgDest = strcat([DossierImgDest,'0']);

    k = k + 1;

end

DossierImgDest = strcat([DossierImgDest,j,').bmp']);

copyfile(DossierImgOrg,DossierImgDest);
deletefile(DossierImgOrg);

// PARTIE LIEE A L IMAGE DANS LE RAPPORT DE TRAITEMENT

write(fd,'');
text = strcat(['<h3>Image n° ',StrIndImg, ' - t = ',StrTemps,' ',StrUniteT,' :</h3>']);
write(fd,text);

// insertion des images aux différentes étapes du traitement (image binarisée, image binarisée et remplie) :

write(fd,'<p> <figure>');
text = strcat(['<img src="'../Images coupees/Image coupee grain ',Strngrain,' (']);;

k = floor(log10(double(IndImg)));

while k < NbreZeros

    text = strcat([text,'0']);

    k = k + 1;

end

text = strcat([text,StrIndImg,').bmp'" alt='"Images coupees"'/>']);

write(fd,text);
write(fd,'<figcaption> </figcaption>');
write(fd,'</figure>');

// Image binarisée :

write(fd,'<figure>');
text = strcat(['<img src="'../Images binarisees/Image binarisee grain ',Strngrain, ' (']);

k = floor(log10(double(IndImg)));

while k < NbreZeros

    text = strcat([text,'0']);

    k = k + 1;

end

text = strcat([text,StrIndImg,').bmp'" alt='"Image binarisee"'/>']);

write(fd,text);
write(fd,'<figcaption> </figcaption>');
write(fd,'</figure>');

// Ajout de l'histogramme et de sa moyenne mobile au rapport de traitement pour la première image :


while Hist == 0 then

write(fd,'<figure>');

text = strcat(['<img src="'../Images coupees/Niveaux de gris Image grain ', Strngrain, ' (']);

k = floor(log10(double(IndImg)));
```

```
        while k < NbreZeros

            text = strcat([text,'0']);

            k = k + 1;

        end

        text = strcat([text,StrIndImg,').bmp"' alt='"Niveaux de gris "'/>']);

        write(fd,text);
        write(fd,'<figcaption> </figcaption>');
        write(fd,'</figure> </p>');

        Hist = 1;

        end //end du while histogramme

        //
        // On écrit les données du seuillage dans le rapport :

        StrMin = string(Min);
        StrMax = string(Max);
        StrSeuil = string(Seuil);

        text = strcat(['<h3>Valeur du seuil appliqué : ',StrSeuil,' (valeur recherchée entre les niveaux de']);
        write(fd,text);

        text = strcat([' gris ',StrMin,' et ',StrMax,')</h3>']);
        write(fd,text);

    end // end du for pour chaque image

end // end du for pour chaque grain

//  FIN BINARISATION DES IMAGES

write(fd,'');
write(fd,'<h2>Bilan du traitement de la séquence d"images : </h2>');

for ngrain = 1:NbGrains
    Strngrain = string(ngrain)
    StrNbGrains = string(NbGrains);

     // On affiche une barre de progression l'opération étant longue, cela permet de savoir où on en est :



    wait = strcat(['Traitement des images en cours : Grain ', Strngrain,'/',StrNbGrains, ' ...']);

    ProgTraitement = progressionbar(wait);

    text = strcat(['----------------------------------------Grain n°',Strngrain,'----------------------------------------'])
    write (fd,text);

    IndImg=int32(1);

    StrNbreImgExpl = string(int32(NbreImg));

    TableauAires = zeros(NbreImg,1);
    TableauPerimetres = zeros(NbreImg,1);

    while IndImg <= NbreImg

    StrIndImg = string(int32(IndImg));
    StrNbreImg = string(NbreImg);


        //    acquisition des paramètres des images
        ImageBinRemp = [,];
        //



        lien = strcat([DossierBin,'\Image binarisee grain ',Strngrain,' (']);
```

```
k = floor(log10(double(IndImg)));

while k < NbreZeros

   lien = strcat([lien,'0']);

   k = k + 1;

end

lien = strcat([lien,StrIndImg,').bmp']);

ImageBin = ReadImage(lien);
//
// image chargée en version binaire :

p = 1;

while p <= size(ImageBin,'r')

   j = 1;

   while j <= size(ImageBin,'c')

      if ImageBin(p,j) == 255 then

         ImageBinRemp(p,j) = %T;

      else

         ImageBinRemp(p,j) = %F;

      end

      j = j + 1;

   end

   p = p + 1;

end
//
// recherche des objets dans l'image :

ImageNbreObj = SearchBlobs(ImageBinRemp);

// calcul du nombre d'objets trouvés :

NombreObjets = max(ImageNbreObj);

// On calcul l'aire (en pixels) des différents objets de l'image, et on sauvegarde l'aire de l'objet le plus gros dans le tableau dédié, ainsi que l'identifiant des pixels de cet objet :

p = 1;
AiresObj = [0];

while p <= NombreObjets

   j = uint32(p);
   I = find(ImageNbreObj == j);

   AiresObj(p) = size(I,'c');

   p = p + 1;

end

TableauAires(IndImg) = max(AiresObj) * Echelle * Echelle;

//  calcul du périmètre de l'objet le plus gros :

// pixels appartenant à l'objet le plus gros :

i = 1;
IDObj = uint32(1);
```

```
    while i <= size(AiresObj,'r')
      if  AiresObj(i) == max(AiresObj) then
        IDObj = uint32(i);
      end
      i = i + 1;
    end
    // analyse des pixels de l'image : si le pixel appartient à l'objet le plus gros, on vérifie alors si c'est un pixel frontière, et quels sont ses voisins, puis on ajoute sa contribution au périmètre total :
    p = 1;
    while p <= size(ImageBinRemp,'r')
      j = 1;
      while j <= size(ImageBinRemp,'c')
        if ImageNbreObj(p,j) == IDObj then
          Frt = ImageNbreObj(p + 1,j) + ImageNbreObj(p - 1,j) + ImageNbreObj(p,j + 1) + ImageNbreObj(p,j - 1);
          select Frt
          case IDObj then
            TableauPerimetres(IndImg) = TableauPerimetres(IndImg) + 2 * Echelle;
          case 2 * IDObj then
            if (ImageNbreObj(p + 1,j) == IDObj & ImageNbreObj(p - 1,j)== IDObj) | (ImageNbreObj(p,j + 1) == IDObj & ImageNbreObj(p,j - 1)== IDObj) then
              TableauPerimetres(IndImg) = TableauPerimetres(IndImg) + 2 * Echelle;
            else
              TableauPerimetres(IndImg) = TableauPerimetres(IndImg) + sqrt(2) * Echelle;
            end
          case 3 * IDObj then
            TableauPerimetres(IndImg) = TableauPerimetres(IndImg) + Echelle;
          end
        end
        j = j + 1;
      end
      p = p + 1;
    end
    IndImg = IndImg + 1;
  end // fin du end pour chaque image
  close(ProgTraitement)
  //
  // tableau contenant la somme des périmètres :
  TableauSommePerimetres = [];
  TableauSommePerimetres(1) = 0;
  for i = 2 : size(TableauPerimetres,'r')
```

```
    TableauSommePerimetres(i) = TableauSommePerimetres(i - 1) + (TableauPerimetres(i - 1) * DeltaT );

end

// rayon équivalent pour l'aire considérée

RayonEquivalent =zeros(NbreImg);

for i = 1 : NbreImg
    RayonEquivalent(i) = sqrt(TableauAires(i)/3.1416)/(sqrt(TableauAires(1)/3.1416));
end

// bilan de la mesure des aires rayons et périmètres dans le rapport :

write(fd,'<table>');
write(fd,'<caption>');
write(fd,'---------- Evolution de l''aire et du périmètre de');
write(fd,'l''objet le plus gros au cours du temps. ----------');
write(fd,'</caption>');
write(fd,'<thead> <tr>');
text = strcat(['<th>Temps (',StrUniteT,')</th> <th>Aire (µm²)</th> <th>rayon equivalent normé</th> <th>Périmètre (µm)</th>
<th>Somme des périmètres * Delta t (µm.s)</th>']);
write(fd,text);
write(fd,'</tr> </thead>');
write(fd,'<tbody>');

TableauTemps = zeros(NbreImg);
for i = 1 : NbreImg

    write(fd,'<tr>');

    j = DeltaT * (i - 1);
    TableauTemps(i)=j;
    j = string(j);

    text = strcat(['<td align = '''center''">',j,'</td>']);
    write(fd,text);

    j = TableauAires(i);
    j = string(j);

    text = strcat(['<td align = '''center''">',j,'</td>']);
    write(fd,text);

    j = RayonEquivalent(i);
    j=string(j)

    text = strcat(['<td align = '''center''">',j,'</td>']);
    write(fd,text);

    j = TableauPerimetres(i);
    j = string(j);

    text = strcat(['<td align = '''center''">',j,'</td>']);
    write(fd,text);

    j = TableauSommePerimetres(i);
    j = string(j);

    text = strcat(['<td align = '''center''">',j,'</td>']);
    write(fd,text);
    write(fd,'</tr>');

end

write(fd,'</tbody> </table>');

write(fd,'<h3> Rayon équivalent en fonction du temps </h3>');

write(fd,'');

// rayon equivalent en fonction du temps et on enregistre le graphique dans le rapport
xdel();
figure(1)
plot2d(TableauTemps,RayonEquivalent,style=[-4,33]);
PositionAxes = gca();
```

```
    PositionAxes.x_location = "origin";
    text = strcat(['Temps (',StrUniteT,')']);
    xtitle("Evolution du rayon équivalent",text,"Rayon équivalent normé");

    lien = strcat([DossierRapp,'\Requivalent grain ', Strngrain,'.bmp']);
    xs2bmp(1,lien);
    write(fd,'<p><figure>');
    text = strcat(['<img src="'../Requivalent grain ',Strngrain,'.bmp'" alt="'Rayon Equivalent'"/>']);
    write(fd,text);
    write(fd,'<figcaption> </figcaption>');
    write(fd,'</figure></p>');

    RayonEq(ngrain) = TableauAires(1); // on récupère le rayon pour le mettre dans le bilan

    // REGRESSION LINEAIRE

    // l'utilisateur choisit les points sur lesquels il veut faire la régression linéaire
    xdel();

    figure(5)
    plot2d(TableauSommePerimetres,[TableauAires],style=[-4,33]);

    messagebox(["Veuillez sélectionner avec la souris les bornes sur lesquelles vous voulez faire le calcul de vitesse"], "modal", "info",
["Ok"]);

    Points = locate(2,1);

    XPoints=[];

    SPerimPoints= [];
    AirePointATraiter=[];
    Diffmax = zeros(NbreImg);
    Diffmin = zeros(NbreImg);

    choixvitesse = floor(Points(1,:));
    minvitesse = min(choixvitesse);
    maxvitesse = max(choixvitesse);

    for j=1:NbreImg
       Diffmin(j) = abs(TableauSommePerimetres(j)- minvitesse);
    end

    for j=1:NbreImg
       Diffmax(j) = abs(TableauSommePerimetres(j)- maxvitesse);
    end

    [m,n1]= min(Diffmin);
    [m,n2]= min(Diffmax);

    SPerimPoints = TableauSommePerimetres(n1:n2); // on retombe sur la valeur de nos points en minimisant l'abcisse du point cliqué et nos
points
    AirePointATraiter = TableauAires(n1:n2);
    xdel();

    // régression linéaire sur la partie pour en extraire la cinétique, et on l'écrit dans le rapport :

    [a,b,sig] = reglin(SPerimPoints',AirePointATraiter');

    i = 1;
    Drt = [];
    for i = 1 : (n2-n1+1)

       Drt(i) = (a * SPerimPoints(i)) + b;

    end


    scf(1);
    write(fd,'<h3> Mesure de la vitesse de dissolution </h3>');

    plot2d([TableauSommePerimetres],[TableauAires],style=[-4,21],leg="Aire en fonction de la Somme des périmètre * Delta t");
    plot2d([SPerimPoints],[Drt],style=[33],leg="regression lineaire");
    xtitle("Aire en fonction de la Somme des périmètres * Delta t","Somme des périmètres * Delta t (µm.s)","Aire (µm²)");

    // coefficient de correlation linéaire :
```

```
moyX = mean(SPerimPoints);
moyY = mean(AirePointATraiter);

i = 1;
A = 0;
B = 0;
C = 0;

for i = 1 : (n2-n1+1)

   A = A + (SPerimPoints(i) - moyX) * (AirePointATraiter(i) - moyY);
   B = B + (SPerimPoints(i) - moyX)^2;
   C = C + (AirePointATraiter(i) - moyY)^2;

end

CoeffRegLin = (A / (sqrt(B) * sqrt(C)))^2;

// sauvegarde du graphe, et on l'insère dans le rapport final :

Stra = string(-a);
Strb = string(b);
StrCoeffRegLin = string(CoeffRegLin);

text = strcat(['Régression linéaire : y = -',Stra,' * x + ',Strb,' (r² = ',StrCoeffRegLin,')']);

// sauvegarde l'image, et on la déplace dans le dossier du rapport :

lien = strcat([DossierRapp,'\RegLin grain ',Strngrain,'.bmp']);

xs2bmp(1,lien);

xdel();

//vitesse en µm/s :

a = -a;

// vitesse en nm/s :

VitesseDisso(ngrain) = a * 1000;

StrVitesseDisso = string (VitesseDisso(ngrain));

text = strcat(['<p>',text,'</p>']);

write(fd,text);

text = strcat(['<p id="'Final'">La vitesse de dissolution trouvée est de ',StrVitesseDisso,' nm / s.</p>']);

write(fd,text);
write(fd,'<p><figure>');
text = strcat(['<img src="'../RegLin grain ',Strngrain,'.bmp'" alt="'Regression lineaire'"/>']);
write(fd,text);
write(fd,'<figcaption> </figcaption>');
write(fd,'</figure></p>');

text = strcat(['<p id="'Final'">Le coefficient de régression linéaire r² vaut ',StrCoeffRegLin,'.</p>']);

write(fd,text);

// graphe des résidus :

write(fd,'<h3> Résidus du modèle de régression linéaire </h3>');

TableauGrapheResidus = [];

for i = 1 : (n2-n1+1)

   TableauGrapheResidus(i) = ((AirePointATraiter(i) / Drt(i)) - 1) * 100;

end

write(fd,'<table>');
write(fd,'<caption>');
write(fd,'---------- résidus du modèle de regression linéaire ----------');
```

```
    write(fd,'</caption>');
    write(fd,'<thead> <tr>');
    text = strcat(['<th>Temps (',StrUniteT,')</th> <th>Somme des périmètres * Delta t (µm.s)</th> <th>Résidus (%)</th>']);
    write(fd,text);
    write(fd,'</tr> </thead>');
    write(fd,'<tbody>');

    for i = 1 : (n2-n1+1)

        write(fd,'<tr>');

        j = DeltaT * (i - 1);
        j = string(j);

        text = strcat(['<td align = '"center"'">',j,'</td>']);
        write(fd,text);

        j = TableauSommePerimetres(i);
        j = string(j);

        text = strcat(['<td align = '"center"'">',j,'</td>']);
        write(fd,text);

        j = TableauGrapheResidus(i);
        j = string(j);

        text = strcat(['<td align = '"center"'">',j,'</td>']);
        write(fd,text);

        write(fd,'</tr>');

    end

    write(fd,'</tbody> </table>');

    scf(2);

    plot2d(SPerimPoints,[TableauGrapheResidus],style=[-4]);

    PositionAxes = gca();
    PositionAxes.x_location = "origin";
    xtitle("Résidus du modèle de régression linéaire","Somme des périmètres * Delta t (µm.s)","Résidu (%)");

    lien = strcat([DossierRapp,'\GrapheResidusr.bmp']);
    xs2bmp(2,lien);

    write(fd,'<figure>');

    text = strcat(['<img src='"../GrapheResidus.bmp'" alt='"Residus'"/>']);
    write(fd,text);
    write(fd,'<figcaption> </figcaption>');
    write(fd,'</figure>');

    xdel();

    // FIN REGRESSION LINEAIRE

end // fin du end pour chaque grain

write(fd,'-----------------------------------------------------fin du traitement des images-----------------------------------------------');

// calcul de la vitesse moyenne

vitessemoy = 0;
for ngrain = 1:NbGrains;
    vitessemoy = vitessemoy + VitesseDisso(ngrain);
end

vitessemoy = vitessemoy / NbGrains;
StrVitessemoy = string(vitessemoy);
text = strcat(['<p id='"Final"'>La vitesse de dissolution moyenne trouvée est de ',StrVitessemoy,' nm / s.</p>']);
write(fd,text);

text=(['<h3>Le logiciel ayant calculé la vitesse de dissolution de plusieurs grains, la vitesse moyenne peut ne pas être représentative  si, par exemple, une des vitesses est très éloignée des autres. C''est pour cela qu''il est intéressant de calculer l''écart entre les valeurs les plus éloignées.</h3>'])
```

```
write(fd,text)

// calcul de l'écart maximal

vitessemoyVect = vitessemoy .* ones(ngrain);
Ecart = VitesseDisso - vitessemoyVect;
Ecartmax= max(Ecart);
StrEcart=string(Ecartmax);

// calcul de l'écart moyen entre les différentes valeurs de vitesses et la moyenne

Emoy=sum(abs(VitesseDisso-vitessemoy))/NbGrains;
StrnEmoy=string(Emoy);

// calcul de l'écart en %

Epour= Emoy/vitessemoy*100;
StrnEpour=string(Epour);
Epour=round(Epour);
text=strcat(['<p id="'Final'"> L"écart relatif est de ',StrnEpour,'.%.<p> ']);
write(fd,text);

// tableau récapitulatif

write(fd,'<table>');
write(fd,'<caption>');
write(fd,'---------- Bilan sur les vitesses---------');

write(fd,'</caption>');
write(fd,'<thead> <tr>');
text = strcat(['<th>Grain </th>  <th>Vitesse(nm/s) </th> <th>Rayon équivalent initial (microns) </th>  <th>Ecart </th>']);
write(fd,text);
write(fd,'</tr> </thead>');
write(fd,'<tbody>');

for i = 1 : NbGrains;

   write(fd,'<tr>');

   j = i;
   j = string(j);

   text = strcat(['<td align = '"center"'">',j,'</td>']);
   write(fd,text);

   j = VitesseDisso(i);
   j = string(j);

   text = strcat(['<td align = '"center"'">',j,'</td>']);
   write(fd,text);

   j = sqrt(RayonEq(i)/3.1416);
   j = string(j);

   text = strcat(['<td align = '"center"'">',j,'</td>']);
   write(fd,text);

   j = Ecart(i);
   j=string(j);

   text = strcat(['<td align = '"center"'">',j,'</td>']);
   write(fd,text);
   write(fd,'</tr>');

end

write(fd,'</tbody> </table>');

// fin  le rapport et du programme :

write(fd,'<p id = '"Legende"'>Les images représentent dans l"ordre :');
write(fd,'l"image originale, l"image binarisée, et l"image avec les ');
write(fd,'trous remplis.</p>');

write(fd,'</body>');
write(fd,'</html>');
```

```
file('close',fd);

messagebox(["Traitement d"image terminé, l"ensemble des resultats est sauvegardé dans le rapport de traitement"], "modal", "info", ["Ok"]);
rmdir(SauvDirTemp,'s');
```

II.3. Caractéristiques du dioxyde d'uranium

Une analyse ICP AES sur l'échantillon, réalisée par le Laboratoire de Mesure et Analyse Chimique de Marcoule montre que la poudre d'UO_2 ne montre aucune impureté supérieure à 100µg/g de poudre. Le ratio isotopique de l'uranium 235 sur 238 est de 0,31 %, ce qui correspond à de l'uranium appauvri. La poudre est stockée dans de l'eau pour éviter les risques de contamination sous hotte car elle est très pulvérulente.

II.3.1. Analyse par diffraction des rayons X

Le diagramme de diffraction des poudres sèches est présenté en figure 1. L'indexation des pics permet d'identifier la phase d'oxyde d'uranium UO_2.

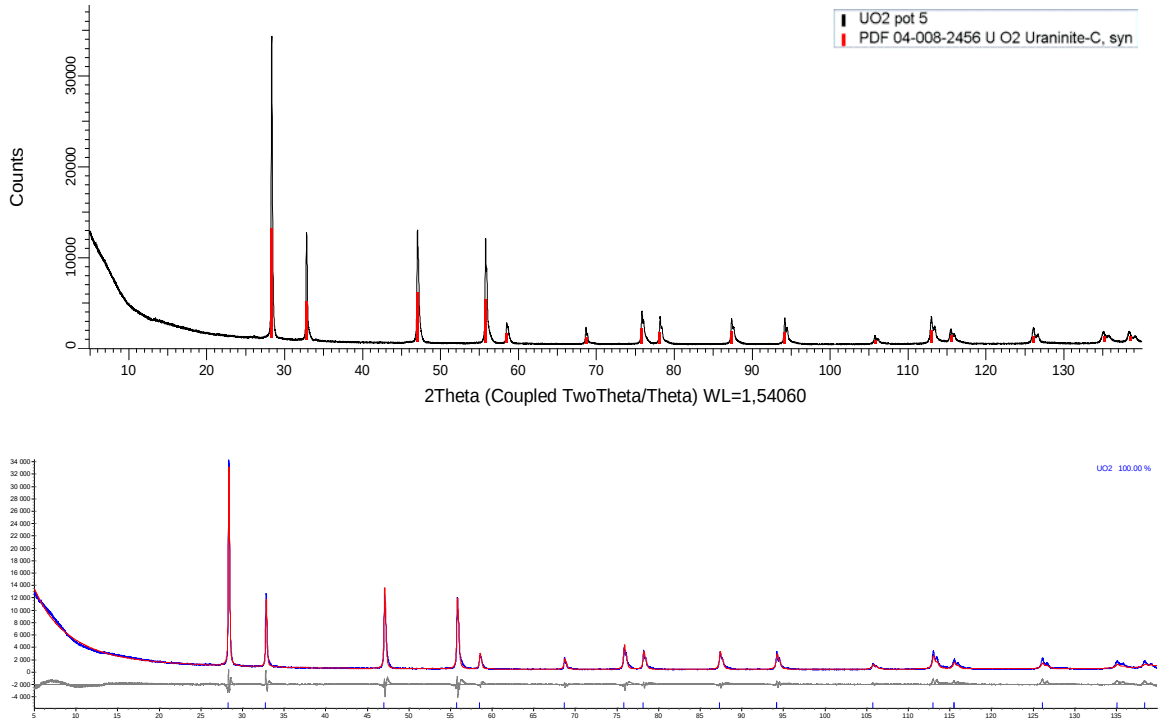


Figure II.2 : Diagramme de diffraction de l'échantillon UO2 sec. Réalisé par le laboratoire de mesure et d'analyse chimique du CEA Marcoule.

La figure de diffraction pour les poudres de l'échantillon ayant séjourné dans l'eau est présenté en figure 3. L'indexation des pics permet d'identifier la phase d'oxyde d'uranium UO_2 et potentiellement la présence d'une autre phase d'oxyde d'uranium sur stœchiométrique. Cependant les analyses par diffraction des rayons X ne permettent pas de conclure sur l'existence réelle de cette deuxième phase.

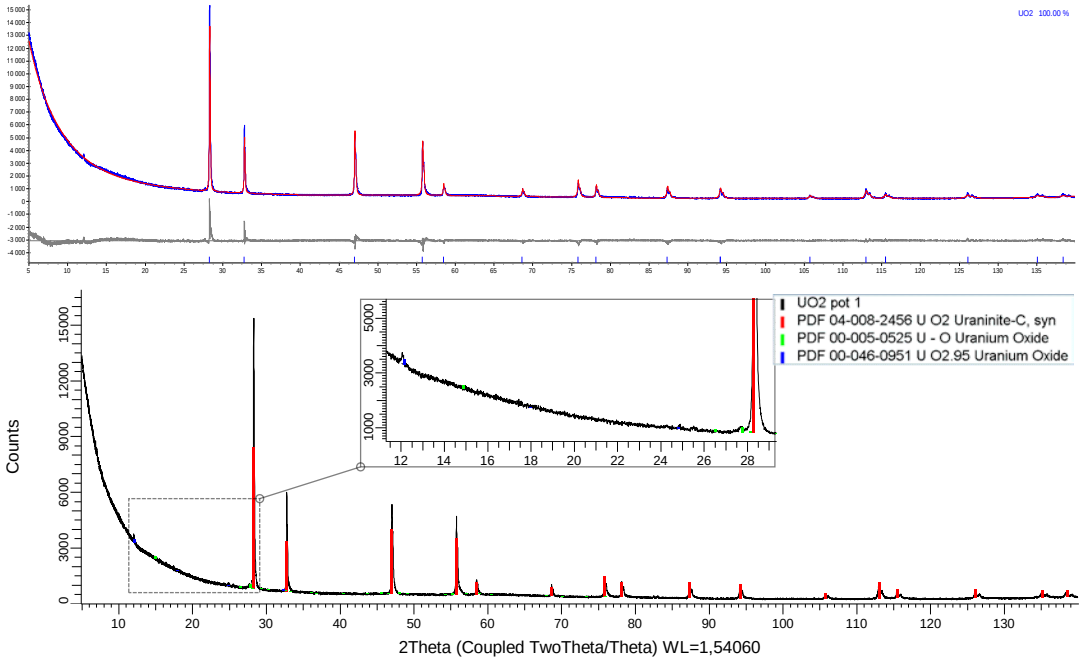


Figure II.3 : Diagramme de diffraction de l'échantillon UO_2 ayant séjourné dans l'eau. Réalisé par le laboratoire de mesure et d'analyse chimique du CEA Marcoule.

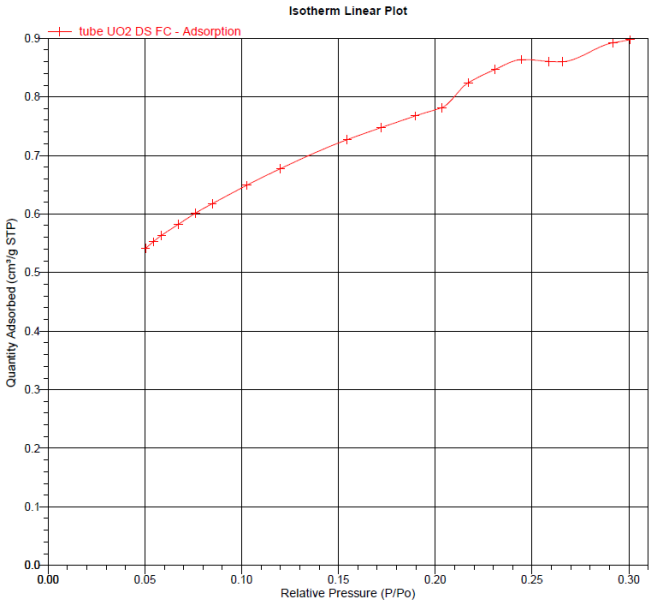
II.3.2. Analyse granulométrique

L'analyse granulométrique a été à la fois réalisée par granulométrie laser, avec un appareil COULTER LS 200 et granulométrie optique, avec le logiciel de traitement d'image. Les résultats sont présentés au chapitre 2, à la Figure II.4

II.3.3. Surface mesurée par adsorption d'azote à la surface du solide

La surface spécifique de la poudre de dioxyde d'uranium a été mesurée par adsorption d'azote sur 0,35 g de matière. La surface calculée par la méthode BET est de 2,89 m²/g. La taille moyenne des particules mesurées, à partir de la masse de l'échantillon et de cette surface, en considérant les grains comme des sphères indéformables, est de 2 µm. Cette mesure correspond à ce qui a été observé par microscopie électronique à balayage (Figure II.15). Cependant, cette surface ne peut pas être définie comme la surface réactionnelle, car l'acide n'a pas le même comportement que l'azote.

A



B

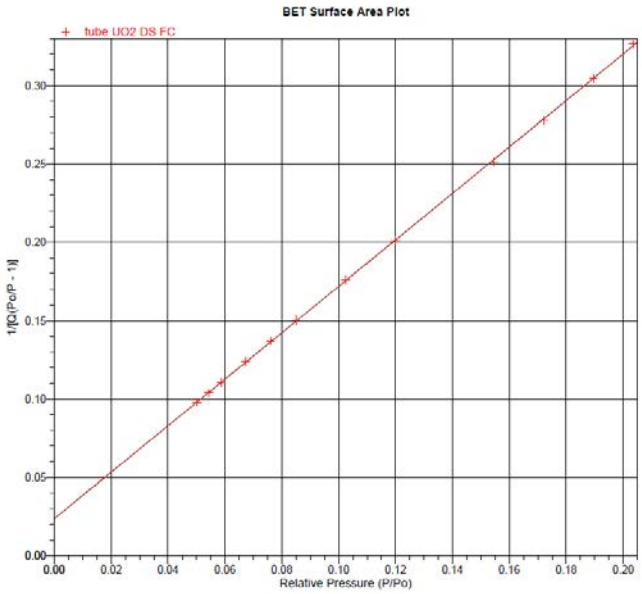


Figure II.4 : A) Isotherme de sorption de l'azote sur la poudre d'UO_2
B) Mesure de la surface à partir de la théorie BET.
Réalisé par Marie Sorin (Laboratoire d'Étude de la Dissolution).

II.4. Géométries du bouchon de la cellule

Le bouchon de la cellule, ainsi que ses plans ont été réalisés par l'atelier mécanique d'Atalante. Les plans sont présentés à la Figure II.5.

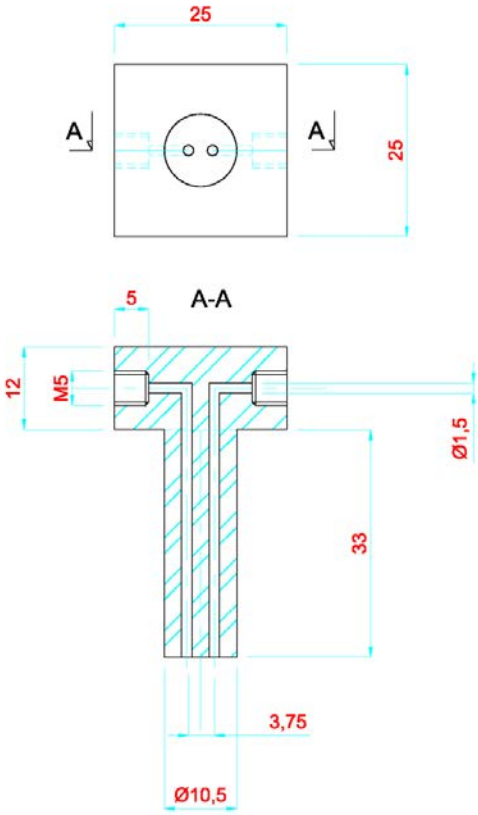


Figure II.5 : Plan du bouchon de la cellule de dissolution réalisé par l'atelier mécanique

II.5. Profil de dissolution suivi par ICP – AES

Un profil de dissolution obtenu par dissolution de 2,9 g de poudre de dioxyde d'uranium dans 250 ml d'acide nitrique à 46°C est présenté à la Figure II.6. La dissolution est suivie par spectroscopie d'émission atomique (ICP – AES). Les temps de latence sont observés également avec cette technique d'analyse, ce qui écarte l'hypothèse selon laquelle le temps de latence serait un biais dû au calcul des vitesses de dissolution par mesure de l'aire et de la surface projetée du solide.

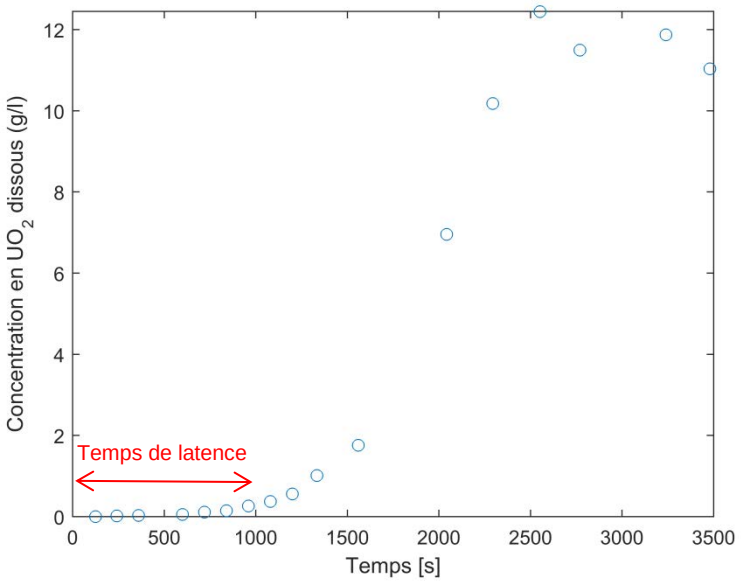


Figure II.6 : Suivi de la dissolution en mesurant les concentrations d'UO_2 dissous par ICP – AES.

II.6. Données des figures

Les tableaux suivants contiennent les données des différents graphes présentés dans cette étude.

II.6.1. Énergie d'activation non catalysée

Température (°C)	-1/RT (mol·J^{-1})	Vitesse de dissolution (nm·s^{-1})	Ln (vitesse) ln(mol·m^{-2}·s^{-1})
30,3	-3,96759E-4	{0,06 ; 0,06 ; 0,05 ; 0,09}	{-12,9 ;-12,9 ;-13,1 ;-12,5}
39,3	-3,85325E-4	{0,10 ; 0,08}	{-12,4 ;-12,6}
43,6	-3,80091E-4	{0,10 ; 0,12}	{-12,4 ;-12,2}
48,5	-3,74298E-4	{0,20 ; 0,20 ; 0,22}	{-11,7 ;-11,7 ;-11,6}
53,4	-3,68679E-4	{0,4 ; 0,4 ; 0,5}	{-11,0 ;-11,0 ;-10,8}
59,8	-3,61589E-4	{0,5 ; 0,8 ; 0,7}	{-10,8 ;-10,3 ;-10,5}
64,8	-3,56237E-4	{0,6 ; 0,61 ; 0,63}	{-10,6 ;-10,6 ;-10,6}
69,4	-3,51451E-4	{0,76 ; 0,72 ; 0,79}	{-10,4 ;-10,4 ;-10,3}

Tableau II.1 : Vitesses mesurées pour la mesure de l'énergie d'activation de la réaction non catalysée.

II.6.2. Énergie d'activation catalysée (Cuivre)

Température (°C)	C_0 (mol·l^{-1})	-1/RT (mol·J^{-1})	Vitesse de dissolution (nm·s^{-1})	Ln (vitesse) ln(mol·m^{-2}·s^{-1})
30,0	5,3	-3,97E-04	{5 ; 6 ;5}	{-8,50 ;-8,32 ;-8,50}
39,3	5,3	-3,85E-04	{14 ; 13 ; 11}	{-7,47 ;-7,54 ;-7,71}
47,8	5,3	-3,75E-04	{39 ; 40}	{-6,45 ;-6,42}
50	4,7	-3,73E-04	{31,9}	{-6,65}
55	4,7	-3,67E-04	{76,6}	{-5,77}
56,9	5,3	-3,65E-04	{79 ; 32}	{-5,74 ;-6,65}
60	4,7	-3,61E-04	{63,03}	{-5,96}
65	4,7	-3,56E-04	{89,13}	{-5,62}
65,9	5,3	-3,55E-04	{161 ; 126 ; 97}	{-5,03 ;-5,27 ;-5,54}
70	4,7	-3,51E-04	{157,8}	{-5,05}

Tableau II.2 : Vitesses mesurées pour la mesure de l'énergie d'activation de la réaction catalysée.
X = 0,98

II.6.3. Énergie d'activation catalysée (UO_2)

Température (°C)	-1/RT (mol·J^{-1})	Vitesse de dissolution (nm·s^{-1})	Ln (vitesse) ln(mol·m^{-2}·s^{-1})
37,9	-3,87E-04	{16 ; 13 ; 18}	{-7,3 ; -7,5 ; -7,2}
52,3	-3,70 E-04	{46 ; 32}	{-6,3 ; -6,6}
56,0	-3,66E-04	{59 ; 47 ; 47 ; 50 ; 48 ; 46 ;63 ; 67}	{-6,0 ; -6,3 ; -6,3 ; -6,2 ; -6,2 ; -6,3 ; -6,0 ; -5,7}
59,8	-3,62E-04	{64 ;80 ;63 ;65}	{-6,0 ; -5,7 ;-6,0 ;-5,9}

Tableau II.3 : Vitesses mesurées pour la mesure de l'énergie d'activation de la réaction catalysée.
X = 0,98 et C_0 = 5,3 mol·l^{-1}

II.6.4. Ordre par rapport à l'acide nitrique pour la réaction catalysée

Concentration ($mol \cdot m^{-3}$)	Vitesse de dissolution ($nm \cdot s^{-1}$)	Ln (vitesse) $\ln(mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1})$
3000	17,8	-3,14
3800	28,3	-2,94
4800	71,7	-2,54
5400	102,6	-2,38

Tableau II.4 : Vitesses mesurées pour la mesure de l'ordre par rapport à l'acide nitrique pour la réaction catalysée.
X = 0,96 et T_0 = 50 °C

III Annexes du chapitre 3

III.1. Solubilité du monoxyde d'azote

Le tableau suivant regroupe les données issues du Perry's chemical engineers' handbook sur la solubilité des oxydes d'azote.

Température (°C)	NO	
	(g/100g d'eau)	(mol/m^3)
0	9,84E-03	3,27E+00
10	7,57E-03	2,51E+00
20	6,18E-03	2,05E+00
30	5,17E-03	1,72E+00
40	4,40E-03	1,46E+00
50	3,76E-03	1,25E+00
60	3,24E-03	1,08E+00
70	2,67E-03	8,87E-01
80	1,99E-03	6,61E-01
90	1,14E-03	3,79E-01

Tableau III.1 : Solubilités de NO et NO_2 pour une pression partielle de 1 bar [GRE – 98 -02]

III.2. Loi d'Arrhenius pour la constante $k_{-III.5}$

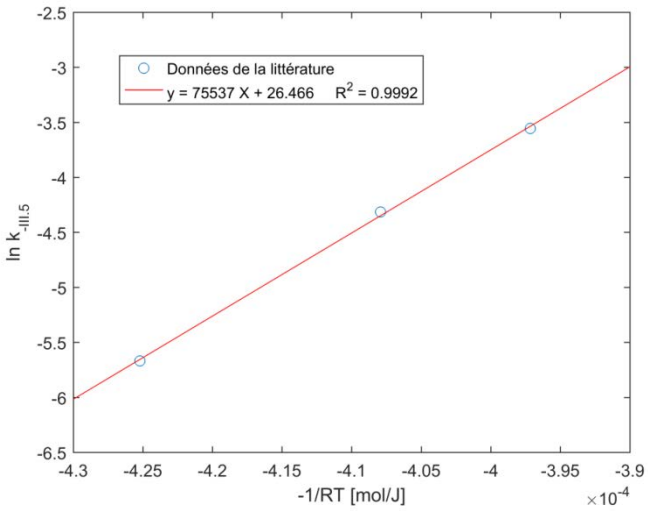


Figure III.1 : Diagramme d'Arrhenius pour la constante cinétique $k_{-III.5}$

La constante cinétique peut donc s'exprimer en fonction de la température selon :

$$k_{-III.5} = 3{,}12 \cdot 10^{11} \exp(-\frac{75537}{RT})\, m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1} \qquad \text{III.1}$$

IV Annexe du chapitre 4

IV.1. Étude de sensibilité

L'étude de sensibilité permet d'identifier l'impact des constantes cinétiques, et des erreurs expérimentales associées, sur le modèle. Elle est réalisée en considérant les conditions expérimentales qui ont été utilisé pour l'étude cinétique par ombroscopie. C'est-à-dire pour un très faible volume de solide par rapport à celui du liquide et une couche limite correspondant à un écoulement rampant.

Les résultats, illustrés par les figures ci – dessous, montrent que le modèle est très sensible

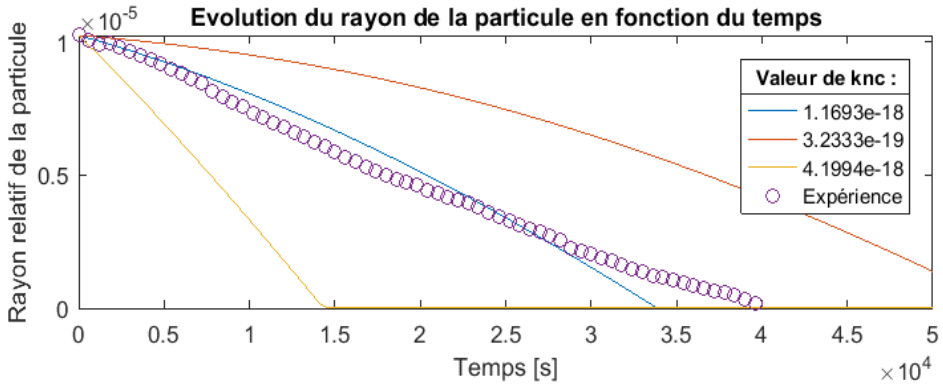


Figure IV.1 : Variations de la constante de la réaction non catalysée k_{nc} à 30,3°C

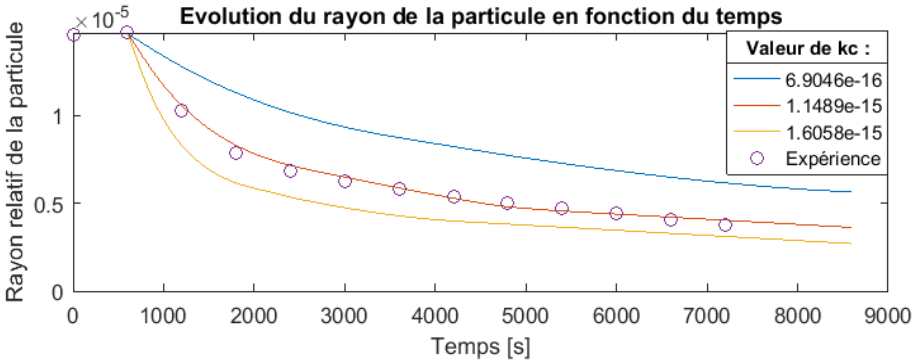


Figure IV.2 : Variation de la constante de la réaction catalysée k_c à 53,2°C

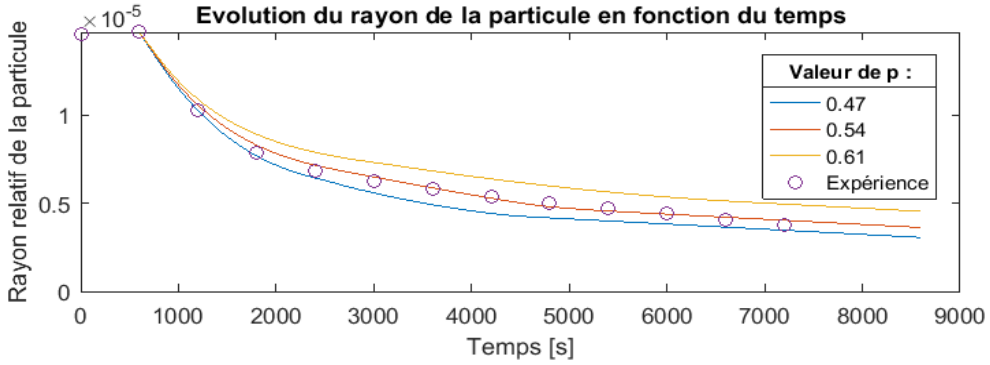


Figure IV.3 : Variation de l'ordre de la réaction catalysée p par rapport au catalyseur à 53,2°C

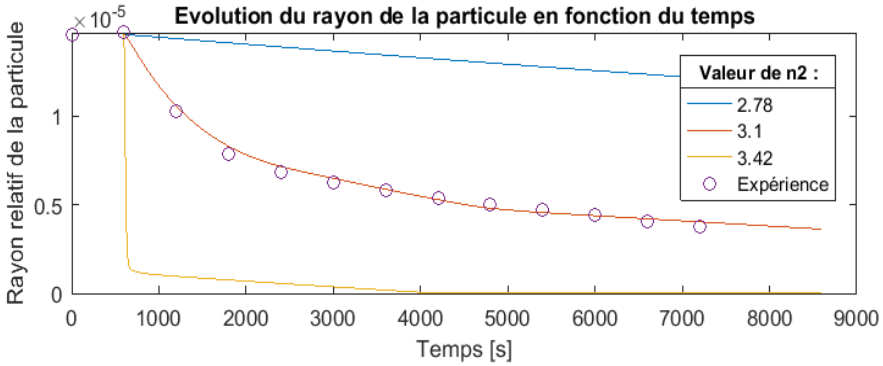


Figure IV.4 : Variation de l'ordre de la réaction catalysée n_2 par rapport à l'acide nitrique à 53,2°C

IV.2. Algorithme de résolution des bilans matières.

```
clear all
close all
global k n p epsilon Tp mUO2 Scenario Henry Vbulk C0  kla nx nt nu rhoB MB  Vciel R T_0 r0
nbpart Pnox_0 Vis vfluide delta Correlation Ddiff

% paramètre testé pour l'étude de sensibilité
param_sensi = 'Température';
% H : acide nitrique
% G : gaz produit par la réaction de dissolution
% Z : catalyseur

% deux sénario possibles
% 1 % HNO3 -> gaz -> catalyseur : HGZ
    % 8/3 HNO3 + UO2 =3/2 NOX
    % Reaction gaz catalyseur
    % NOx <---> Z

% 2 % HNO3 -> catalyseur -> gaz : HZG
    % 8/3 HNO3 + UO2 = Z
```

```
    % Reaction gaz catalyseur
    % Z <---> NOx

Scenario = 1;

% pour choisir la corrélation pour le calcul de la taille de la couche
% limite trois options :
% Cas 0 ==> Diffusion seule
% Cas 1 ==> Corrélation pour un écoulement rampant [Perry's] Re < 1.
% Cas 2 ==> Corrélation pour un fluide lent [Perry's] 2 < Re < 10

Correlation = 0;

% Chargement des points expérimentaux
[num0,txt,raw]=xlsread('Tableaux_valeurs_exp_rayon_30_3C.xlsx',['grain ',num2str(1)]);
[num1,txt,raw]=xlsread('Tableaux_valeurs_exp_rayon_39_3C.xlsx',['grain ',num2str(3)]);
[num2,txt,raw]=xlsread('Tableaux_valeurs_exp_rayon_53_2C.xlsx',['grain ',num2str(2)]);
[num3,txt,raw]=xlsread('Tableaux_valeurs_exp_rayon_64_8C.xlsx',['grain ',num2str(2)]);
[num4,txt,raw]=xlsread('Tableaux_valeurs_exp_rayon_69_4C.xlsx',['grain ',num2str(2)]);

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Constantes
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
R = 8.314;%J/mol/K constante des gaz parfaits
rhoB = 10970; %kg/m3 Masse volumique
MB = 0.270;% kg/mol Masse molaire
Henry_293K = 1.97*10^-5; %[PERRY'S]
Vis = 10^-6; %m2/s viscosité cinématique de l'eau

nu(1) = 8/3; %coeff stochio de H pour la réaction de dissolution
nu(2) = 2/3; %coeff stochio de G pour la réaction de dissolution
nu(3) = 1; %coeff stochio de Z pour la réaction de dissolution
nu(4) = 1; %coeff stochio de G pour la réaction gaz catalyseur
nu(5) = 1; %coeff stochio de Z pour la réaction gaz catalyseur

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Conditions expérimentales
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

% paramètres liés au réacteur
T_0 =64.8+273; %K température
C0 = 5300; % mol/m3 concentration initiale en acide
Vbulk = 5*10^-6; %m3 volume du réacteur
vfluide = 10^-9;%m/s vitesse du fluide au niveau du solide

%Constantes caractéristiques de la diffusion
epsilon = 1 ; % porosité du solide
Tp = 10; % tortuosité du solide
Ddiff_298K(1)=1e-9;%m2/s diffusivité de H à 25C
Ddiff_298K(2)=1e-9;%m2/s diffusivité de G
Ddiff_298K(3)=1e-9;%m2/s diffusivité de Z

% Paramètres liés aux gaz
Pnox_0 = 0; %Pa Pression partielle des NOx dans le ciel de réacteur
Vciel = 10^3;%m3 Volume du ciel de réacteur
a = 10^-2;% m2 surface d'échange gaz liquide
kla = 10^-6; % coefficient de transfert gaz liquide

% Paramètres liés au solide
r0 = num1(1,3); %m taille initiale des particules (m)
mUO2  = 10^-6;%kg masse d'UO2 dans le réacteur
nbpart = 1;%rhoB*(4/3*3.14*r0^3); % nombre de particule dans le réacteur



%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%CONSTANTES CINETIQUES
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%% Constantes de la réaction gaz catalyseur

%réaction gaz - catalyseur
%2NO + HNO3 + H2O <--> 3HNO2

% A3 = 9.48*10^3; %m3/mol réaction G --> Z [Rayson]
% A4 = 9.6*10^-1 ;%m3/mol réaction Z -> G [Rayson]
% Ea3 = 103430; %J/mol énergie d'activation G --> Z [Rayson]
% Ea4 = 85673; % J/mol Énergie d'activation Z -> G [Rayson]
```

```
%

A3 = exp(18.092);
Ea3 = 50492;
A4 =exp(173.66);
Ea4 = 481294;


%% Ordres de la réaction
n(1) = 3.5; % ordre par rapport à l'acide nitrique pour la réaction non catalysée
n(2) = 3.1; %ordre par rapport à l'acide nitrique pour la réaction catalysée
p = 0.54 ; %ordre par rapport au catalyseur
n(3) = 1; % ordre par rapport au gaz pour la réaction G  <--> Z
n(4) = 1; % ordre par rapport au catalyseur pour la réaction G  <--> Z

%% Constantes cinétiques de la réaction de dissolution
Anc = 1.2*10^(-8); % facteur préexponentiel pour la réaction non catalysée
Eanc = 62700; %kJ/mol Energie d'activation pour la réaction non catalysée
Ac = 2.5*10^-4;
Eac = 70800;

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% MAILLAGE ET PAS DE TEMPS
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
nx=100;
tmax = 6000;
nt= 6000;

xmesh=linspace(0,1,nx)';
tspan=linspace(0,tmax,nt)';
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%RESOLUTION
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
options=odeset('RelTol',1e-3);

%% Résolution

r0 = num0(1,3); %m taille initiale des particules (m)
T_0 = 30.3+273
Henry =  Henry_293K*exp(-13943/R*(1/293-1/T_0)); %(Pa.mol-1.m-3) constante de henry de NO dans
l'eau
for i = 1:3
Ddiff(i) = exp(Ediff/R*(1/298-1/T_0)+log(Ddiff_298K(i)));
end

k(1) = Anc*exp(-Eanc/(R*T_0)); %constante cinétique de la réaction non catalysée
k(2) = Ac*exp(-Eac/(R*T_0)); %constante cinétique de la réaction catalysée
k(3) = A3*exp(-Ea3/(R*T_0)); %constante cinétique de la réaction gaz → catalyseur
k(4) = A4*exp(-Ea4/(R*T_0)); %constante cinétique de la réaction catalseur → gaz

sensi0 = num2str(T_0);
sol0=pdepe(0,@Disso_fun_spherique,@Disso_ic_MP,@Disso_bc_MP,xmesh,tspan);
Rdisso0 = (k(1)*(C0 * sol0(:,1,1)).^n(1)+k(2)*(C0 * sol0(:,1,1)).^n(2).*(C0 *
sol0(:,1,3)).^p);
RGZ0 =  k(3)*(sol0(:,1,3)*C0) - k(4)*(sol0(:,1,3)*C0);
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
r0 = num1(1,3); %m taille initiale des particules (m)
T_0 = 39.3+273
Henry =  Henry_293K*exp(-13943/R*(1/293-1/T_0)); %(Pa.mol-1.m-3) constante de henry de NO dans
l'eau

k(1) = Anc*exp(-Eanc/(R*T_0)); %constante cinétique de la réaction non catalysée
k(2) = Ac*exp(-Eac/(R*T_0)); %constante cinétique de la réaction catalysée
k(3) = A3*exp(-Ea3/(R*T_0));
k(4) = A4*exp(-Ea4/(R*T_0));

sensi1 = num2str(T_0);
sol1=pdepe(0,@Disso_fun_spherique,@Disso_ic_MP,@Disso_bc_MP,xmesh,tspan);
Rdisso1 = (k(1)*(C0 * sol1(:,1,1)).^n(1)+k(2)*(C0 * sol1(:,1,1)).^n(2).*(C0 *
sol1(:,1,3)).^p);
RGZ1 =  k(3)*(sol1(:,1,3)*C0) - k(4)*(sol1(:,1,3)*C0);
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

r0 = num2(1,3); %m taille initiale des particules (m)
T_0 = 53.2+273
Henry =  Henry_293K*exp(-13943/R*(1/293-1/T_0)); %(Pa.mol-1.m-3) constante de henry de NO dans
l'eau
```

```
k(1) = Anc*exp(-Eanc/(R*T_0)); %constante cinétique de la réaction non catalysée
k(2) = Ac*exp(-Eac/(R*T_0)); %constante cinétique de la réaction catalysée
k(3) = A3*exp(-Ea3/(R*T_0));
k(4) = 1.7*10^-2%A4*exp(-Ea4/(R*T_0));

sensi2 = num2str(T_0);
sol2=pdepe(0,@Disso_fun_spherique,@Disso_ic_MP,@Disso_bc_MP,xmesh,tspan);
Rdisso2 = (k(1)*(C0 * sol2(:,1,1)).^n(1)+k(2)*(C0 * sol2(:,1,1)).^n(2).*(C0 *
sol2(:,1,3)).^p);
RGZ2 = k(3)*(sol2(:,1,3)*C0) - k(4)*(sol2(:,1,3)*C0);

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

r0 = num3(1,3); %m taille initiale des particules (m)
T_0 = 64.8+273
Henry =  Henry_293K*exp(-13943/R*(1/293-1/T_0)); %(Pa.mol-1.m-3) constante de henry de NO dans
l'eau

k(1) = Anc*exp(-Eanc/(R*T_0)); %constante cinétique de la réaction non catalysée
k(2) = Ac*exp(-Eac/(R*T_0)); %constante cinétique de la réaction catalysée
k(3) = A3*exp(-Ea3/(R*T_0));
k(4) = 3%A4*exp(-Ea4/(R*T_0));

sensi3 = num2str(T_0);
sol3=pdepe(0,@Disso_fun_spherique,@Disso_ic_MP,@Disso_bc_MP,xmesh,tspan);
Rdisso3 = (k(1)*(C0 * sol3(:,1,1)).^n(1)+k(2)*(C0 * sol3(:,1,1)).^n(2).*(C0 *
sol3(:,1,3)).^p);
RGZ3 =  k(3)*(sol3(:,1,3)*C0) - k(4)*(sol3(:,1,3)*C0);

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

r0 = num4(1,3); %m taille initiale des particules (m)
T_0 = 69.4+273
Henry =  Henry_293K*exp(-13943/R*(1/293-1/T_0)); %(Pa.mol-1.m-3) constante de henry de NO dans
l'eau

k(1) = Anc*exp(-Eanc/(R*T_0)); %constante cinétique de la réaction non catalysée
k(2) = Ac*exp(-Eac/(R*T_0)); %constante cinétique de la réaction catalysée
k(3) = A3*exp(-Ea3/(R*T_0));
k(4) = 300%A4*exp(-Ea4/(R*T_0));

sensi4 = num2str(T_0);
sol4=pdepe(0,@Disso_fun_spherique,@Disso_ic_MP,@Disso_bc_MP,xmesh,tspan);
Rdisso4 = (k(1)*(C0 * sol4(:,1,1)).^n(1)+k(2)*(C0 * sol4(:,1,1)).^n(2).*(C0 *
sol4(:,1,3)).^p);
RGZ4 =  k(3)*(sol4(:,1,3)*C0) - k(4)*(sol4(:,1,3)*C0);

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%SAUVEGARDE DES DONNEES ET TRACE DES GRAPHIQUES
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
tcorrec0 = 0;
tcorrec = 0;
tcorrec1 = 600;
tcorrec2 = 250;
tcorrec3 = 720;

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%GRAPHIQUES
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

figure(5)
subplot(321)
plot(tspan, sol0(:,1,1)*C0,'k',tspan, sol1(:,1,1)*C0,'b',tspan,
sol2(:,1,1)*C0,'m',tspan,sol3(:,1,1)*C0,'r',tspan,sol4(:,1,1)*C0,'g');
title('Concentration de l''acide nitrique à la surface du solide')
xlabel('Temps [s]');
xlim([0 tmax])
ylabel('Concentrations [mol/m3]');
%leg = legend(sensi1,sensi2,sensi3 ,'Location','northeast');
leg = legend(sensi0,sensi1,sensi2,sensi3,sensi4,'Location','northeast');
title(leg,param_sensi)

subplot(323)
plot(tspan,sol0(:,1,2)*C0,'k',tspan,sol1(:,1,2)*C0,'b',tspan,sol2(:,1,2)*C0,'m' ,tspan,
sol3(:,1,2)*C0,'r',tspan, sol4(:,1,2)*C0,'g');
title('Concentration du gaz à la surface du solide')
```

```
xlabel('Temps [s]');
ylabel('Concentrations [mol/m3]');
ylim([0 inf]);
xlim([tcorrec tmax])
leg = legend(sensi0,sensi1,sensi2,sensi3,sensi4,'Location','northeast');
title(leg,param_sensi)

subplot(325)
plot(tspan,sol0(:,1,3)*C0,'k',tspan,sol1(:,1,3)*C0,'b',tspan,sol2(:,1,3)*C0,'m',tspan,
sol3(:,1,3)*C0,'r',tspan, sol4(:,1,3)*C0,'g');
title('Concentration du catalyseur à la surface du solide')
xlabel('Temps [s]');
xlim([0 tmax])
ylabel('Concentrations [mol/m3]');
ylim([0 inf]);
leg = legend(sensi0,sensi1,sensi2,sensi3,sensi4,'Location','northeast');
title(leg,param_sensi)

subplot(322)
plot(tspan+tcorrec0,sol0(:,1,7),'k',tspan+tcorrec,sol1(:,1,7),'b',tspan+tcorrec1,sol2(:,1,7),'
m',tspan+tcorrec2, sol3(:,1,7),'r',tspan+tcorrec3,
sol4(:,1,7),'g',num0(:,1),num0(:,3),'kx',num1(:,1),num1(:,3),'bx',num2(:,1),num2(:,3),'mx',num
3(:,1),num3(:,3),'rx',num4(:,1),num4(:,3),'gx')
title('Evolution du rayon de la particule en fonction du temps')
xlabel('Temps [s]');
xlim([0 tmax]);
ylabel('Rayon de la particule [microns]');
ylim([0 inf]);
leg = legend(sensi0,sensi1,sensi2,sensi3,sensi4,'Expérience 303 K','Expérience 312
K','Expérience 326 K ','Expérience 338 K ', 'Expérience 342 K ','Location','northeast');
title(leg,param_sensi)

subplot(324)
plot(tspan,Rdisso0,'k',tspan,Rdisso1,'b', tspan,
Rdisso2,'m',tspan,Rdisso3,'r',tspan,Rdisso4,'g');
title('Evolution de la vitesse de dissolution en fonction du temps')
xlabel('Temps [s]');
xlim([0 tmax])
ylabel ('Vitesse de dissolution [mol/m2/s]');
leg = legend(sensi0,sensi1,sensi2,sensi3,sensi4,'Location','northwest');
title(leg,param_sensi)

subplot(326)
plot(tspan,RGZ0,'k',tspan,RGZ1,'b' ,tspan, RGZ2,'m',tspan,RGZ3,'r',tspan,RGZ4,'g');
title('Evolution de la vitesse gaz catalyseur en fonction du temps')
xlabel('Temps [s]');
xlim([0 tmax])
ylabel ('Vitesse [mol/m3/s]');
leg = legend(sensi0,sensi1,sensi2,sensi3,sensi4,'Location','northwest');
title(leg,param_sensi)

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%FONCTION DISSO_FUN_SPHERIQUE
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

%SYSTEME D EQUATIONS DIFFERENTIELLES
function [c,f,s] = Disso_fun(x,t,u,DuDx)
global k n p Henry C0 tdegas R T_0 Vciel nu nbpart Vbulk kla MB rhoB delta Tp epsilon Ddiff
Scenario

%%%%%%%VARIABLES DES EQUATIONS
% x = distance par rapport à la surface du solide (en sphérique)
% t = temps
% u(1) = H;
% u(2) = G;
% u(3) = Z;
% u(4) = Hbulk
% u(5) = Gbulk
% u(6) = Zbulk
% u(7) = Rayon (on ne veut que la valeur en z=0)
% u(8) = Pression partielle des gaz dans le ciel du réacteur (en delta)
% DuDx(i) = dérivée première par rapport à x de la variable i.

%  diffusivité m2/s
D = Ddiff;

%condition d'arret sur les concentrations
```

```
if u(1) > 1
    u(1) = 1 ;
end

if u(3) < 0
    u(3) = 0 ;
end

if u(2) < 0
    u(2) = 0 ;
end
%condition d'arrêt si le rayon est trop petit
if u(7) <= 10^(-8)
    u(7) = 10^(-8);
    vdissol = 0;
    delta = BoundaryLayer(u(7),t,D);
else
    vdissol = (k(1)*(u(1)*C0)^n(1)+k(2)*(u(1)*C0)^n(2)*(u(3)*C0)^p); %vitesse de dissolution
en mol/m2/s
    delta = BoundaryLayer(u(7),t,D) ;%épaisseur de la couche limite
end

%Vitesse de la réaction G <---> Z en mol/m3

vGZ =  k(3)*(u(2)*C0)^n(3) - k(4)*(u(3)*C0)^n(4);% dans la couche limite
v_bulk_GZ =  k(3)*(u(5)*C0)^n(3) - k(4)*(u(6)*C0)^n(4); % dans le bulk


%temps caractéristiques
t0 = delta*delta/D(1); % temps pour la diffusion dans la couche limite
t1 = Vbulk/(4*pi*delta*D(1)); % temps de "remplissage" du milieu
tdegas = Vbulk/kla;% temps de dégazage de la solution

%% PDEPE système d'équation

c=[1;1;1;1;1;1;1;1];

f=[1/t0;D(2)/D(1)/t0;D(3)/D(1)/t0;0;0;0;0;0].*DuDx;

s= [2/t0/(x+u(7)/delta)*DuDx(1);
    -  nu(4) * vGZ/C0 + D(2)/D(1)*2/t0/(x+u(7)/delta)*DuDx(2);
    nu(5)* vGZ/C0 + D(3)/D(1)*2/t0/(x+u(7)/delta)*DuDx(3);
    - nbpart/t1*(u(7)/delta+1)^2*DuDx(1); %H bulk.
    - nu(4)* v_bulk_GZ/C0 - D(2)/D(1)*nbpart/t1*(u(7)/delta+1)^2*DuDx(2)-1/tdegas*(u(5)-
u(8)*Henry/C0); %Gbulk
    nu(5) * v_bulk_GZ/C0 - D(3)/D(1)*nbpart/t1*(u(7)/delta+1)^2*DuDx(3);%Zbulk
    - vdissol*MB/rhoB;% rayon de la particule m/s
    R*T_0/Vciel/tdegas*(u(5)*C0-u(8)*Henry)]; % PG

end

 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%CONDITIONS INITIALES DISSO_IC_MP
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

function u0=Disso_ic(x)
global r0 Pnox_0 CH_0 CZ_0 Henry C0 Scenario

%Valeurs initiales de H, G, Z, Hbulk, Gbulk et Zbulk%%%%%%%%%%%%%%%%
    u0=[1; 10^-7/C0; 10^-8/C0; 1; 10^-7/C0;10^-8/C0; r0;Pnox_0];


%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
end

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%CONDITIONS AUX LIMITES DISSO_BC_MP
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
function [pl,ql,pr,qr]=Disso_bc_MP(xl,ul,xr,ur,t)
global k n C0 nu p Ddiff Scenario


if ul(1) > 1
    ul(1) = 1 ;
end
```

```
if ul(3) < 0
    ul(3) = 0 ;
end

if ul(2) < 0
    ul(2) = 0 ;
end

%conditions d'arret lorsque le rayon est trop petit
if ul(7) <= 10^(-8)
    ul(7) = 10^(-8);
    vdissol = 0;
    delta = BoundaryLayer(ul(7),t,Ddiff(1));
else
    vdissol = (k(1)*(ul(1)*C0)^n(1)+k(2)*(ul(1)*C0)^n(2)*(ul(3)*C0)^p);%mol/m2/s vitesse de
dissolution
    D = Ddiff; %m2/s diffusivité
    delta = BoundaryLayer(ul(7),t,Ddiff(1)); %taille de la couche limite
end

%%%%%%%%%%%%%%%CONDITIONS AUX LIMITES%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%Limites en R=0;
if Scenario == 2 % La dissolution produit du catalyseur
    pl=[-vdissol*nu(1)/delta/C0;0;vdissol*nu(3)/delta/C0;0;0;0;0;0];

elseif Scenario == 1 % La dissolution produit les gaz
    pl=[-vdissol*nu(1)/delta/C0;vdissol*nu(2)/delta/C0;0;0;0;0;0;0];
end
ql=[1;1;1;1;1;1;1;1];

%Limites en R=1;
pr=[ur(1)-ur(4) ; ur(2)-ur(5); ur(3)-ur(6); 0; 0; 0; 0;0];
qr=[0; 0; 0; 1; 1; 1; 1;1];

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
end

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%FONCTION TAILLE DE LA COUCHE LIMITE
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% TAILLE DE LA COUCHE LIMITE
function [ delta ] = BoundaryLayer(rp,t,D)

global Vis vfluide Correlation r0
% rp est le rayon de la particle en m
% vfluide la vitesse du fluide en m/s

Re = 2*rp*vfluide/Vis;% nombre de Reynols
Sc =  Vis/D(1) ;  % nombre de Schmidt

if Correlation  == 0 % S'il n'y a pas d'écoulement autour de la particule, la couche limite
est infinie,
    %on la prend grande par rapport à la taille de la particule.
    delta =2 rp+sqrt(D(1)*t);% Taille de la couche limite en m

elseif Correlation  == 1; % Corrélation pour une sphère seule dans un écoulement rampant.
    Sherw = (4+1.21*Re^(2/3)*Sc^(2/3))^(1/2); % nombre de Sherwood(Perry's)
    delta  = 2*rp/Sherw; % m taille de la couche limite

elseif Correlation  == 2; % sphère seule dans un écoulement lent.
    Sherw = 2+0.6*Re^(1/2)*Sc^(1/3); % nombre de Sherwood (Perry's)
    delta  = 2*rp/Sherw; % m taille de la couche limite

end

end
```

IV.3. Nombres adimensionnels pendant la dissolution

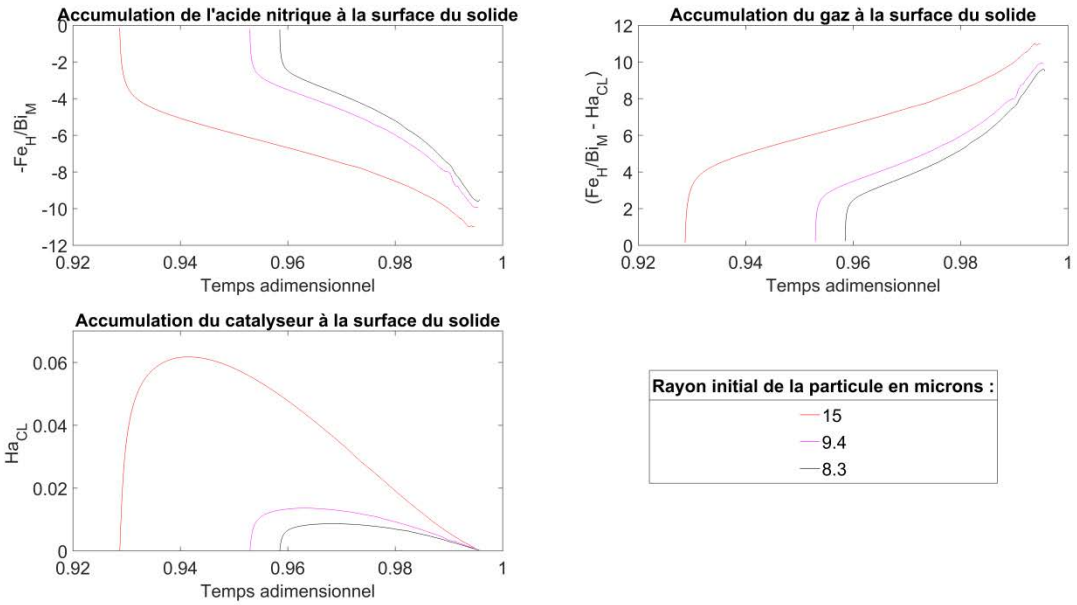


Figure IV.5 : Évolution des nombres adimensionnels définissant l'accumulation des espèces au cours de la dissolution en fonction du temps adimensionnel.

IV.4. Constantes de la réaction gaz catalyseur pour le scénario HGZ

Température (°C)	k_3	k_{-3}	$\frac{k_3}{k_{-3}}$
30,3	0,14	$5{,}0\cdot10^{-8}$	$2{,}9\cdot10^{6}$
39,3	0,26	$5{,}0\cdot10^{-6}$	$5{,}1\cdot10^{4}$
53,2	0,59	$1{,}2\cdot10^{-2}$	$4{,}8\cdot10^{1}$
64,8	1,1	1,1	1
69,4	1,4	$3{,}0\cdot10^{2}$	$4{,}7\cdot10^{-3}$

Tableau IV.1 : Constantes cinétiques optimisées pour le scénario HGZ

V Annexe du chapitre 5

V.1. Géométrie du réacteur de dissolution macroscopique

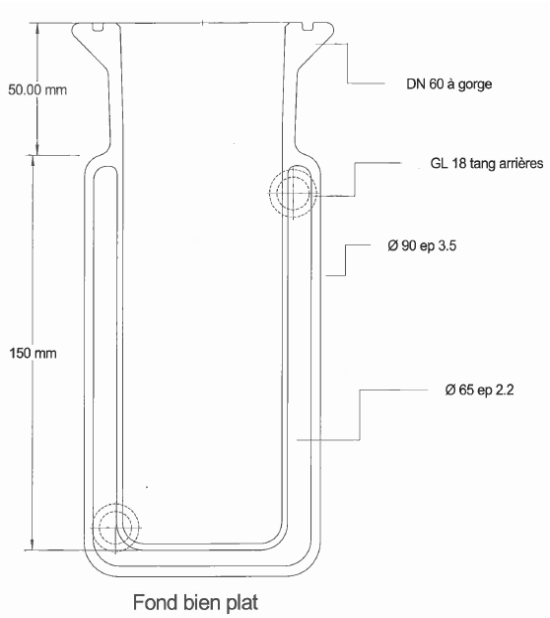


Figure V.1 : Réacteur de dissolution. Volume utile : 250 ml. [MED−12−01]

V.2. Spectres d'absorption pour le suivi de la dissolution

Les suivis de concentration présentent quelques aberrations, avec notamment la présence de pics n'ayant pas de réalité physique en fin de dissolution. Un exemple de suivi de la dissolution expérimental présentant ce type d'aberration est illustré à la Figure V.2.

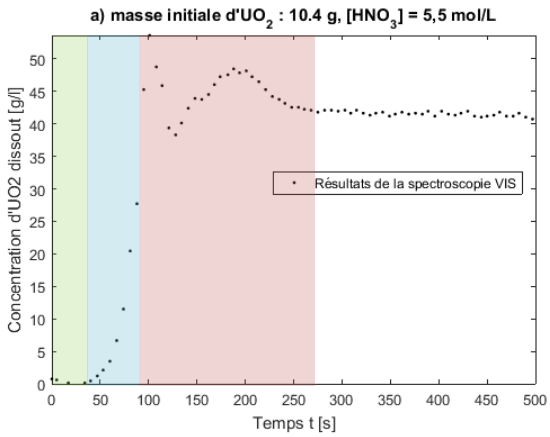


Figure V.2 : Suivi de quantité de dioxyde d'uranium dissous au cours de la dissolution par spectroscopie visible.

Cette figure peut être découpée en trois périodes distinctes, représentées sur le graphe par trois couleurs différentes.

V.2.1. Première période, induction

Cette période est représentée en vert Figure V.3. Les spectres d'absorption correspondant sont présentés Figure V.5. La légende présente les différents temps, en secondes, auxquels les spectres ont été enregistrés. Lors de la première période, la concentration en nitrate d'uranyle dans la solution est sous la limite mesurable par le spectromètre, l'absorption est donc sensée être nulle pour toute les longueurs d'onde. Sur la figure, la ligne de base varie légèrement en fonction du temps, cela peut être dû à des variations de luminosité ou à une erreur de mesure lié au spectromètre Ocean Optics.

Pour pallier à cela, l'absorption de la lumière est mesurée en comparant la longueur d'onde à 420 nm, un des pics d'absorption pour le spectre du nitrate d'uranyle, et celle à 550 nm, qui est au niveau de la ligne de base du spectre.

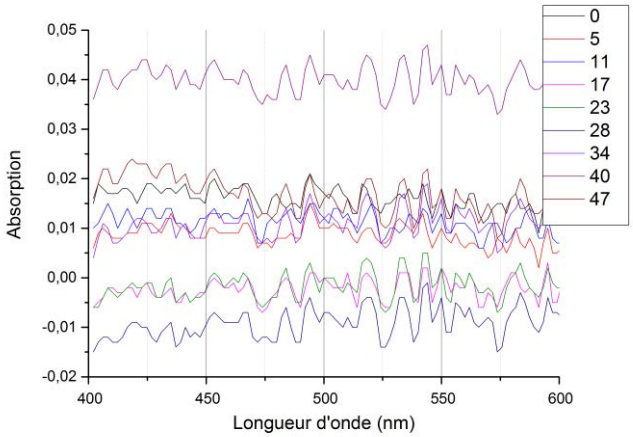


Figure V.3 : Spectres d'absorption obtenus en début de dissolution

V.2.2. Deuxième et troisième, accélération de la vitesse de dissolution

La vitesse de dissolution accélère lors de la deuxième période, le pic d'absorption lié à l'augmentation de la concentration en nitrate d'uranyle apparait alors, il augmente avec l'augmentation de la concentration en nitrate d'uranyle. L'absorption des espèces sur la ligne de base est constante entre 500 et 550 nm, avant 95 s, c'est-à-dire sur la deuxième période. Cependant, au-delà de 95s, l'absorption entre 500 et 525 nm augmente, ce qui correspond également à une grosse augmentation d'absorption à 420 nm et à un des premiers pics aberrant observé pour le suivi de dissolution de la Figure V.2.

Pourtant, les spectres mesurés en fin de dissolution et présentés Figure V.5 montrent que les absorptions sur la ligne de base entre 500 et 550 nm sont à nouveau constantes lorsque la dissolution est terminée, c'est-à-dire au-delà de 268 secondes.

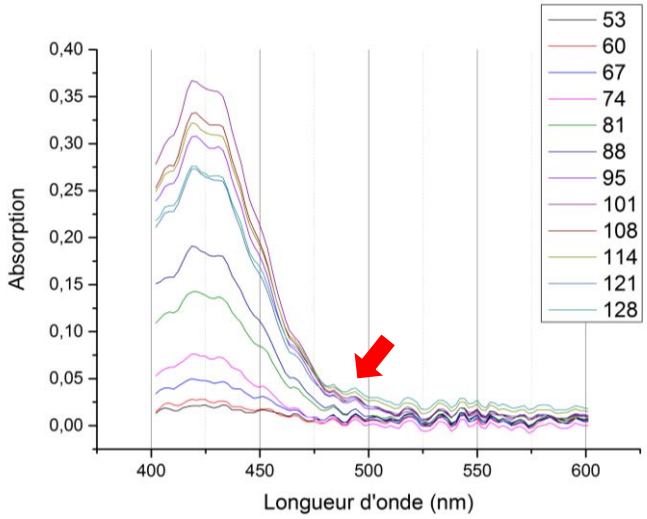


Figure V.4 : Spectres d'absorption mesurés sur la deuxième période au cours de laquelle la dissolution accélère.

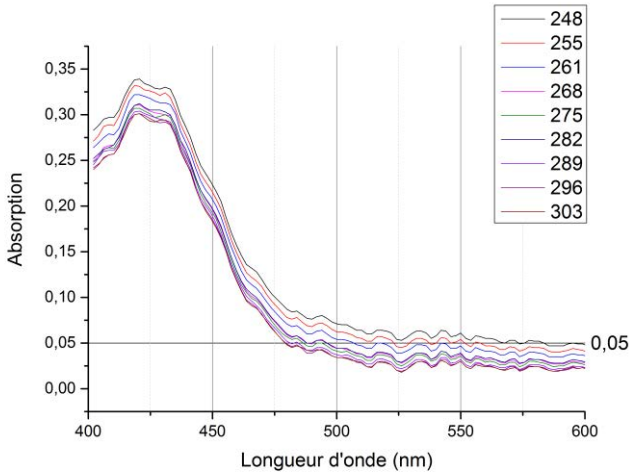


Figure V.5 : Spectres d'absorption mesurés en fin de dissolution.

V.2.3. Explication du phénomène

Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ces observations.

La première est que les gaz de dissolution passent dans le circuit optique, le dioxyde d'azote est de couleur rousse, ce qui pourrait expliquer l'augmentation de l'absorption autour de 500 nm. Pour une concentration en acide nitrique de 5,5 mol·l^{-1} la production de NO_2 est plus favorisée qu'à 2,1 mol·l^{-1}, ce qui pourrait expliquer pourquoi les pics ne sont pas observés à plus faible acidité.

La deuxième considère que les particules les plus fines passent dans le circuit réservé au spectromètre, et les particules sont bien visibles expérimentalement dans le circuit optique.

L'absorbance est définie par le logarithme de la différence d'intensité lumineuse. Elle dépend de deux phénomènes, l'absorption α et la diffusion τ tels que présentés à l'équation V.11. La longueur du trajet optique x est pour ces expériences de 1cm.

$$A = log\ \frac{I_0}{I} = x\alpha + x\tau \qquad \text{V.1}$$

Le coefficient de diffusion s'exprime à partir de la concentration en particules par la section efficace, qui est une mesure de la proportion de lumière diffusée par particule. La loi de Rayleight (équation V.3) permet de relier la section efficace, la taille des particules et la longueur d'onde incidente [RAY−18−01].

$$\tau = N\sigma \qquad \text{V.2}$$

$$\sigma = \frac{2\pi^5}{3}\frac{d^6}{\lambda^4}\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)^2 \qquad \text{V.3}$$

Cette loi met en évidence le fait que la diffusion pour une taille de particule fixée, la diffusion de la lumière est plus importante pour les petites longueurs d'onde que pour grandes. La présence de particules dans la cellule optique pourrait donc donner une absorption artificiellement plus importante pour les longueurs d'onde autour de 420 nm que pour celles autour de 550 nm.

Pour cette hypothèse, le fait que les pics n'apparaissent plus pour les expériences réalisées à une acidité de 2 mol·l^{-1} s'explique également par le fait que le fritté, permettant de filtrer les particules, a également été changé avant de passer aux expériences à plus faibles concentrations en acide.

V.3. Paramètres des transferts de matière

Les coefficients d'échanges aux interfaces solide-liquide et liquide-gaz dépendent de la géométrie et de l'hydrodynamique du réacteur, ils doivent donc être recalculés pour le réacteur macroscopique.

V.3.1. Interface solide - liquide

Pour la déterminer l'épaisseur de la couche limite, les relations sont les mêmes que celles présentées au chapitre 4.

1. Lorsque le réacteur n'est pas agité, la diffusion prédomine et c'est l'équation IV.4 qui est utilisée [GRE−98−02].

$$\delta = r_p + \sqrt{D_i t} \qquad \text{V.4}$$

2. Par contre, lorsque le réacteur est sous agitation, c'est l'équation IV.6 qui permet les calculs de transfert [GRE−98−02]. Elle permet en effet de prendre en compte les effets de la convection comme lorsque la vitesse du fluide est importante comme c'est le cas pour le réacteur macroscopique. Cette corrélation est valable pour un nombre de Reynolds compris entre 2 et 2000.

$$Sh = \frac{2\,r_p}{\delta} = 2 + 0{,}95 Re^{\frac{1}{2}}\, Sc^{\frac{1}{3}} \qquad \text{V.5}$$

Pour un réacteur considéré comme parfaitement agité, le nombre de Reynolds est exprimé en fonction de la taille de l'agitateur d_{agit} et de sa vitesse de rotation N_T en tour par seconde à l'équation V.6 [MCC−85−01]. Pour la géométrie de notre réacteur, le nombre de puissance du mobile N_p vaut 0,35 et le nombre de débit du mobile N_Q vaut 0,45 [MED−12−01]. g est la constante gravitationnelle.

$$v_{fluide} = N_p (N_T)^{\,2} \frac{d_{agit}{}^{\,2}}{N_Q g} \qquad \text{V.6}$$

$$Re = \frac{2 r_p v_{fluide} \rho}{\mu}$$

3. Pour de plus grandes plages de vitesses, et pour des nombres de Reynolds compris entre 2000 et 17000, la diffusion moléculaire est considérée comme négligeable par rapport à la convection et c'est la corrélation V.7 qui est utilisée [GRE−98−02].

$$Sh = \frac{2\,r_p}{\delta} = 0{,}347\, Re^{0{,}62}\, Sc^{\frac{1}{3}} \qquad \text{V.7}$$

Interface liquide - gaz

Il n'y a pas de bullage sur le solide observé lors de la dissolution pour le réacteur macroscopique. En effet la granulométrie très fine de la poudre ne permet pas s'accumuler suffisamment les gaz à sa surface pour mener à la production de bulles. Ce ne serait certainement pas le cas avec de plus grosses particules. De la même manière que précédemment le transfert de matière se fait donc par le ciel de réacteur. La section du réacteur et l'agitation de la solution font que les échanges pour le réacteur macroscopique sont beaucoup plus importants que pour la cellule de dissolution.

Le coefficient de transfert de matière $k_l a$ à l'interface gaz – liquide pour ce réacteur dépend de la vitesse d'agitation. En l'absence d'agitation, pour un film stagnant, la corrélation est la suivante [GRE−98−02] :

$$k_L = \frac{D_G}{d_{ciel}} 8/\pi \qquad \text{V.8}$$

Lorsque l'agitation est plus importante, pour un nombre de Reynolds inférieur à $3 \cdot 10^5$ et un nombre de Schmidt supérieur à 0,6, la corrélation permettant de décrire le coefficient de transfert k_l est celle de l'équation III.31 [GRE−98−02].

$$k_L = \frac{D_G}{d_{ciel}} 0{,}646 Re^{0.5} Sc^{1/3} \qquad \text{V.9}$$

Les coefficients de transfert $k_L a$ pour différentes vitesses d'agitation et pour le réacteur macroscopique sont reportés dans le Tableau V.1.

Vitesses d'agitation (tour·min^{-1})	Nombre de Reynolds Re	Coefficient de transfert $k_L a$ (s^{-1})
0	< 1	2,1·10^{-6}
300	4 500	3,5·10^{-4}
400	6 000	4,1·10^{-4}
600	9 000	5,0·10^{-4}
800	12 000	5,8·10^{-4}

Tableau V.1 : Coefficients de transfert $k_l a$ pour différentes vitesses d'agitation du réacteur macroscopique.

V.4. Calculs pour les bilans thermiques

V.4.1. Capacité calorifique du mélange

La génération de chaleur va dépendre de l'enthalpie de la réaction. Les valeurs de l'enthalpie standard sont présentées dans le chapitre 1. Pour calculer l'enthalpie à la température de travail, la capacité calorifique du mélange $C_{p,mel}$ doit être définie.

Celle-ci a été mesurée expérimentalement et Borda l'exprime selon la relation V.10 dans ces travaux. La capacité calorifique est donnée en J·kg^{-1}·°C^{-1}. Elle dépend de la concentration en acide $[H]$ en mol·l^{-1}, de celle du dioxyde d'uranium $[U]$ en g·l^{-1} et de la température T en °C.

$$C_{p,mel} = (1 - 0{,}03 + 3599[H])(1 - 9 \cdot 10^{-4} + [U])(1 + 7{,}26 \cdot 10^{-4}\, T)/4{,}18 \qquad \text{V.10}$$

V.4.2. Enthalpie de la réaction

L'expression V.11 peut alors être intégrée pour obtenir l'enthalpie de la réaction à la température du réacteur. L'enthalpie dans les conditions standards a déjà été mentionnée dans le chapitre 1 et vaut 132 kJ·mol^{-1}.

$$d\,(\Delta_r H \quad (T)) = C_{p,mel}\,(T)\,dT \qquad \text{V.11}$$

$$\Delta_r H \quad (T) = \Delta_r H^0 + (1 - 0{,}03 + 3599[H])(1 - 9 \cdot 10^{-4} + [U])(T - T_{298} + \frac{7{,}26 \cdot 10^{-4}}{2}\,(T^2 - T_{298}^2)/4{,}18 \qquad \text{V.12}$$

V.4.3. Coefficient de transfert à la paroi k_E [MED−12−01]

Le coefficient d'échange à la paroi h_λ a été déterminé dans le cadre des travaux de Medal [MED−12−01]avec le même réacteur que celui utilisé dans cette étude.

Les parois du réacteur sont schématisées sur la figure ci-dessous :

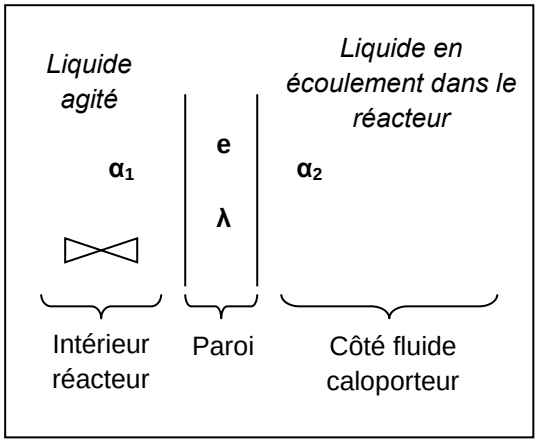


Figure V.6 : Schématisation des parois du réacteur [MED−12−01]

Équation du coefficient de transfert thermique global (k_E) :

$$\frac{1}{k_E} = \frac{1}{\alpha_1} + \frac{e}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2}$$

Avec :

e = 2,2.10^{-3} m : épaisseur de la paroi ;

λ = 0,81 W.m^{-1}.K^{-1} : conductivité thermique du matériau (du verre) ;

α_1 : coefficient de transfert thermique de film interne ;

α_2 : coefficient de transfert thermique de film externe.

La littérature [BEN−01−01] fournie des valeurs pour α_1 et α_2 :

- $1/\alpha_1$ entre $1/2300$ et $1/4700$: W^{-1}.m².K ;
- $1/\alpha_2$ entre $1/4700$ et $1/7000$: W^{-1}.m².K ;

Soit

$k_{E\min} = 297$ W.m^{-2}.K^{-1} = 297 J.m^{-2}.K^{-1}.s^{-1} ;

$k_{E\max} = 326$ W.m^{-2}.K^{-1} = 326 J.m^{-2}.K^{-1}.s^{-1}.

Pour le réacteur macroscopique, le coefficient de transfert de chaleur à la paroi vaut donc entre 296 J·m^{-2}·K^{-1}·s^{-1} et 326 J·m^{-2}·K^{-1}·s^{-1}.

V.5. Liste des figures des annexes

Figure I.1 : Potentiel standard de couples redox faisant intervenir l'acide nitrique [CAM−97−01].....228
Figure II.1 : Logigramme simplifié du programme de traitement des images 233
Figure II.2 : Diagramme de diffraction de l'échantillon UO2 sec. Réalisé par le laboratoire de mesure et d'analyse chimique du CEA Marcoule. 248
Figure II.3 : Diagramme de diffraction de l'échantillon UO_2 ayant séjourné dans l'eau. Réalisé par le laboratoire de mesure et d'analyse chimique du CEA Marcoule. 249
Figure II.4 : A) Isotherme de sorption de l'azote sur la poudre d'UO_2 B) Mesure de la surface à partir de la théorie BET. Réalisé par Marie Sorin (Laboratoire d'Étude de la Dissolution). 250
Figure II.5 : Plan du bouchon de la cellule de dissolution réalisé par l'atelier mécanique 251
Figure II.6 : Suivi de la dissolution en mesurant les concentrations d'UO_2 dissous par ICP – AES. ...252
Figure III.1 : Diagramme d'Arrhenius pour la constante cinétique $k_{-III.5}$.....256
Figure IV.1 : Variations de la constante de la réaction non catalysée knc à 30,3°C 257
Figure IV.2 : Variation de la constante de la réaction catalysée kc à 53,2°C 257
Figure IV.3 : Variation de l'ordre de la réaction catalysée p par rapport au catalyseur à 53,2°C 258
Figure IV.4 : Variation de l'ordre de la réaction catalysée $n2$ par rapport à l'acide nitrique à 53,2°C .258
Figure IV.5 : Évolution des nombres adimensionnels définissant l'accumulation des espèces au cours de la dissolution en fonction du temps adimensionnel. 265
Figure V.1 : Réacteur de dissolution. Volume utile : 250 ml. [MED−12−01] 266
Figure V.2 : Suivi de quantité de dioxyde d'uranium dissous au cours de la dissolution par spectroscopie visible. 267
Figure V.3 : Spectres d'absorption obtenus en début de dissolution 267
Figure V.4 : Spectres d'absorption mesurés sur la deuxième période au cours de laquelle la dissolution accélère. 268
Figure V.5 : Spectres d'absorption mesurés en fin de dissolution. 268
Figure V.6 : Schématisation des parois du réacteur [MED−12−01] 272

V.6. Liste des tableaux en annexe

Tableau I.1 : Espèces considérées en milieu nitrique *226*
Tableau I.2 : Constante de Henry à 25°C [SIC−11−01] *228*
Tableau I.3 : Potentiel standard de couples redox associés au milieu nitrique [CAM−97−01] *228*
Tableau II.1 : Vitesses mesurées pour la mesure de l'énergie d'activation de la réaction non catalysée. *253*
Tableau II.2 : Vitesses mesurées pour la mesure de l'énergie d'activation de la réaction catalysée. X *= 0,98* *253*
Tableau II.3 : Vitesses mesurées pour la mesure de l'énergie d'activation de la réaction catalysée. X *= 0,98 et* $C0$ *= 5,3 mol·l⁻¹* *253*
Tableau II.4 : Vitesses mesurées pour la mesure de l'ordre par rapport à l'acide nitrique pour la réaction catalysée. X *= 0,96 et* $T0$ *= 50 °C.* *254*
Tableau III.1 : Solubilités de NO et NO_2 *pour une pression partielle de 1 bar [GRE – 98 -02]* *255*
Tableau IV.1 : Constantes cinétiques optimisées pour le scénario HGZ *265*
Tableau V.1 : Coefficients de transfert kla *pour différentes vitesses d'agitation du réacteur macroscopique.* *271*

V.7. Références bibliographiques des annexes

[BEN−01−01] W. BENENSON, J. HARRIS, H. STOCKER & H. LUTZ, *Handbook of physics*, Edition Springer, 2001.

[CAM−97−01] B. CAMES, « Comportement redox des espèces – l'acide nitrique et produits de réduction de l'acide nitrique », *Étude de l'oxydation électrochimique directe et indirecte de l'hydrazine en milieu acide nitrique sur platine*, Rapport CEA – R-5779, 1997.

[GRE−98−02] D.W. GREEN, J.O. MALONEY & R.H. PERRY, «Mass transfer. Mass transfer correlations for flow past submerged object», *Perry's chemical engineers' handbook*. McGraw-Hill 1998, chap. 5 p. 65.

[MAR−14−01] P. MARC, *Étude de réactions hétérogènes autocatalytiques. Application à la dissolution du dioxyde d'uranium*. Thèse de l'université de Lorraine, 17 décembre 2014.

[MCC−85−01] W. L. MCCABE, J.C. SMITH, P. HARRIOTT, « Agitation and mixing of liquids », *Unit operations of chemical engineering, fourth edition*. McGraw Hill international edition, Boston, 1985, p.229.

[MED−12−01] A. MEDAL & G. BORDA, *communication personnelle*.

[PAR−88−01] J. Y. PARK & Y. N. LEE, « Solubility and decomposition kinetics of nitrous acid in aqueous solution », *The journal of physical chemistry,* vol.92, n°22 1988.

[PIL−92−01] S. PILLON, « Influence des caractéristiques physico-chimiques du combustible sur son aptitude à la dissolution. Cas du combustible présentant une homogénéité élevée », *Document technique DEN*, Réf. NT LCN nº13 SP/HG, mars 1992.

[RAY−18−01] LORD RAYLEIGH, « XLII. On the scattering of light by a cloud of similar small particles of any shape and oriented at random ».” *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science,* vol.25, n°209,373-381 p.539-540, 1918.

[SIC−11−01] D. SICSIC, Modélisation thermodynamique et cinétique de la réduction de l'acide nitrique concentré. Thèse de l'université Pierre et Marie Curie (Paris 6), 2011, p. 40 - 54.

Résumé

Le traitement des combustibles usés consiste à extraire séparément l'uranium et le plutonium des autres radioéléments selon le procédé PUREX. La première étape clef de ce procédé est la dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique. Les caractères triphasique et autocatalytique de la réaction de dissolution engendrent de nombreux phénomènes. Une bonne compréhension de ces phénomènes, autant à l'échelle microscopique que macroscopique, est nécessaire pour pouvoir proposer un modèle de la vitesse de disparition du solide au sein des dissolveurs.

Les paramètres cinétiques de la réaction de dissolution ont été déterminés, en intégrant son aspect autocatalytique. L'étude cinétique a été réalisée par microscopie optique. Cette technique d'analyse permet une approche uni-particulaire, limitant ainsi l'accumulation de l'espèce autocatalytique à l'interface solide – liquide.

De plus, la dissolution du dioxyde d'uranium produit des oxydes d'azote. Une réaction volumique entre ces gaz et le catalyseur a été mise en évidence. Les cinétiques de cette réaction ont été estimées à partir des résultats expérimentaux. L'importance de la prise en compte des échanges à l'interface gaz – liquide pour définir la concentration de catalyseur en solution a été démontrée.

Un modèle a été réalisé sur Matlab pour permettre de discriminer l'influence de ces différents phénomènes physico – chimiques. Ce modèle permet de décrire les mesures expérimentales, aussi bien à l'échelle microscopique que macroscopique. Plusieurs nombres adimensionnels ont également été mis en évidence afin de pondérer chacun de ces phénomènes, en fonction de la géométrie et de l'hydrodynamique du dissolveur.

Ce modèle a permis d'identifier quelques pistes d'optimisation de procédés dans le cas de réactions autocatalytiques. Les échanges aux interfaces solide - liquide et liquide - gaz peuvent notamment être utilisés comme leviers pour maitriser la vitesse de disparition du solide.

Mots clef : autocatalyse, cinétique chimique, réaction hétérogène, approche multi – échelle, couplage transport – réaction, dimensionnement de procédé, dissolution, dioxyde d'uranium.

Abstract

Recycling of nuclear fuel is based on liquid – liquid extraction. The dissolution of uranium dioxide in nitric medium is hence a key step at the head - end of the entire process. This particular dissolution is triphasic and autocatalytic, which means that numerous phenomena must be taken into account. A complete understanding of these phenomena, at macroscopic and microscopic scale, is necessary in order to model the solid disappearance rate in dissolvers.

The kinetical parameters of the reaction were determined for both the catalyzed and non-catalyzed reactions. The kinetic study was realized thanks to a single particle approach. The reaction rates were measured by optical microscopy. This analytical technic enables to limit the catalyst accumulation at the solid - liquid interface.

Moreover, nitrous oxides are products of the uranium dioxide dissolution. Evidence of a volumic reaction between these gases and the catalyst were found, and the kinetics of this reaction was estimated from the experimental results. Gas – liquid exchanges were shown to have an important impact on the catalyst concentration in the reactor.

A model was realized thanks to the software Matlab to simulate these different phenomena. It was shown to be in good agreement with experimental results, at the microscopic and macroscopic scale. Dimensionless numbers were highlighted to describe the impact of each phenomenon on the solid disappearance, including the influence of the geometry and hydrodynamics of the reactor.

Finally, ways of process optimization for autocatalytic reactions were determined thanks to the model. For instance, gas – liquid and solid – liquid exchanges were shown to be an interesting lever to fix the catalyst concentration in the reactor and at the solid surface.

Key words: autocatalysis, chemical kinetics, heterogeneous reactions, multi-scalar approach, transport – reaction coupling, reactor sizing, dissolution, uranium dioxide.