



HAL
open science

Modélisation et simulation numérique de l'élaboration du verre dans les procédés de vitrification des déchets nucléaires de haute activité

Kolani Paraiso

► **To cite this version:**

Kolani Paraiso. Modélisation et simulation numérique de l'élaboration du verre dans les procédés de vitrification des déchets nucléaires de haute activité. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Sorbonne Université, 2021. Français. NNT : 2021SORUS401 . tel-03643124

HAL Id: tel-03643124

<https://theses.hal.science/tel-03643124v1>

Submitted on 15 Apr 2022

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.

SORBONNE UNIVERSITÉ

ED 397 - Physique et Chimie des Matériaux

Laboratoire de Développement des Procédés de Vitrification
(LDPV- CEA MARCOULE)

**Modélisation et simulation numérique de
l'élaboration du verre dans les procédés de
vitrification des déchets nucléaires de haute activité**

Par Kolani PARAISSO

Thèse de doctorat en physique et chimie des matériaux

Dirigée par Ekaterina Burov

Soutenance prévue le 28 Septembre 2021

Jury

Annie FOURNIER-GAGNOUD, Directrice de recherche (Rapporteur)

Pierre BENIGNI, Ingénieur de recherche HDR (Rapporteur)

Laurent CORMIER, Directeur de recherche (Examineur)

Taras GERYA, Professeur (Examineur)

Ekaterina BUROV, Ingénieure de recherche HDR (Directrice de thèse)

Emilien SAUVAGE, Ingénieur de recherche (Encadrant CEA)

Isabelle HABLLOT, Sophie SCHULLER (Invitées)

Remerciements

Ce manuscrit de thèse est le fruit de trois années de recherche passées au sein du Laboratoire de Développement des Procédés de Vitrification (LDPV) du CEA Marcoule. Les résultats qui y sont présentés ont été obtenus grâce à l'aide, au soutien et à la confiance de personnes que je tiens à remercier au travers de ces quelques lignes.

Je souhaite tout d'abord remercier le CEA et les partenaires industriels (Orano et EDF) pour le soutien financier.

Je tiens ensuite à exprimer toute ma gratitude à mon encadrant Émilien SAUVAGE qui durant ces trois années a toujours été présent. Sa qualité humaine, ses conseils et son pragmatisme ont permis de mener à bien ce travail. Merci à ma directrice de thèse Ékatérina BUROV d'avoir suivi avec attention ces travaux et apporté son regard critique. Je remercie également Sophie SCHULLER qui a su partager ses connaissances sur des thématiques dont la compréhension était fondamentale pour la mise en œuvre de ces travaux. Un grand merci à tout le personnel du LDPV avec une mention spéciale à Patrice BRUN et Virginie BENAVENT.

Cette étude s'est également construite sur la base de nombreuses collaborations internes et externes. C'est au minimum un juste retour que de mentionner les principaux acteurs et de leur adresser mes sincères remerciements. Merci donc à Isabelle GIBOIRE, Sylvain MURE, Muriel NEYRET, Élise REGNIER, Adel MESBAH, Joseph LAUTRU, Renaud PODOR, François MEAR, Olivier GEOFFROY.

Merci à tous les relecteurs du manuscrit qui de par leur lecture attentive et constructive ont contribué à son amélioration. Mes sincères remerciements à tous les membres du jury qui m'ont fait l'honneur de juger ce travail.

Il me serait difficile de citer en ces quelques paragraphes, toutes les personnes qui, de près ou de loin, m'ont apporté leur soutien. Je leur en suis sincèrement reconnaissant. Les dernières lignes sont réservées à Dadoh, Henry, Françoise, André, Claire, Sylvie, Jean, Fabien, Arnaud, Maxime, Jacques et à bien d'autres dont j'oublie injustement de mentionner le prénom. À vous tous, MERCI.

Table des matières

Remerciements	i
Acronymes & Notations	vii
Introduction générale	1
1 Contexte et état de l'art	3
1.1 Les déchets nucléaires de haute activité : Généralités	4
1.1.1 Composition des déchets	4
1.1.2 Matrice vitreuse et principe du confinement	5
1.1.3 Le procédé continu de calcination - vitrification	7
1.2 La vitrification en creuset froid	9
1.2.1 Conception et principe de fonctionnement	9
1.2.2 Élaboration du verre	10
1.2.3 Déroulement	10
1.3 Développement des outils de simulation de l'élaboration du verre en creuset froid	13
1.3.1 Historique des actions menées à ce jour	13
1.3.2 Objectifs de cette étude	15
1.4 Intégration des aspects chimiques dans les outils CFD de l'élaboration des verres : État de l'art	15
1.4.1 Notions de base	15
1.4.2 Travaux réalisés dans le cadre des verres UOx	17
1.4.3 Approches développées par les équipes de PNNL	18
1.4.4 Autres approches	21
1.4.5 Bilan de l'étude bibliographique et méthodologie adoptée	21
2 Étude de la phénoménologie de l'élaboration des verres UOx	25
2.1 Choix du système réactionnel	26
2.2 Évolution thermique et massique des précurseurs	28

2.2.1	Dispositif expérimental	29
2.2.2	Méthode «run rerun»	29
2.2.3	Résultats	31
2.3	Essais d'identification des réactions chimiques	33
2.3.1	Analyses des gaz émis	33
2.3.2	Évolution microstructurale	35
2.3.3	Nature des phases en présence le long du mécanisme réactionnel	41
2.3.4	Bilan des observations	46
2.4	Étude de l'influence de la granulométrie	46
2.5	Conclusion	49
3	Caractérisation et modélisation du mécanisme réactionnel d'un point de vue cinétique et enthalpique	51
3.1	Caractérisation cinétique et enthalpique du mécanisme réactionnel	52
3.1.1	Dispositif expérimental et méthodologie	52
3.1.2	Résultats	53
3.1.3	Construction de la cinétique chimique en vue de la modélisation	55
3.2	Modélisation mathématique	56
3.2.1	Hypothèses et formulation du modèle	56
3.2.2	Identification des paramètres cinétiques apparents	60
3.3	Conclusion	70
4	Modélisation de l'élaboration du verre et approche d'implémentation du modèle chimique	73
4.1	Phénomènes physiques mis en jeu dans le procédé de vitrification	74
4.1.1	Propriétés physiques du verre	74
4.1.2	Phénomènes électromagnétiques	77
4.1.3	Phénomènes thermo-hydrodynamiques	78
4.1.4	Les particules en suspension	78
4.1.5	En résumé	79
4.2	Le modèle magnéto-thermo-hydraulique MTH	79
4.3	Implémentation du modèle chimique dans le modélisation MTH	83
4.3.1	Notion de zones réactionnelles et approche de modélisation	83
4.3.2	Résolution des équations chimiques	84
4.3.3	Propriétés physiques du verre en cours de réaction	88
4.4	Conclusion	90

5 Validation de la démarche d'implémentation du modèle chimique dans les outils CFD de l'élaboration du verre	93
5.1 Description des essais d'élaboration	94
5.1.1 Présentation du dispositif utilisé	94
5.1.2 Conditions opératoires et procédure	96
5.1.3 Résultats	98
5.1.4 Bilan	102
5.2 Simulation numérique	102
5.2.1 Géométrie et stratégie adoptée pour la simulation complète	102
5.2.2 Phénomènes modélisés	104
5.2.3 Formulation des conditions aux limites	105
5.2.4 Résolution de l'état pseudo-stationnaire (Avant ajout des précurseurs)	107
5.2.5 Modélisation et résolution de l'ajout des précurseurs	111
5.3 Conclusion	118
6 Application à l'élaboration en creuset froid	119
6.1 Description du déroulement de l'élaboration du verre	120
6.2 Résolution couplée des aspects chimiques et magnéto-thermo-hydrauliques	121
6.2.1 Configuration étudiée	121
6.2.2 Paramètres numériques et stratégie de calcul	122
6.2.3 Conditions aux limites	123
6.2.4 Résultats de l'état stationnaire sans alimentation	125
6.2.5 État stationnaire en régime permanent d'alimentation	126
6.2.6 Effet du niveau de verre et des paramètres procédé	129
6.2.7 Bilan	134
6.3 Estimation des temps d'homogénéisation et de séjour de la matière dans le four	135
6.4 Conclusion	137
Conclusion générale	139
Bibliographie	142
Table des figures	157
Liste des tableaux	159

Acronymes & Notations

Acronymes utilisés dans ce manuscrit

ATD	Analyse Thermique Différentielle
ATG	Analyse ThermoGravimétrique
CEA	Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
CFD	Computational Fluid Dynamics
DRX	Diffraction des Rayons X
DSC	Differential Scanning Calorimetry
HSM	Hot Stage Microscopy
MAC	Mise en Attente du Calcinateur
MEB	Microscopie Électronique à Balayage
MUSCL	Monotone Upstream-Centered Schemes for Conservation Laws
SM	Spectrométrie de Masse

Notations

Lettres latines

\vec{A}	Potentiel vecteur magnétique	$T.m$
A_i	Facteur pré-exponentiel de la réaction i	s^{-1}
\vec{B}	Vecteur induction magnétique	T
C_p	Capacité thermique à pression constante	$J/kg/K$
d	Diamètre de l'agitateur	m
D	Diamètre du creuset	m
\vec{E}	Vecteur champ électrique	V/m
E_i	Énergie d'activation	J/mol
\vec{g}	Accélération de la pesanteur	m/s^2
h	Coefficient d'échange thermique	$W/m^2/K$

ΔH	Enthalpie de réaction	J/g
\vec{j}	Vecteur densité de courant	A/m^2
L	Longueur caractéristique	m
\vec{n}	Vecteur normal à la surface	—
n_i	Ordre de la réaction	—
p	Pression	Pa
Pe	Nombre de Peclet	—
p_J	Densité de puissance Joule	W/m^3
Q	Flux de chaleur	W/g
\vec{r}	Vecteur position	m
R	Constante des gaz parfaits	$J/mol/K$
Re	Nombre de Reynolds	—
R_w	Paramètre d'écran	—
t	Temps	s
T	Température	K
T_g	Température de transition vitreuse	K
\vec{u}	Vecteur vitesse	m/s
U	Vitesse caractéristique	m/s
V	Potentiel scalaire électrique	V
w_i	Facteur de poids	—

Lettres grecques

α	Degré d'avancement	—
β	Vitesse de chauffe	K/s
β_d	Coefficient de dilatation thermique	K^{-1}
γ	Dérivée de la tension de la surface	$N/m/K$
δ	Épaisseur de peau	m
ϵ	Émissivité	—
λ	Conductivité thermique	$W/m/K$
η	Viscosité dynamique	$Pa.s$
η_e	Perméabilité magnétique du milieu	H/m
ρ	Masse volumique	kg/m^3
σ	Conductivité électrique	S/m
σ_s	Contrainte de surface	$kg/m/s$

Acronymes & Notations

σ_{sb}	Constante de Stefan-Boltzmann	$W/m^2/K^4$
τ	Contrainte de cisaillement	Pa
ω	Pulsation	rad/s
Ω	Vitesse de rotation	rad/s
$\vec{\Omega}$	Vecteur vitesse de rotation	rad/s

Indices

<i>exp</i>	Données expérimentales
<i>i</i>	Indice des réactions apparentes du mécanisme
<i>mod</i>	Modèle mathématique

Introduction générale

Le devenir des combustibles usés issus des réacteurs, représente l'une des préoccupations principales de l'industrie électronucléaire avec comme option leur retraitement ou leur stockage définitif en l'état. La France a opté pour une gestion en cycle «quasi-fermé». Ainsi, à l'issue de leur passage dans le réacteur et après les phases de refroidissement, les combustibles irradiés de type uranium oxyde (UOx), sont retraités par voie hydrométallurgique afin de séparer les éléments valorisables, l'uranium et le plutonium, des déchets ultimes constitués de produits de fission et d'actinides mineurs.

De par la souplesse de sa structure atomique et sa capacité à insérer un grand nombre d'éléments, le verre s'est rapidement imposé comme la matrice de conditionnement de ces déchets ultimes hautement radioactifs à vie longue. Il est réalisé à l'échelle industrielle à travers un procédé de calcination-vitrification à haute température. L'optimisation de ce procédé est un enjeu industriel à fort intérêt économique et environnemental, mais demeure néanmoins complexe du fait des nombreux phénomènes physico-chimiques mis en jeu, couplés aux difficultés d'instrumentation expérimentale. L'utilisation des outils de simulation numérique s'est alors rapidement révélée indispensable et complémentaire à l'expérimentation.

Depuis une dizaine d'années, des travaux de modélisation des aspects thermiques, hydrodynamiques et électromagnétiques mis en jeu lors de la vitrification ont été réalisés au CEA de Marcoule notamment dans le cadre du programme de développement du creuset froid, un nouveau type de four à capacité améliorée mis en service en 2010. Ces études ont conduit à la mise en place d'une modélisation multiphysique magnéto-thermo-hydraulique tridimensionnelle permettant de simuler l'homogénéisation thermique de la fonte verrière en phase d'attente (hors alimentation). Dans la continuité de ces études, les travaux menés dans le cadre de cette thèse de doctorat sont tournés vers la simulation de l'élaboration du verre où la fonte verrière est alimentée en précurseurs (déchets calcinés et fritte de verre). Il s'agit d'une part de proposer une modélisation d'un point de vue cinétique et enthalpique des différentes réactions chimiques se déroulant lors de l'alimentation et d'autre part de construire une méthodologie permettant l'intégration de ces aspects chimiques dans les simulations existantes. L'outil numérique dont nous disposerons à

l'issue de ce travail devra être capable de prédire à l'échelle du creuset froid : Où et quand ont lieu les différentes réactions chimiques, l'impact de ces dernières sur le comportement du four ainsi que les paramètres de pilotage permettant d'accroître la capacité d'élaboration. Pour atteindre ces objectifs, les actions menées durant ces travaux sont regroupées en six chapitres :

Le chapitre 1 revient plus en détail sur le contexte général de cette étude. Une revue bibliographique des travaux portant sur la réactivité chimique dans les procédés de vitrification et les approches mises en œuvre à ce jour pour intégrer ces aspects chimiques dans les outils de simulation est exposée. En fermeture de ce chapitre, la méthodologie adoptée dans le cadre de cette étude est détaillée.

Le chapitre 2 est dédié à l'étude d'un point de vue thermique de la phénoménologie de l'élaboration des verres. Il apporte des éléments de compréhension sur la nature des réactions chimiques associées aux effets thermiques mis en évidence.

Le chapitre 3 est consacré à la caractérisation et à la modélisation d'un point de vue cinétique et enthalpique des réactions chimiques d'intérêt.

Après avoir présenté les phénomènes physiques mis en jeu lors de la vitrification et les formulations mathématiques associées, le chapitre 4 détaille la démarche d'implémentation du modèle chimique dans les outils de simulation de l'élaboration du verre.

Le chapitre 5 présente une première simulation complète de l'élaboration du verre intégrant la phase d'alimentation et les aspects chimiques associés. Dans ce chapitre des essais d'élaboration à l'échelle d'un four petit volume ont été réalisés puis simulés numériquement à l'aide de l'outil CFD ANSYS Fluent®. Les résultats des simulations sont confrontés aux données expérimentales.

Le chapitre 6 expose les résultats du couplage du modèle chimique avec les outils magnéto-thermo-hydrauliques de l'élaboration du verre en creuset froid.

Ce manuscrit s'achève avec une conclusion générale détaillant le bilan des travaux réalisés et les perspectives.

1 | Contexte et état de l'art

1.1	Les déchets nucléaires de haute activité : Généralités	4
1.1.1	Composition des déchets	4
1.1.2	Matrice vitreuse et principe du confinement	5
1.1.3	Le procédé continu de calcination - vitrification	7
1.2	La vitrification en creuset froid	9
1.2.1	Conception et principe de fonctionnement	9
1.2.2	Élaboration du verre	10
1.2.3	Déroulement	10
1.3	Développement des outils de simulation de l'élaboration du verre en creuset froid	13
1.3.1	Historique des actions menées à ce jour	13
1.3.2	Objectifs de cette étude	15
1.4	Intégration des aspects chimiques dans les outils CFD de l'élaboration des verres : État de l'art	15
1.4.1	Notions de base	15
1.4.2	Travaux réalisés dans le cadre des verres UOx	17
1.4.3	Approches développées par les équipes de PNNL	18
1.4.4	Autres approches	21
1.4.5	Bilan de l'étude bibliographique et méthodologie adoptée	21

Après une brève description des déchets nucléaires et du procédé de calcination-vitrification, ce chapitre revient sur l’historique des actions menées à ce jour dans le développement des outils de simulation de l’élaboration du verre en creuset froid. Les objectifs de ce travail, l’état de l’art sur la thématique abordée ainsi que la méthodologie adoptée sont ensuite exposés.

1.1 Les déchets nucléaires de haute activité : Généralités

Tout comme d’autres pays dont la Grande Bretagne ou le Japon, la France a opté pour le retraitement des combustibles irradiés à l’issue de leur passage dans les réacteurs. Les avantages de ce choix de politique nationale sont multiples : réduire la quantité de déchets nucléaires ultimes destinés au stockage, économiser les ressources naturelles d’uranium et enfin garantir une énergie nucléaire durable.

Après une période de trois à cinq ans d’entreposage dans une piscine de désactivation, des opérations hydrométallurgiques [1, 2] destinées à l’extraction des matières valorisables (l’uranium et le plutonium, environ 96 % du poids total du combustible irradié) sont réalisées. Les solutions nitriques de produits de fission et d’actinides mineurs (PFA) représentent les déchets ultimes hautement radioactifs à vie longue (HAVL). Ces derniers ne représentent qu’environ 0,2 % du volume total des déchets radioactifs français mais concentrent à eux seuls plus de 96 % de la radioactivité.

1.1.1 Composition des déchets

Le spectre global des éléments présents dans les solutions de PFA est très large et dépend entre autres de la nature du combustible et de sa gaine, du taux de combustion, du temps de séjour dans le réacteur ainsi que des réactifs utilisés au cours du retraitement. On y retrouve essentiellement [3] :

— Des produits de fission :

Ce sont des éléments (radioactifs ou non) issus soit directement de la fission des noyaux d’uranium et de plutonium, soit indirectement de la désintégration des fragments de fission radioactifs. Ils peuvent être regroupés en cinq familles :

- les alcalins (Rb, Cs) ou alcalinoterreux (Sr, Ba),
- les éléments de transition (Mo, Zr, Tc, etc.),
- les terres rares (La, Ce, Nd, Pr, etc.),
- les chalcogènes (Se, Te),
- les métaux nobles ou platinoïdes (Ru, Pd, Rh).

— Des actinides mineurs :

Il s'agit d'atomes lourds formés dans le réacteur par captures neutroniques successives à partir des noyaux des isotopes de l'uranium. Ils sont constitués d'éléments transuraniens tels que le neptunium, l'américium et le curium. Aux actinides mineurs, peuvent s'ajouter de très faibles quantités résiduelles d'uranium et de plutonium non totalement extraits.

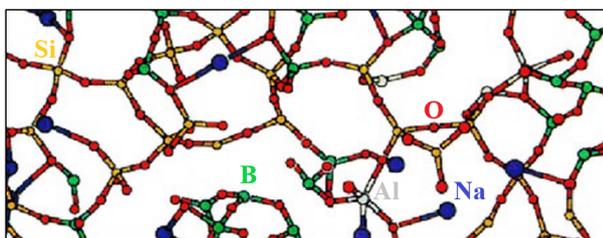
— D'autres éléments chimiques :

Ils peuvent provenir des matériaux de gainage du combustible (Zr), de la corrosion des cuves, des tuyauteries et des appareillages de retraitement (Fe, Cr, Ni), de la dégradation des solvants d'extraction phosphatés (P) ou des effluents basiques issus du rinçage des installations (Na). Pour la plupart stables, ces éléments ne contribuent pas à la radiotoxicité des déchets.

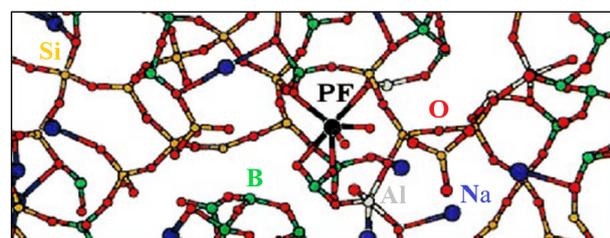
Afin d'assurer un meilleur entreposage sans risque de fuite, il est donc nécessaire de conditionner les déchets ultimes dans une matrice solide, confinante (meilleure rétention de la radiotoxicité), stable, peu sensible aux agressions externes et capable d'immobiliser durablement les différents éléments.

1.1.2 Matrice vitreuse et principe du confinement

Au cours des années 1960, le verre a été retenu par la France et par la communauté internationale comme le matériau de confinement des solutions de PFA. Le principal avantage des verres repose sur leur caractère amorphe. Contrairement aux matériaux cristallins, très structurés, la souplesse de la structure désordonnée du verre permet d'inclure, les radionucléides présents dans les solutions de produits de fission, via des liaisons chimiques (figure 1.1). Il ne s'agit pas d'un simple enrobage mais d'un réel confinement de l'ensemble des éléments à l'échelle atomique. De plus, le verre dispose de bonnes propriétés physico-chimiques notamment sa bonne stabilité thermique, sa durabilité chimique, sa faible porosité ainsi que sa bonne tenue à l'auto-irradiation [4].



(a) Représentation d'une structure vitreuse à 4 oxydes : SiO_2 , Na_2O , B_2O_3 , Al_2O_3



(b) Incorporation d'oxydes de produits de fission (PF)

FIGURE 1.1 – Principe du confinement des produits de fission [5].

Le choix de la matrice vitreuse, adaptée au confinement des déchets ultimes, résulte d'un compromis entre l'ensemble des propriétés du verre d'une part et d'autre part de la faisabilité techno-

logique de sa production à l’échelle industrielle. Les recherches ont mené, dès la fin des années 1960, à la formulation d’un verre aluminoborosilicaté de sodium comme matrice de conditionnement des déchets de haute activité à vie longue. Ce verre est communément appelé « verre R7T7 » du nom des deux ateliers de vitrification R7 et T7 de l’usine de retraitement de La Hague, dans lesquels il est produit. Il est également désigné par verre UOx (Uranium Oxyde) du fait qu’il est élaboré pour le conditionnement des déchets issus du retraitement des combustibles de type uranium oxyde utilisés dans les réacteurs à Eau Pressurisée (REP). La gamme de composition des verres R7T7 est indiquée dans le tableau 1.1. L’intégration des PFA dans la matrice vitreuse est réalisée au travers d’un procédé continu de calcination - vitrification présenté dans la section suivante.

TABLEAU 1.1 – Domaine de composition chimique des verres R7T7 [5].

Oxydes	Intervalle spécifié (% massique)		Composition moyenne des verres industriels (% massique)
	Min	Max	
SiO ₂	42,4	51,7	45,6
B ₂ O ₃	12,4	16,5	14,1
Al ₂ O ₃	3,6	6,6	4,7
Na ₂ O	8,1	11,0	9,9
CaO	3,5	4,8	4,0
Fe ₂ O ₃		< 4,5	1,1
NiO		< 0,5	0,1
Cr ₂ O ₃		< 0,6	0,1
P ₂ O ₅		< 1,0	0,2
Li ₂ O	1,6	2,4	2,0
ZnO	2,2	2,8	2,5
Oxydes (PF +Zr + actinides) + suspension de fines	7,5	18,5	17,0
Oxydes d’actinides			0,6
SiO ₂ +B ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃	> 60		64,4

1.1.3 Le procédé continu de calcination - vitrification

Le procédé de calcination - vitrification mis en œuvre à l'échelle industrielle en France, se décompose en deux étapes réalisées successivement de manière continue (figure 1.2) :

— **L'évaporation et la calcination des solutions de produits de fission**

En amont du procédé, les solutions nitriques de PFA mélangées aux adjuvants de calcination sont introduites, de manière continue dans l'unité de calcination. Cette dernière est constituée d'un tube tournant chauffé par un four à résistances permettant la réalisation des opérations d'évaporation, de séchage et de calcination dans une gamme de température allant de 100°C à 500°C. Il en découle une transformation des solutions de PFA en un résidu sec granuleux couramment appelé «le calcinat».

— **La vitrification du calcinat**

En aval de l'unité de calcination, le calcinat arrive de manière continue par gravité, dans un four de fusion chauffé par induction. Ce dernier est par ailleurs alimenté de façon discontinue en paillettes de «fritte de verre» qui apportent les éléments chimiques nécessaires à la formation du réseau vitreux. Au contact du verre en fusion, le calcinat se décompose : une grande partie s'intègre à la structure moléculaire du verre et le reste (essentiellement de la vapeur nitreuse) est entraîné dans un circuit de traitement des gaz. Après élaboration, la fonte verrière est coulée puis solidifiée dans des conteneurs métalliques inoxydables destinés à l'entreposage.

Deux types de four sont actuellement utilisés : le pot chaud et le creuset froid.

Le procédé de vitrification en pot chaud est opérationnel à l'usine de La Hague depuis 1989 et équipe aujourd'hui 5 des 6 chaînes de vitrification. Dans ce type de four, le bain de verre est chauffé par contact direct avec le creuset métallique qui est lui même chauffé par induction électromagnétique à une température d'environ 1150°C. Le principal inconvénient de cette technologie est lié à la corrosion engendrée par le contact direct entre le verre en fusion et la paroi métallique limitant ainsi la durée de vie de ces fours et générant des surcoûts liés à l'indisponibilité et aux opérations de maintenance. À titre d'exemple, un pot métallique est changé en moyenne après 5000 heures de fusion pour un verre de type UOx dans les installations de La Hague. De plus, afin de garantir la tenue thermique et mécanique, la température maximale envisageable dans le bain de verre est limitée à 1150°C.

Afin de pallier les limites du pot chaud, tout en répondant aux nouvelles exigences industrielles (augmentation du taux d'incorporation, élargissement de la gamme de déchets vitrifiables etc.), la

technologie de vitrification en creuset froid a été mise au point après plusieurs dizaines d’années de recherches menées par le CEA. Elle équipe une chaîne de vitrification à La Hague depuis 2010. Le creuset froid a été utilisé depuis pour la production des verres de conditionnement des déchets historiques issus :

- des opérations de rinçages effectuées dans le cadre de la mise à l’arrêt définitif de l’usine UP2 400 de La Hague,
- du retraitement des combustibles UMo constitués d’alliage d’Uranium et de Molybdène utilisés dans les réacteurs UNGG (Uranium Naturel Graphite Gaz) maintenant à l’arrêt, le dernier en 1994.

La vitrification de ces deux types de déchets, a été achevée en juillet 2020. La production des verres UOx classiques avec cette technologie a démarré en janvier 2021. Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit s’inscrivent dans le cadre du développement continu du procédé de vitrification en creuset froid. La section suivante présente les principales caractéristiques de ce type de four et le déroulement de l’élaboration du verre.

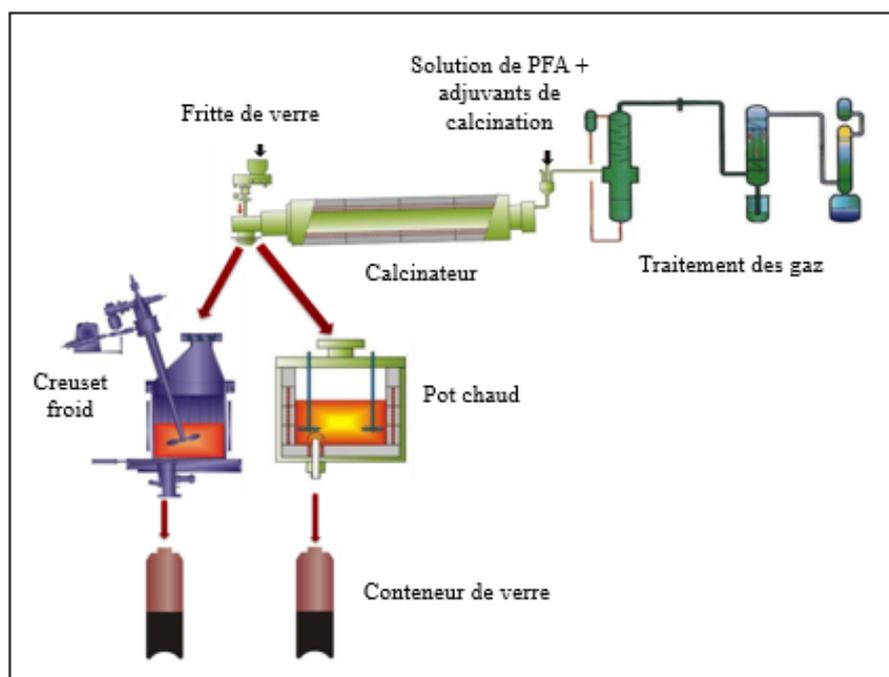


FIGURE 1.2 – Procédé de vitrification continu en deux étapes mis en œuvre à l’échelle industrielle en France.

1.2 La vitrification en creuset froid

1.2.1 Conception et principe de fonctionnement

La technologie du creuset froid est composée d'un four de fusion cylindrique de diamètre interne de 650 mm en acier inoxydable refroidi par une circulation interne d'eau pressurisée. Le creuset est placé au sein d'un inducteur alimenté par un générateur de courant délivrant une puissance de 600 kW à une fréquence d'environ 300 kHz. À cette conception principale s'ajoutent plusieurs éléments internes :

- Actifs : Il s'agit de l'agitateur mécanique rotatif à deux pales refroidies par une circulation interne d'eau et des injecteurs de gaz (« bulleurs ») permettant une bonne homogénéisation thermique et chimique de la fonte verrière.
- Passifs : Il s'agit des cannes de mesures refroidies à l'intérieur desquelles sont placés des thermocouples.

L'utilisation du creuset froid est rendue compatible avec l'induction par la sectorisation de la paroi latérale appelée « virole » forçant ainsi les courants induits à se refermer sur la paroi interne du creuset (figure 1.3). Cette ouverture de la cage de Faraday permet la création d'un champ électromagnétique qui agit directement sur la charge conductrice. Des courants électriques se développent alors dans le matériau à élaborer, provoquant son échauffement et sa fusion par effet Joule. Le contact du verre avec les parois métalliques refroidies entraîne la formation d'une fine couche de verre solide, appelée autocreuset, jouant un rôle d'isolant thermique, électrique et chimique entre le verre en fusion et le creuset.

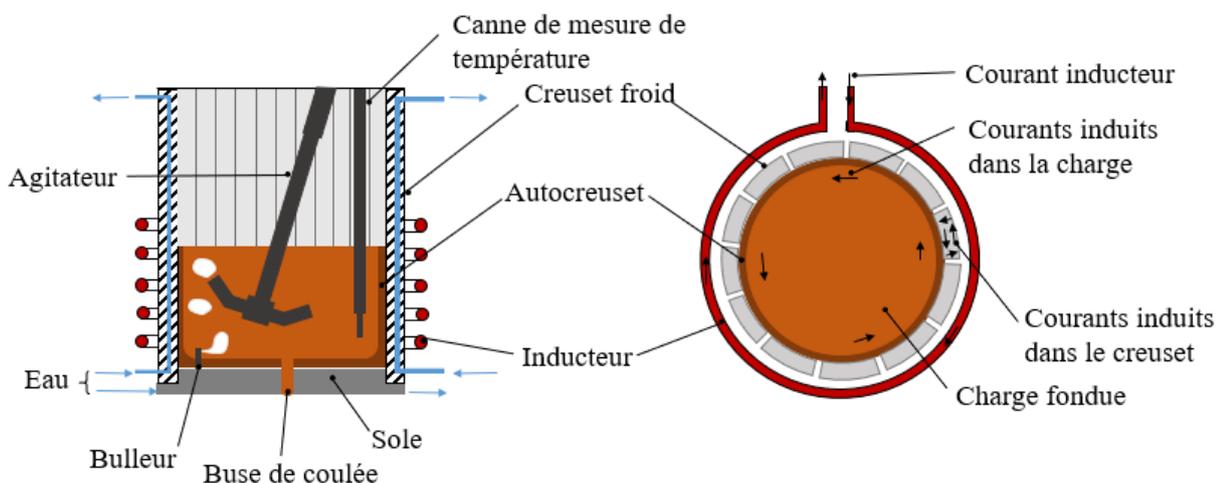


FIGURE 1.3 – Principe de fonctionnement du creuset froid.

Avantages et inconvénients de la technologie

En comparaison avec le procédé de vitrification en pot de fusion, la technologie du creuset froid présente de nombreux avantages :

- L’absence de contact entre le matériau en fusion et le creuset permet d’éviter sa corrosion. Élaborer des matériaux plus corrosifs devient alors envisageable. La durée de vie du four est elle aussi par conséquent plus longue. Elle passe de 5000 heures pour le pot chaud à 3-5 ans, ce qui a pour conséquence une diminution des déchets secondaires.
- Les températures d’élaboration peuvent être fortement augmentées par rapport à celles envisageables avec le pot chaud. Une augmentation du taux d’incorporation des déchets et l’alimentation en solutions liquides deviennent alors possibles.

Il subsiste néanmoins quelques inconvénients :

- le verre est un isolant électrique quand il est solide, l’induction doit donc être initiée avec un suscepteur métallique pour atteindre l’état liquide,
- la décroissance rapide de la conductivité électrique du verre avec la température peut devenir un inconvénient en cas de coupure d’alimentation électrique,

La section suivante présente le déroulement de l’élaboration du verre en creuset froid ainsi que l’état des connaissances sur la phénoménologie.

1.2.2 Élaboration du verre

1.2.3 Déroulement

Dans les conditions nominales, l’élaboration du verre en creuset froid est démarrée avec une charge initiale de verre d’environ 200 kg. Lorsque les conditions nominales de température et de brassage sont atteintes, l’alimentation du bain de verre est déclenchée. Les précurseurs arrivent de manière continue pour le calcinat et discontinue pour la fritte à la surface du bain et sont mélangés au bain de verre grâce aux différents modes de brassage. Dès lors que la masse de verre atteint 400 kg, une coulée de 200 kg est réalisée sans arrêter les alimentations et ainsi de suite.

Durant l’alimentation du bain de verre, une multitude de phénomènes physico-chimiques se produisent entre le verre en fusion, la fritte de verre et le calcinat (figure 1.4). L’étude de la phénoménologie de ces interactions a fait l’objet de plusieurs programmes de recherche dès le début des années 2000.

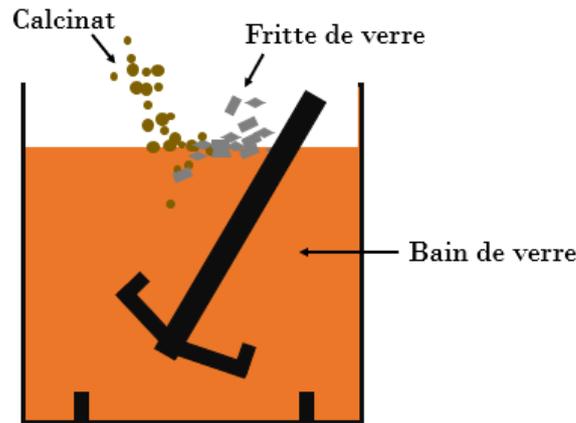


FIGURE 1.4 – Représentation schématisée de l'état du four lors de l'alimentation dans une situation où le calcinat et la fritte de verre arrivent simultanément à la surface du bain de verre.

1.2.3.1 État des connaissances sur la phénoménologie

Dans le cadre du procédé continu en deux étapes mis en œuvre en France, une partie des réactions chimiques a lieu dans le calcinateur lors de l'évaporation et du séchage des solutions. Il s'agit essentiellement des réactions de déshydratation et de décomposition partielle des nitrates, notamment ceux dont la température de décomposition est inférieure à la température maximale atteignable par l'unité de calcination [6]. La suite de la transformation des précurseurs a lieu dans le four de vitrification au contact du bain de verre. Pour appréhender les phénomènes se déroulant à l'échelle 1/1, les travaux [3, 7, 8] réalisés à l'échelle du laboratoire ($\sim \text{mm}^3$) se sont essentiellement reposés sur l'étude de mécanisme réactionnel¹ entre les précurseurs (fritte de verre et calcinat).

Sur la base d'observations par Microscopie Électronique à Balayage (MEB), par Microscopie Electronique à Balayage Environnemental (MEBE) in situ en température, ainsi qu'au travers d'analyses thermiques différentielles et thermogravimétriques, les principales étapes du mécanisme identifiées sont [3] :

- (i) La décomposition des composés de nitrates d'alcalins et d'alcalino-terreux encore présents dans le calcinat à la sortie de l'unité de calcination. Cette décomposition commence vers 300°C mais devient très sensible à partir de 540°C et jusqu'à environ 800°C . Elle s'accompagne essentiellement de dégagements simultanés d'oxygène et de vapeurs nitreuses.
- (ii) Au-delà de la température de transition vitreuse, les particules de fritte de verre passent sans discontinuité de l'état solide à l'état liquide surfondu visqueux et imprègnent les éléments

1. Par mécanisme réactionnel, on sous-entend l'enchaînement des étapes du processus chimique de transformation.

du calcinat.

- (iii) Les éléments du calcinat en limite de solubilité dans la fritte de verre conduisent à la formation d’intermédiaires réactionnels cristallins de type : silicates de terres rares et calcium, oxydes mixtes de cérium et zirconium, chromites. Cette notion d’intermédiaires réactionnels est associée au fait que ces composés se forment au cours de l’avancement de la réaction puis disparaissent avant la fin du mécanisme.
- (iv) La dissolution des phases cristallines s’opère lorsque la température est suffisamment élevée (supérieure à la température de liquidus ou solubilisation de chacune des phases).
- (v) L’homogénéisation chimique de la matrice : Il ne subsiste à cette étape, dans un verre type UOx, que des particules insolubles de métaux nobles (Ru, Pd, Rh, etc), et dispersées de façon homogène dans l’ensemble du volume de verre.

Les travaux de Monteiro [3] ont permis d’observer à partir d’analyses thermiques anisothermes sur des systèmes chimiques simplifiés, l’évolution de la masse et du flux de chaleur le long du mécanisme réactionnel (figure 1.5). Ces données mettent en évidence la complexité du mécanisme avec un processus à plusieurs étapes caractérisé par une perte de masse et des effets thermiques principalement endothermiques.

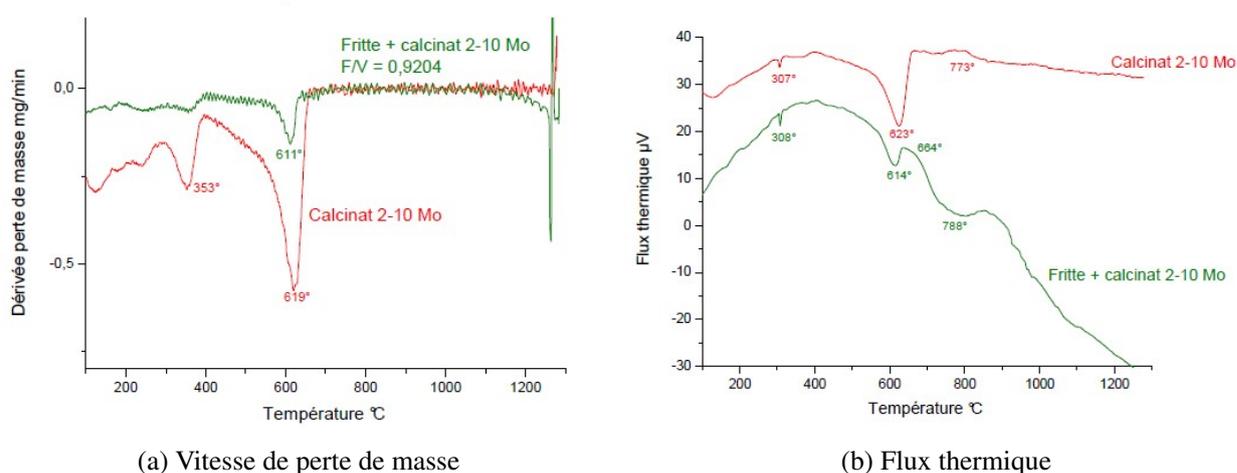


FIGURE 1.5 – Évolution de la masse et du flux de chaleur associée à la réactivité chimique entre les précurseurs du verre UOx (fritte de verre et calcinat simplifié ($\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{MoO}_3$)) lors d’un traitement thermique à $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Le calcinat 2 désigne un calcinat simplifié, composé de deux oxydes (Na_2O (20% massique) et Al_2O_3 (80% massique)) [3].

Ces études ont également mis en évidence le rôle majeur de la température sur l’ensemble du processus réactionnel. Elle pilote la viscosité de milieu réactionnel (voir chapitre 4), les cinétiques de cristallisation et de dissolution des éléments du calcinat. D’autres paramètres, tels que la com-

position chimique ou encore la granulométrie des précurseurs ont été identifiés comme pouvant impacter le mécanisme réactionnel de manière plus ou moins significative.

Il est important de souligner que ces différents travaux ne prennent pas en compte l'hydrodynamique du bain de verre en cours d'élaboration et les transferts thermiques associés à l'échelle procédé. Néanmoins, les étapes réactionnelles mises en évidence à l'échelle laboratoire présentent des cohérences avec les observations faites à l'échelle industrielle.

Si des avancées considérables ont été réalisées dans la description de la phénoménologie, aucune étude n'a abordé de manière approfondie l'implémentation de ces différentes réactions dans les outils de simulation de l'élaboration du verre en creuset froid. L'historique des actions réalisées à ce jour est exposé dans la section suivante.

1.3 Développement des outils de simulation de l'élaboration du verre en creuset froid

Depuis quelques décennies, plusieurs travaux de thèse se sont succédés avec pour objectif de construire un outil numérique capable de prédire l'ensemble des phénomènes ayant lieu lors de l'élaboration du verre.

Les principales difficultés de cette démarche sont liées à :

- la pluralité des phénomènes physico-chimiques mis en jeu et le couplage fort qui existe entre eux (la thermique, l'électromagnétisme, la mécanique des fluides, la réactivité chimique, etc.),
- les propriétés physiques du verre fortement thermodépendantes,
- la présence des particules de platinoïdes insolubles et en suspension dans le verre,
- la complexité géométrique du procédé industriel avec un caractère tridimensionnel assez marqué.

1.3.1 Historique des actions menées à ce jour

Dès les années 90, des études portant sur les transferts thermiques, les phénomènes hydrodynamiques et électromagnétiques dans le bain en fusion [9, 10] ont été entreprises.

En 2006, la modélisation du brassage par agitation mécanique et son couplage avec les autres aspects mis en jeu ont fait l'objet des travaux de Jacoutot [11]. La démarche mise en œuvre repose sur des calculs thermohydrauliques 2D et 3D, réalisés avec le logiciel Fluent® couplés

avec la simulation du chauffage par induction faite avec le logiciel OPHELIE 2D. Les limites de cette démarche résident en autres, en l’utilisation d’une carte de densité de puissance Joule bidimensionnelle pour le couplage.

Les actions menées ensuite par Sauvage [12] ont permis de construire une modélisation magnéto-thermo-hydraulique complètement tridimensionnelle. Cette fois, les phénomènes électromagnétiques sont traités de façon tridimensionnelle. Un modèle de brassage par bullage a été mis en place et vient compléter le modèle du brassage mécanique développé par Jacoutot. Les logiciels Fluent® et Flux® sont respectivement utilisés pour les calculs thermohydrauliques et électromagnétiques.

En 2017, les travaux de Barba Rossa [13] ont permis, entre autres, de simuler les comportements des platinoïdes en suspension dans le bain de verre et leur influence sur le procédé. La résolution numérique des différents phénomènes magnéto-thermo-hydrauliques a également été optimisée avec l’utilisation d’un seul et unique code de calcul en l’occurrence Fluent®, ce qui permet de s’affranchir des transferts de données entre deux logiciels et d’obtenir un couplage plus efficace.

La modélisation magnéto-thermo-hydraulique dans sa dernière version offre une compréhension poussée des phénomènes observés expérimentalement et permet de simuler l’homogénéité thermique du bain de verre en phase «d’attente» (hors alimentation et vidange) (figure 1.6).

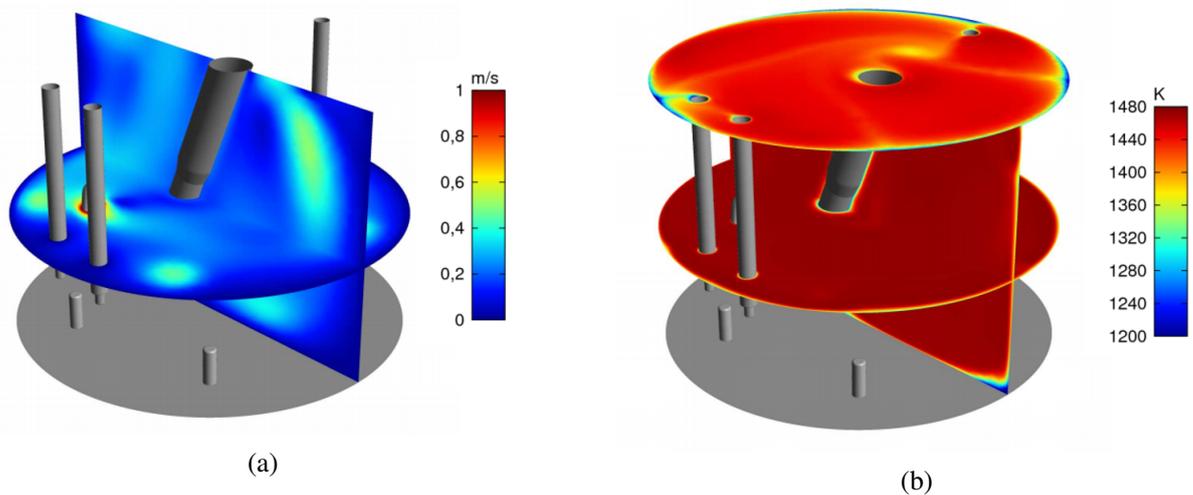


FIGURE 1.6 – Champs de vitesse (a) et de température (b) lors de simulation numérique du creuset froid sans alimentation [13].

Il est tout de même important de souligner que ce modèle en l’état permet de simuler le comportement de la fonte verrière en phase d’attente avec un niveau de verre fixe. Or lors des campagnes de vitrification menées à l’échelle industrielle, les cycles d’élaboration et de coulée en conteneurs métalliques se succèdent continuellement, si bien que le creuset froid ne se trouve que très

1.4. Intégration des aspects chimiques dans les outils CFD de l'élaboration des verres : État de l'art

rarement en régime stationnaire sans alimentation ni vidange de matière.

Les travaux de thèse de Lima Da Silva [14] se sont intéressés à la modélisation de la phase de vidange de la fonte verrière élaborée en creuset froid et à la description de l'évolution temporelle de l'interface verre-air grâce à la méthode multiphasique « Volume-Of-Fluid – VOF ». Ce modèle, également construit en utilisant les logiciels Fluent[®] et Flux[®], permet de fournir une estimation du temps de vidange ainsi que les champs de température dans le four.

Aujourd'hui les regards sont tournés vers la simulation de l'élaboration du verre avec la prise en compte de l'alimentation du bain de verre et des phénomènes physico-chimiques associés.

1.3.2 Objectifs de cette étude

Dans le cadre de cette étude, nous nous intéressons aux différentes réactions chimiques ayant lieu lors de l'alimentation du bain de verre et leur impact sur le procédé. Les objectifs sont multiples. Il s'agit de :

- proposer une modélisation thermique d'un point de vue cinétique et enthalpique de ces réactions,
- construire une méthodologie de couplage de ce modèle avec les outils de simulation numérique magnéto-thermo-hydraulique de l'élaboration des verres afin de pouvoir prédire où et quand ont lieu les différentes réactions chimiques ainsi que leur impact sur le procédé.

Dans la section suivante, un état de l'art sur les différents travaux en lien avec cette thématique est présenté. Il est important de souligner que d'autres réactions chimiques sont évidemment présentes au sein du bain de verre, en l'occurrence les phénomènes d'oxydo-réduction [15] qui ne sont pas traités dans le cadre de ce travail.

1.4 Intégration des aspects chimiques dans les outils CFD de l'élaboration des verres : État de l'art

De la caractérisation de la cinétique chimique des différentes réactions aux formulations mathématiques de couplage, nous passons en revue les travaux abordant ces différents points. Avant tout, quelques notions génériques nécessaires pour la compréhension sont introduites.

1.4.1 Notions de base

Le terme CFD (Computational Fluid Dynamics) qui sera utilisé le long de ce manuscrit désigne, de manière générique, le calcul numérique appliqué à la mécanique des fluides. Cette technique

consiste à résoudre dans un domaine les équations fondamentales de la mécanique des fluides, couplées éventuellement aux équations de transfert de matière, de chaleur et dans le cas présent aux équations de cinétique chimique, de manière à caractériser les écoulements. L’utilisation de ces outils s’est largement étendue à la simulation des fours de fusion dans les industries de production des verres aussi bien commerciaux que nucléaires [16].

L’intégration de la réactivité chimique dans les outils CFD de l’élaboration des verres requiert une description des aspects cinétiques et thermodynamiques.

Par définition, la cinétique chimique désigne l’étude des vitesses de transformation chimique de la matière [17]. La description de la cinétique chimique peut être fondamentale (impliquant la mécanique quantique, la mécanique statistique, ou les deux) ou phénoménologique basée sur des lois semi-empiriques. Cette dernière est souvent appelée cinétique globale ou cinétique d’ingénierie du fait qu’elle est conçue à des fins d’application plutôt que pour une compréhension fondamentale. Du fait de la complexité des systèmes chimiques mis en jeu lors du procédé de vitrification des déchets nucléaires, la modélisation d’un point de vue phénoménologique sera utilisée dans cette étude. Dans ce sens, l’état des mécanismes réactionnels peut se décrire soit au travers de :

- Son avancement (molaire, massique, énergétique,...) qui est une grandeur extensive,
- Son degré (ou taux) d’avancement (α) qui est une grandeur sans dimension comprise entre 0 et 1 et définie comme l’avancement à l’instant t sur l’avancement total. A titre d’exemple lorsqu’une réaction est associée à une perte de masse, son degré d’avancement à l’instant t peut être défini comme :

$$\alpha(t) = \frac{m(t_i) - m(t)}{m(t_i) - m(t_f)} \quad (1.1)$$

Avec $m(t)$ qui représente la masse de l’échantillon à l’instant t alors que $m(t_i)$ et $m(t_f)$ désignent respectivement les masses initiale et finale de l’échantillon.

- Sa vitesse de réaction qui correspond à la dérivée par rapport au temps de son avancement ou de son degré d’avancement.

Comme évoqué dans la section précédente, la température s’avère être le paramètre initiateur et pilote de l’élaboration du verre nucléaire. La cinétique de tels mécanismes qualifiés de thermo-activés est couramment décrite sur la base d’analyses thermiques in-situ ou ex-situ, permettant de suivre en fonction du temps et de la température une ou plusieurs grandeurs caractéristiques du système réactionnel (la masse, le flux de chaleur, la composition chimique, les gaz émis, la microstructure, etc).

D’un point de vue thermodynamique, un système en évolution chimique est généralement le siège de phénomènes thermiques et peut échanger de l’énergie avec son environnement. L’un des points

d'intérêt de cette étude est de quantifier l'effet thermique des réactions chimiques sur le procédé. Lorsque les transformations sont isobares (à pression constante), ce qui est généralement le cas dans les processus chimiques, ces effets thermiques peuvent se résumer, dans le cas des systèmes solides ou liquides, à une variation de l'enthalpie le long du mécanisme. La quantification de cette dernière peut soit reposer sur l'utilisation :

- des bases de données thermodynamiques, une démarche très répandue dans le domaine de l'élaboration des verres commerciaux où les systèmes mis en jeu sont relativement moins complexes [18–20],
- des techniques d'analyses thermiques calorimétriques. Au vu de la complexité des systèmes chimiques étudiés dans cette thèse, cette approche sera adoptée. Par conséquent, seuls les travaux abordant cette démarche sont évoqués dans l'état de l'art.

1.4.2 Travaux réalisés dans le cadre des verres UOx

D'après les recherches bibliographiques, il semble qu'à ce jour, aucune étude n'a traité du couplage tridimensionnel d'un modèle chimique avec les outils de simulation de l'élaboration du verre en creuset froid. Néanmoins les aspects cinétiques du mécanisme réactionnel ont fait l'objet de plusieurs travaux. La plupart de ces derniers se sont principalement intéressés au mécanisme contrôlant la formation et la dissolution des éléments du calcinat et des intermédiaires réactionnels dans la matrice vitreuse. Pour ne citer que les plus récents :

Delattre [21] a étudié la cinétique de croissance de phases cristallines (apatites et powellite) lors d'un traitement isotherme et en présence d'un gradient thermique à partir de techniques d'analyses d'images MEB (microscopie électronique à balayage). Ces travaux sont circonscrits à la description de la cinétique, aucune approche de modélisation n'est proposée.

Fournier-Renaud [22] a proposé une modélisation de la cinétique de dissolution des cristaux de silicates de terres rares de structure apatite, dans des conditions isothermes, à partir d'une analyse d'images acquises par MEB. La description mathématique de la cinétique proposée repose sur une adaptation du modèle Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK). L'énergie d'activation, les constantes et les durées caractéristiques de dissolution pour différentes températures ont pu être déterminées par ce modèle.

Dans ses travaux, Boué [8] a proposé une modélisation des réactions de dissolution des phases molybdates et aluminates en conditions isothermes. Il en ressort que leur cinétique, pouvant être décrite par la loi de Noyes-Whitney, présente un comportement arrhénien dont les valeurs des énergies d'activation sont proches de celles de la viscosité du verre. Ce qui peut laisser supposer

que la viscosité du système pilote ces phénomènes de dissolution.

Monteiro [3] a étudié la cinétique de la dénitrification d’un calcinat simplifié (NaNO_3 , $\text{NaNO}_3+\text{Al}_2\text{O}_3$) à partir des mesures thermogravimétriques. Dans ces travaux, l’évolution du degré de conversion décrite au travers de l’évolution de la masse avec la température, est modélisée par une loi polynomiale.

TABLEAU 1.2 – Récapitulatif des travaux abordant la thématique de cinétique chimique dans le cadre des verres UOx

Phénomènes étudiés	Approches de caractérisation	Modèles mathématiques	Références
Croissance de phases cristallines (apatites et powellite)	Analyses d’images	-	[21]
Dissolution des cristaux de silicates de terres rares	Analyses d’images	Modèle JMAK	[22]
Dissolution des phases molybdates et aluminates	Microsonde	Equations de Noyes et Whitney	[8]
Dénitrification du calcinat simplifié (NaNO_3 , $\text{NaNO}_3+\text{Al}_2\text{O}_3$)	Evolution de la masse	Loi polynomiale	[3]

Ces approches de caractérisation et modèles cinétiques, réalisées dans la plupart des cas sur des verres simplifiés, décrivent des aspects spécifiques du mécanisme réactionnel et ne sont pas construites à des fins de couplage thermique avec les outils CFD de l’élaboration du verre. Dans cette perspective, une description globale à la fois cinétique et enthalpique est nécessaire. De telles approches sont développées depuis plusieurs années par les équipes du laboratoire PNNL (Pacific Northwest National Laboratory).

1.4.3 Approches développées par les équipes de PNNL

L’essentiel des publications disponibles dans la littérature sur la modélisation des réactions chimiques ayant lieu lors de l’élaboration des verres nucléaires provient des travaux des équipes de PNNL. Ces travaux s’inscrivent entre autres dans le cadre de la simulation de la vitrification des déchets nucléaires en four céramique alimenté en déchet liquide. À la différence du creuset froid, ces fours (figure 1.7) chauffés par électrodes sont très peu brassés. Ce qui entraîne la formation d’une couche froide stratifiée appelée «cold cap» stable au-dessus du bain de verre et à l’intérieur de laquelle s’opèrent les différentes réactions. Cette configuration est également observée dans les fours de vitrification utilisés par des équipes indiennes [23]. La modélisation de cette couche d’élaboration et des phénomènes physico-chimiques dont elle est le siège, est une étape importante dans la simulation complète de ces fours de vitrification.

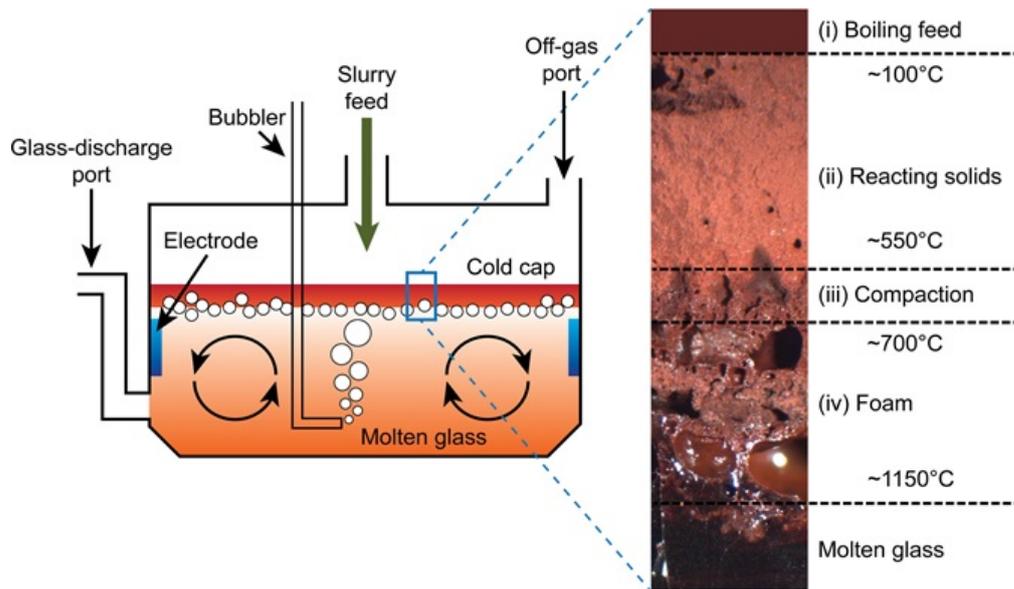


FIGURE 1.7 – Illustration de la couche réactionnelle présente dans les fours de vitrification céramiques alimentés en liquide [24].

Caractérisation et modélisation des réactions chimiques

Afin de suivre et de quantifier les effets thermiques liés au processus de transformation des pré-curseurs, Chun et *al.* [25] ont proposé une modélisation basée sur des données obtenues par le couplage des techniques d'analyses calorimétriques différentielles et thermogravimétriques en utilisant la méthode dite «run/rerun». Cette démarche permet d'isoler le flux de chaleur associé aux réactions chimiques de celui inhérent à la capacité calorifique intrinsèque de l'échantillon et de quantifier l'enthalpie de réaction (figure 1.8). D'un point de vue mathématique, la description repose sur un certain nombre d'hypothèses. La vitesse de réaction du mécanisme global est définie comme une somme pondérée de N réactions élémentaires supposées cinétiquement simples (c'est-à-dire que leur énergie d'activation ne dépend pas du degré d'avancement), d'ordre n et dont la constante de vitesse de réaction² suit la loi d'Arrhenius [26].

2. Nous reviendrons sur la définition de cette notion dans le chapitre 3.

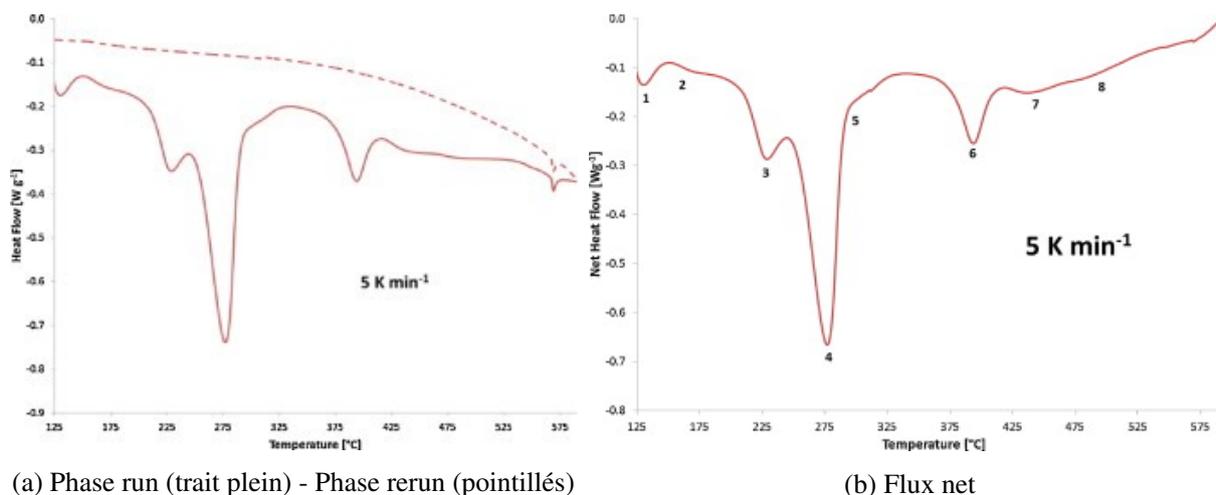


FIGURE 1.8 – Caractérisation du flux de chaleur net associé aux réactions chimiques à partir de la technique calorimétrique différentielle couplée à la thermogravimétrie. Illustration de la méthode «run rerun» [25].

Formulation du couplage chimie-CFD

Dans les approches de simulation numérique de ces fours alimentés en liquide, la démarche mise en œuvre consiste à considérer la couche réactionnelle comme une phase homogène continue monophasique ou multiphasique avec des caractéristiques différentes de celle du bain de verre mais obéissant aux mêmes lois de conservation. Elle permet de prendre en compte les spécificités physiques et chimiques de cette zone réactionnelle et les transferts de masse et de chaleur s’opérant avec le bain de verre et l’atmosphère au-dessus de cette couche. Cette approche repose sur l’hypothèse de continuité de la couche (eq 1.2 [16]), hypothèse selon laquelle la taille des particules ainsi que les distances inter-particules sont négligeables devant la plus petite longueur caractéristique du domaine d’écoulement.

$$\frac{1}{n} \ll L^3 \quad (1.2)$$

Avec n le nombre de particules par unité de volume et L la plus petite longueur caractéristique du domaine d’écoulement.

Pokorný *et al.* [27] ont proposé une modélisation multiphasique et monodimensionnelle (1D) de la couche d’élaboration (figure 1.7). Dans ces travaux, la modélisation des aspects chimiques est couplée à l’équation de la conservation de la masse et de l’énergie. Le couplage avec la loi de conservation de la masse s’est fait via un terme source lié à la perte de masse générée lors du mécanisme réactionnel et basé sur une modélisation utilisant les données thermogravimétriques. L’effet thermique est intégré au travers de l’estimation de la capacité calorifique effective prenant

en compte l'enthalpie de réaction et estimée à partir des mesures thermiques par calorimétrie différentielle. La particularité des propriétés physiques dans la couche réactionnelle est également prise en compte sur la base d'une série d'études [24, 28–33] s'intéressant notamment à l'évolution de la viscosité, de la densité, du taux d'expansion ainsi que des propriétés thermiques (conductivité et diffusivité) dans cette couche. Ces dernières semblent être influencées par les différents évènements thermiques ayant lieu lors du mécanisme réactionnel (émanation des gaz, frittage, fusion, moussage). Les particules à l'intérieur de la couche réactionnelle sont supposées à la même vitesse avec un mouvement purement vertical, caractéristique d'un écoulement piston. Les équations sont résolues par différences finies sous Matlab. Cette formulation chimie-CFD a permis d'estimer l'épaisseur de la couche réactionnelle ainsi que les profils de température et de vitesse qui y sont présents. Une version améliorée de ce modèle est proposée en 2015 avec la prise en compte de la variabilité des conditions aux limites liées au phénomène du moussage [34]. Cette modélisation 1D est récemment utilisée par Guillen et *al.* [35] comme sous-routine dans les simulations 3D multiphasiques (type VOF-Volum Of Fluid) complètes du four de vitrification alimenté en liquide et brassé par bullage.

Cette vision de la couche d'élaboration est également utilisée dans les travaux de simulation des fours de vitrification proposés par Fowkes et *al.*[36].

1.4.4 Autres approches

Toujours dans la configuration des fours avec une couche d'élaboration, une autre approche consiste à résoudre le bilan global de masse et d'énergie dans les différentes zones caractéristiques du four sans tenir compte des phénomènes de transport de chaleur et de masse [37]. Dans cette démarche, la chimie est prise en compte via l'enthalpie de réaction dans une zone bien identifiée sans résoudre la cinétique chimique.

1.4.5 Bilan de l'étude bibliographique et méthodologie adoptée

Si les différentes actions menées dans le cadre des verres UOx ont permis de décrire la phénoménologie de l'élaboration des verres, il demeure néanmoins complexe d'identifier individuellement chacune des réactions chimiques dans le cadre des systèmes complexes. Nous nous attacherons dans cette étude à apporter de nouveaux éléments ou à conforter la compréhension du mécanisme réactionnel.

Les modèles cinétiques mis en place dans le cadre des UOx sont axés sur des réactions ciblées notamment les mécanismes de formation et de dissolution des intermédiaires réactionnels. Les

premières phases liées à la décomposition des éléments encore présents dans le calcinat sous forme non-oxyde ont été à ce jour peu traitées. Des approches expérimentales et numériques plus globales permettant de décrire d’un point de vue cinétique et enthalpique l’ensemble du mécanisme réactionnel existent dans la littérature et seront adaptées dans cette étude à la caractérisation du mécanisme réactionnel de l’élaboration des verres UOx.

Au travers de cet état de l’art, nous avons pu constater que les approches de simulation du procédé de vitrification avec prise en compte des réactions chimiques disponibles, sont essentiellement descriptives des configurations avec présence d’une couche d’élaboration stable et spatialement définie. Dans ces approches (développées par les équipes de PNNL), les particules en cours de réaction sont soumises à un écoulement uniforme de type piston unidirectionnel. Lorsque les champs de vitesse et de température deviennent bidimensionnels ou tridimensionnels, comme dans le cas du creuset froid, le comportement des zones réactionnelles peut devenir complexe. Sauvage et *al.* [38] ont montré par des essais « traceurs » qu’en plus des phénomènes de convection naturelle, la convection forcée induite par le brassage par agitation mécanique et par bullage empêche la formation d’une couche réactionnelle stabilisée. D’un point de vue chimique, le creuset froid est plus proche d’un réacteur parfaitement agité que d’un réacteur à écoulement piston. La prise en compte des notions de transport tridimensionnel des zones réactionnelles devient alors indispensable.

Récemment en 2020, Pokorný et *al.* [39] évoquent dans leur article, une approche mise en place dans l’industrie verrière où les précurseurs peuvent se déplacer à la surface du bain. La démarche consiste à décomposer la zone réactionnelle mouvante en un ensemble de cylindres plutôt que de traiter le volume réactionnel comme un ensemble de particules individuelles, ce qui pourrait s’avérer très coûteux en temps de calcul.

Une analyse détaillée des différentes possibilités de description de la zone réactionnelle sera réalisée afin de choisir la méthode la plus adaptée au couplage avec les outils magnéto-thermo-hydrauliques à l’échelle du creuset froid.

Au vu des avancées attendues, la méthodologie adoptée se décline en plusieurs étapes de l’échelle microscopique à l’échelle macroscopique :

- Caractérisation et modélisation du mécanisme des réactions chimiques ayant lieu lors de l’élaboration du verre d’un point de vue thermique. Nous adopterons l’approche de caractérisation globale proposée dans les travaux des équipes PNNL.
- Identification des réactions chimiques mises en évidence par analyses thermiques, une démarche ayant pour but d’apporter des éléments de compréhension du mécanisme.

1.4. Intégration des aspects chimiques dans les outils CFD de l'élaboration des verres : État de l'art

- Développement d'une approche numérique de couplage du modèle chimique avec les outils de simulation numérique de l'élaboration du verre.
- Simulation complète de l'élaboration du verre avec prise en compte des aspects chimiques et validations expérimentales (échelles maquette et industrielle).

2 | Étude de la phénoménologie de l'élaboration des verres UO_x

2.1	Choix du système réactionnel	26
2.2	Évolution thermique et massique des précurseurs	28
2.2.1	Dispositif expérimental	29
2.2.2	Méthode «run rerun»	29
2.2.3	Résultats	31
2.3	Essais d'identification des réactions chimiques	33
2.3.1	Analyses des gaz émis	33
2.3.2	Évolution microstructurale	35
2.3.3	Nature des phases en présence le long du mécanisme réactionnel	41
2.3.4	Bilan des observations	46
2.4	Étude de l'influence de la granulométrie	46
2.5	Conclusion	49

Ce chapitre est dédié à l'étude d'un point de vue thermique du mécanisme réactionnel de l'élaboration des verres UOx. Dans un premier temps, une discussion sur le choix du système réactionnel représentatif des événements se déroulant à l'échelle du procédé lors de l'alimentation est proposée. La seconde section présente, sur la base des techniques d'analyses thermiques, thermogravimétriques et différentielles, la réponse thermique associée à la réactivité chimique entre la fritte de verre et le calcinat, système chimique retenu dans cette étude. Afin d'apporter des éléments de compréhension sur la phénoménologie du mécanisme réactionnel, nous nous sommes intéressés à l'identification de la nature des réactions mises en évidence par analyse thermique et à l'effet de la granulométrie des précurseurs sur la réactivité chimique.

2.1 Choix du système réactionnel

Lors de l'élaboration du verre en creuset froid, le bain de verre est alimenté de manière continue en calcinat et de façon discontinue en fritte de verre. Ceci favorise naturellement la prépondérance des interactions calcinat-bain de verre. Il est tout de même judicieux de souligner que les interactions verre-fritte de verre et verre calcinat peuvent également être présentes. Au vu des techniques d'analyses disponibles, la caractérisation du mécanisme réactionnel s'appuiera sur l'étude du système chimique constitué d'un mélange de fritte de verre et de calcinat. L'étude du calcinat seul en température n'est pas représentative car les études de Monteiro [3] ont montré que la présence de précurseurs vitreux (la fritte de verre) peut également jouer un rôle dans le mécanisme de décomposition du calcinat.

Contrairement aux travaux présentés dans la revue bibliographique sur les verres UOx¹, où les systèmes réactionnels étudiés sont souvent simplifiés, dans cette étude, les compositions chimique et massique complexes (tableau 2.1) représentatives des verres élaborés à l'échelle industrielle sont utilisées. L'objectif est de décrire au mieux les phénomènes ayant lieu du point de vue du procédé. Les compositions chimique et massique du calcinat sont indiquées en équivalent oxyde. Il est important de souligner qu'à la sortie du calcinateur (comme on le verra dans la section 2.3), certaines phases sont toujours présentes sous forme nitrates. La fritte de verre utilisée pour l'étude a été fabriquée dans les fours verriers classiques. Elle se présente sous forme de paillettes de l'ordre du centimètre.

1. La dénomination calcinat de type UOx utilisée tout le long de cette étude désigne le résidu sec issu de la calcination des solutions simulant les déchets nucléaires issus du retraitement des combustibles de type Uranium Oxyde utilisés dans les REP en cours d'activité.

2.1. Choix du système réactionnel

TABLEAU 2.1 – Compositions chimique et massique du calcinat et de la fritte de verre utilisée dans cette étude. La composition du calcinat est indiquée en équivalent oxyde. F/V représente le ratio massique entre la fritte de verre et le verre final obtenu

	Calcinat (en équivalent oxyde)	Fritte de verre	Verre final (F/V=0,76)
	% massique		
SiO ₂	-	58,20	44,25
B ₂ O ₃	0,26	17,50	13,37
Na ₂ O	24,45	6,30	10,65
Al ₂ O ₃	9,25	3,20	4,65
ZrO ₂	8,11	0,70	2,48
Cs ₂ O	5,24	-	1,26
BaO	3,85	-	0,92
ReO ₂	2,55	-	0,61
La ₂ O ₃	6,97	-	1,67
Ce ₂ O ₃	5,63	-	1,35
MoO ₃	6,81	-	1,63
RuO ₂	4,61	-	1,10
Pd	3,18	-	0,76
Autres	19,09	14,12	15,29

Préparation de l'échantillon

Les études de réactivité présentées dans ce chapitre ont été réalisées avec un mélange de granulométrie inférieure à 63 µm. Ce choix expérimental permet d'une part de faciliter le mélange et son homogénéité et d'autre part de favoriser la présence de sites réactionnels fritte de verre et calcinat. L'effet de la granulométrie est discuté par la suite.

Pour la préparation de l'échantillon (figure 2.1) et afin de sélectionner une gamme granulométrique précise, la fritte de verre est broyée à l'aide d'un vibro-broyeur et tamisée par la suite. Dans un second temps, le calcinat est tamisé à son tour. Les poudres sont ensuite intimement mélangées

dans un mélangeur dynamique tridimensionnel (communément désigné par Turbula) avec un ratio calcinat/fritte de verre permettant l'obtention rapport F/V (fritte de verre/verre final) cible, qui est ici de 0,76.

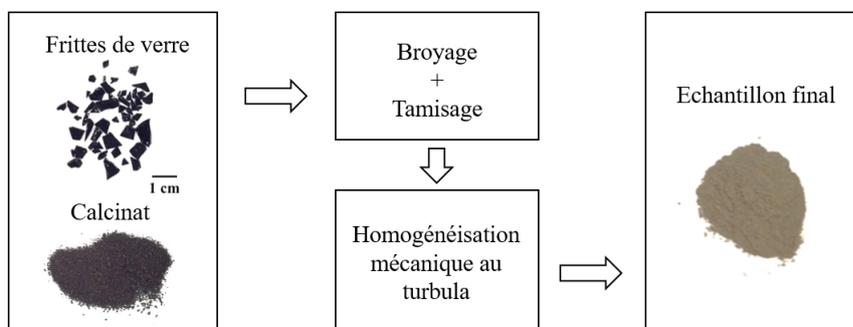


FIGURE 2.1 – Illustration des différentes étapes de préparation du mélange de fritte de verre et de calcinat en vue des études de réactivité.

Traitement thermique imposé

Les approches de caractérisation et d'identification des réactions chimiques mises en œuvre reposent sur de multiples techniques de caractérisation ex-situ et in-situ en température dans une gamme de température allant jusqu'à 1200°C (température nominale d'élaboration du verre en creuset froid). Elles sont réalisées dans des conditions anisothermes à vitesse de chauffe constante. Ce choix découle du fait que lors de l'élaboration en creuset froid, les précurseurs arrivent à la surface du bain de verre à une température inférieure à celle de ce dernier et sont donc soumis à une rampe de montée en température dépendante de la température initiale de la zone d'arrivée et de la vitesse de brassage. De plus, comparativement aux analyses isothermes, les analyses anisothermes présentent un certain nombre d'avantages. Elles permettent de :

- Étudier et modéliser la réaction dans une gamme de température étendue et à partir d'un seul échantillon ; par rapport aux conditions isothermes où de nombreuses expérimentations auraient été nécessaires pour balayer la même gamme de température. Ceci permet de résoudre en partie les problèmes de répétabilité avec des échantillons fortement hétérogènes.
- Éviter la problématique qui existe en conditions isothermes pour amener l'échantillon à la température cible.

2.2 Évolution thermique et massique des précurseurs

L'évolution thermique et massique du mélange de précurseurs lors d'un traitement thermique est dans un premier temps étudiée au travers de la technique d'analyses thermiques thermogravimétrique et différentielle (ATG/ATD). Cette technique permet de déterminer les domaines de

2.2. Évolution thermique et massique des précurseurs

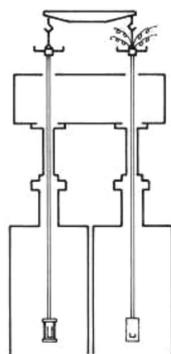
température associés aux effets thermiques et massiques qui se produisent au cours du mécanisme réactionnel lors d'un traitement thermique.

2.2.1 Dispositif expérimental

Les mesures ont été réalisées sur le dispositif TAG 2400 de la marque SETARAM équipé de creuset en alumine. Ce dispositif (figure 2.2) met en jeu deux fours identiques permettant ainsi de compenser l'effet de la poussée d'Archimède² lors du chauffage. La canne de mesure ATD est suspendue côté four "Mesure" et une canne-tare sans capteur est suspendue côté four "Référence". Les analyses ont été réalisées avec une masse d'environ 50 mg de mélange à une vitesse de 10°C/min.



(a) Image du dispositif



(b) Représentation schématique de la configuration globale



(c) Photo des creusets en alumine d'un volume de 100 µL

FIGURE 2.2 – Dispositif d'analyses thermogravimétriques et différentielles (ATG/ATD) SETARAM-TAG 2400 [40].

2.2.2 Méthode «run rerun»

La réponse thermique du système chimique dans des conditions expérimentales isobares dépend à la fois de sa capacité thermique à pression constante mais également des effets physico-chimiques exothermiques ou endothermiques dont il est le siège. Caractériser uniquement les effets thermiques liés aux réactions chimiques, comme envisagé dans cette étude, nécessite de dissocier ces deux origines. La méthode dite «run rerun» utilisée dans les travaux de Chun et *al.* [25] permet

2. Lors des expérimentations thermogravimétriques, la force créée par la masse de l'échantillon sur le bras du fléau qui le suspend est directement fonction de la densité du fluide qui l'entoure. Cette variation de la densité avec la température lors de la montée en température génère un phénomène de prise de masse apparente qui parasite la mesure.

d'isoler le flux de chaleur induit par les réactions ayant lieu. La procédure consiste à soumettre le même échantillon à deux rampes de montée en température successives, séparées par une phase de refroidissement. La différence entre les flux de chaleur mesurés durant les deux montées en température correspond au flux de chaleur net associés aux réactions chimiques. La validité de cette démarche repose sur deux hypothèses fondamentales :

- La quasi-totalité des réactions chimiques ont lieu durant la première phase de montée en température.
- La différence de variation de la capacité calorifique intrinsèque à pression constante de l'échantillon lors des deux montées en température est supposée négligeable devant la variation de l'enthalpie.

La figure 2.3 illustre le profil du traitement thermique utilisé dans cette étude. Une première chauffe suivie d'un palier isotherme est réalisée de la température ambiante jusqu'à 200°C pour éliminer les évènements thermiques associés à l'évaporation d'humidité accumulée lors du stockage des précurseurs. La phase « run » de 200°C à 1200°C est ensuite réalisée à une vitesse de chauffe (β) constante. Après une phase de stabilisation à 1200°C, un cycle de refroidissement est réalisé. À l'issue de cette dernière, une nouvelle montée en température identique à la précédente est réalisée. C'est la phase « rerun ». Plusieurs essais ont été réalisés sur l'échantillon afin de définir les temps nécessaires pour stabiliser la température à la valeur cible des plateaux isothermes et ainsi limiter ainsi l'effet des «over-shoot» de température. Cette méthode a été appliquée au mélange de fritte de verre et de calcinat à une vitesse de montée en température de 10°C/min.

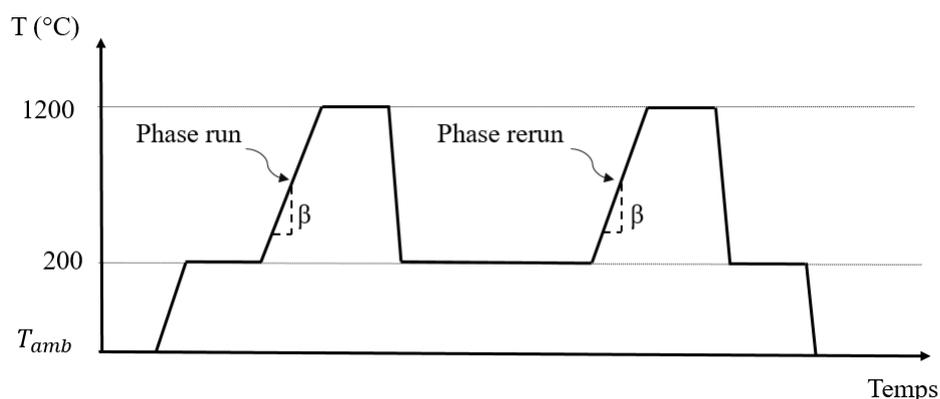


FIGURE 2.3 – Illustration du profil du traitement thermique adopté et basé sur la méthode «run rerun». La notation T_{amb} désigne la température ambiante et β la vitesse de chauffe.

2.2.3 Résultats

La figure 2.4 illustre le profil des courbes brutes extraites du logiciel constructeur associé au dispositif.

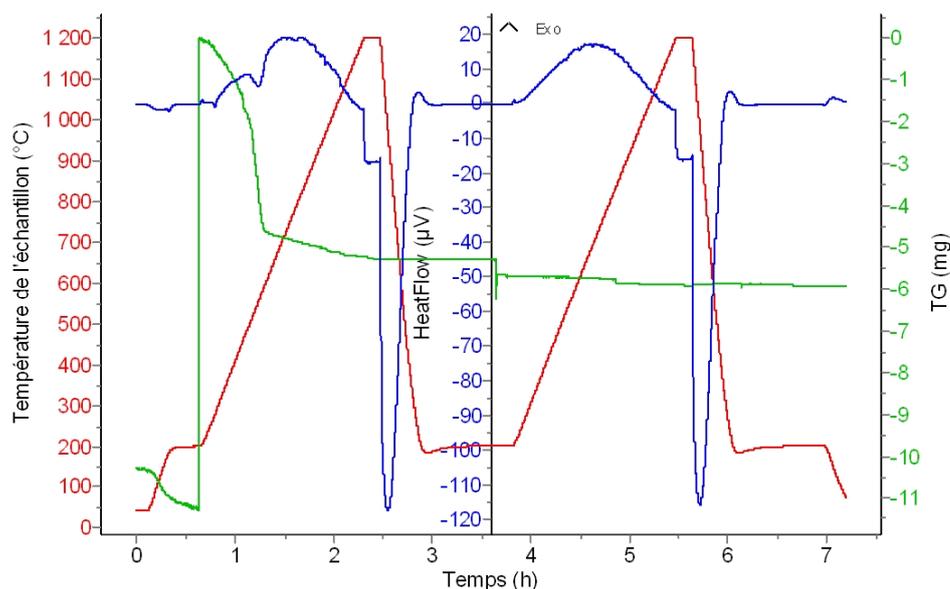


FIGURE 2.4 – Profils des signaux bruts extraits du dispositif ATD/ATG lors de la procédure run/rerun à 10 °C/min sur un mélange de fritte de verre et de calcinat.

Les figures 2.5-a et 2.5-b illustrent l'évolution du flux de chaleur massique et de la masse relative du mélange de précurseurs entre 200°C et 1200°C lors du traitement thermique à 10°C/min lors des phases run et rerun.

Durant la phase «run», le mécanisme réactionnel est caractérisé par une perte de masse essentiellement localisée (à environ 90%) sur la plage de température allant de 200°C à 650°C. Cette perte de masse est accompagnée d'effets thermiques essentiellement endothermiques avec un pic majeur situé autour de 600°C. À plus haute température, une perte de masse de faible intensité est également observée accompagnée de fluctuations de faible intensité du flux de chaleur.

On peut observer sur les profils correspondant à la phase «rerun» qu'aucun pic n'est détecté et que la masse reste globalement constante. Il faut toutefois souligner une perte de masse de faible amplitude (<1%) observée vers 800°C pouvant être associée à la volatilité des alcalins de la matrice vitreuse³. Ces observations permettent de valider une des hypothèses de la méthode «run rerun» selon laquelle toutes les réactions chimiques associées à des effets thermiques détectables ont lieu durant la première montée en température.

3. Cet aspect sera discuté dans la section 2.3.

La différence de flux de chaleur massique entre les deux phases correspond au flux de chaleur massique net (figure 2.5-c) associée aux réactions chimiques. Comme on peut le constater, le mécanisme présente un profil thermique complexe avec différents pics et épaulements, caractéristiques de multiples réactions superposées. Deux types de phénomènes se distinguent :

- entre 200°C et 800°C, le signal présente un comportement endothermique avec un pic majeur situé autour de 600 °C. Ce qui signifie que sur cette plage les réactions chimiques qui ont lieu tendent à absorber de l'énergie au milieu environnant
- Au delà de 800°C, le comportement du signal s'inverse et devient exothermique, traduisant ainsi le déroulement d'évènements cédant de l'énergie.

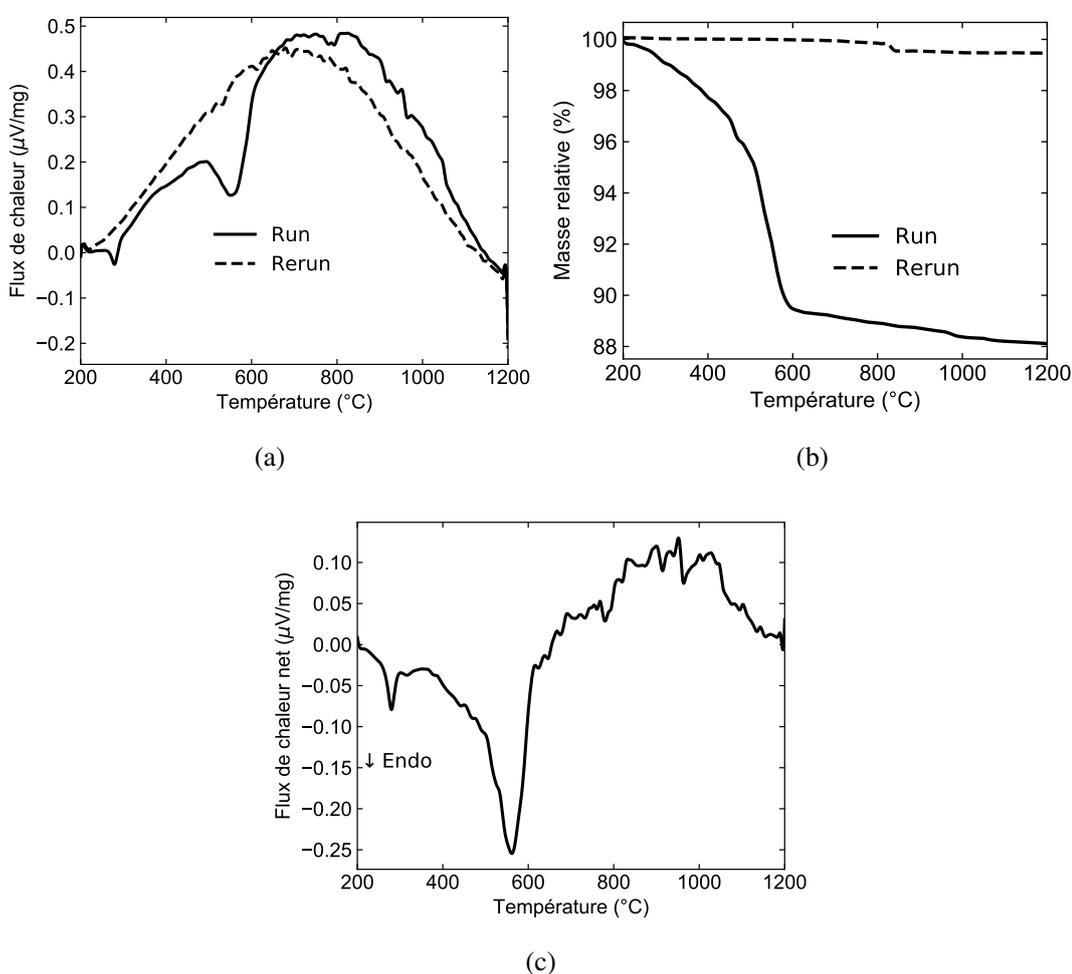


FIGURE 2.5 – Évolution du flux de chaleur massique (a) et de la masse relative (b) associés aux phases run et rerun lors du traitement thermique d'un mélange de fritte de verre et de calcinat à 10°C/min. Illustration du flux de chaleur net associé aux réactions chimiques (c).

Avant de passer à la caractérisation d'un point de cinétique et enthalpique du mécanisme réactionnel, nous nous sommes intéressés à l'identification des réactions chimiques associées à ces effets thermiques.

2.3 Essais d'identification des réactions chimiques

Cette section présente l'ensemble des études réalisées dans le but d'identifier des réactions chimiques associées aux pics endothermiques et exothermiques mis en évidence par les analyses thermiques ATD/ATG. Les démarches mises en œuvre reposent sur l'analyse le long du mécanisme réactionnel :

- des gaz émis,
- de l'évolution microstructurale,
- des phases cristallines en présence.

2.3.1 Analyses des gaz émis

La première approche mise en œuvre consiste à analyser les gaz émis au cours du mécanisme réactionnel. La méthode utilisée repose sur le couplage des techniques de thermogravimétrie et de spectrométrie de masse. Les mesures ont été réalisées au laboratoire du groupe KEP TECHNOLOGIES. Il s'agit là de la première analyse de ce type réalisée dans le cadre des études du mécanisme réactionnel de l'élaboration de verres UOx.

2.3.1.1 Description du dispositif

Le dispositif (figure 2.6) est constitué d'un appareil de mesure thermogravimétrique (SETSYS-TGA) couplé à un spectromètre de masse (MS-Supersonic). L'échantillon est placé dans un creuset d'alumine chauffé de la température ambiante à 1200°C à 30°C/min. Les gaz dégagés sont recueillis dans la chambre ATG à travers un orifice situé en dessous des creusets. Grâce à un système de vide primaire et secondaire, les gaz sont aspirés et presque instantanément transmis à la source d'ionisation du spectromètre de masse. Cette technique de double dépressurisation permet d'atteindre une vitesse de transmission élevée, limitant ainsi toute condensation ou recombinaison et permettant de fait la détection des espèces de masse élevée (au-dessus de 500 uma⁴).

4. uma : Unité de Masse Atomique

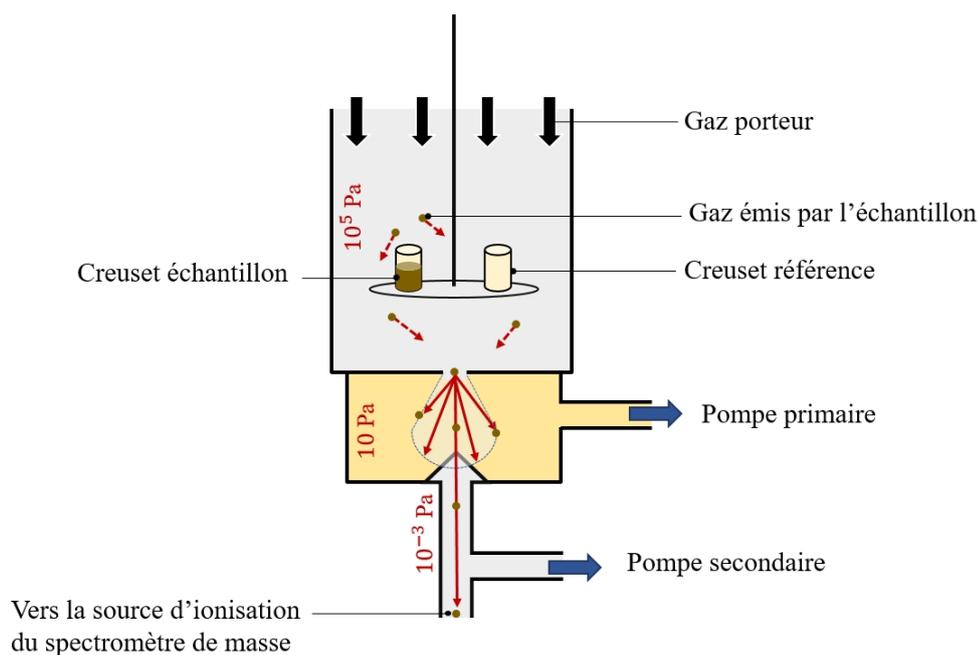


FIGURE 2.6 – Principe de fonctionnement du couplage de la thermogravimétrie avec un spectromètre de masse. Méthode utilisée pour l'analyse des gaz émis lors d'un traitement thermique d'un mélange fritte de verre et calcinat.

2.3.1.2 Résultats

La figure 2.7-a montre l'évolution de la perte de masse et sa dérivée en fonction de la température sur la plage allant de 200°C à 1200°C . Comme observé dans la section précédente, la majeure partie de la perte de masse constatée se déroule entre 200°C et 650°C , gamme de température des effets endothermiques. L'analyse des données de spectroscopie de masse (figure 2.7-b) révèle que cette perte de masse est essentiellement associée à la détection des molécules de H_2O , OH , NO_2 , O_2 , CO_2 . En dessous de 400°C , il s'agit essentiellement des pics de H_2O , OH , CO_2 . La perte de masse associée à l'émanation de ces gaz est relativement faible (inférieure à 10% de la perte de masse totale). D'un point de vue chimique, ces gaz peuvent être libérés par des réactions de décomposition des hydroxydes ou des hydrates encore présents dans le calcinat. Le dégagement de CO_2 observé peut être lié à la présence de résidus de carbone :

- dans la fritte de verre, présence liée au procédé de fabrication de cette dernière dans des fours à gaz,
- dans le calcinat, présence liée au sucre utilisé comme adjuvant dans le procédé de calcination.

La majorité de la perte de masse a lieu entre 400°C et 650°C et est associée à l'émanation du NO_2 et du O_2 . Il s'agit des processus de décomposition des nitrates toujours présents dans le calcinat à l'issue de la calcination (voir section 2.3.3).

2.3. Essais d'identification des réactions chimiques

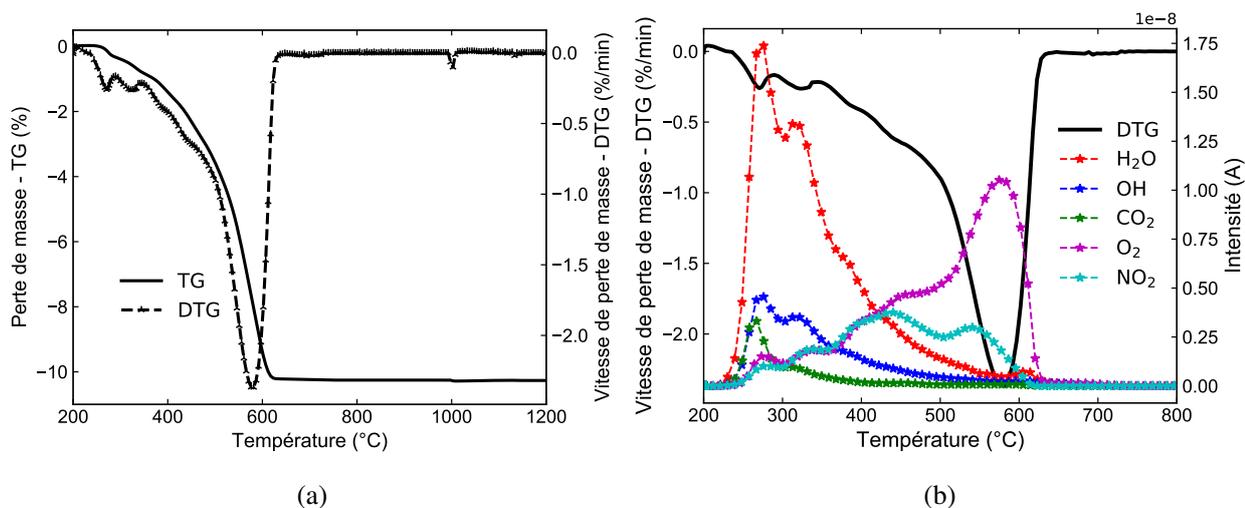


FIGURE 2.7 – Évolution de la perte de masse et sa dérivée en fonction de la température (a). Évolution de l'intensité des gaz détectés par spectrométrie de masse (b). Analyse thermique réalisée sur mélange fritte de verre et calcinat à 30°C/min.

Des déviations en intensité associées à des composés contenant du rhénium et du bore (RbReO₃, RbReO₄, B₂O) sont également détectées. Le rhénium et les borates sont connus pour leur volatilité [41, 42].

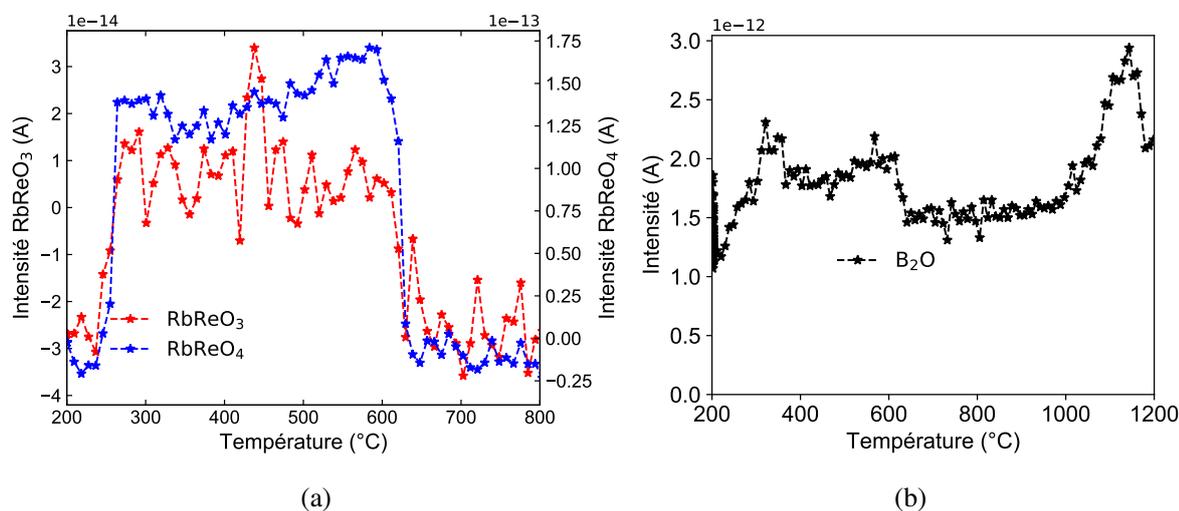


FIGURE 2.8 – Evolution de l'intensité des composés (RbReO₃, RbReO₄, B₂O) détectés lors d'un traitement thermique du mélange fritte de verre et calcinat à 30°C/min.

2.3.2 Évolution microstructurale

Des techniques d'analyses d'images ont été déployées afin de suivre l'évolution microstructurale du système chimique de long du mécanisme réactionnel lors d'un traitement thermique non-

isotherme. L'objectif est d'identifier d'autres événements non associés à une perte de masse mais pouvant avoir des effets thermiques.

2.3.2.1 Procédure

La procédure repose sur l'utilisation de la Microscopie Électronique à Balayage (MEB). Cette technique permet d'acquérir des images de la surface d'un échantillon à haute résolution à partir d'un contraste soit chimique, soit topologique et est basée sur le principe de l'interaction rayonnement-matière.

Avant l'analyse, le mélange de précurseurs est chauffé à 10 °C/min dans un four à moufle jusqu'à différentes températures caractéristiques (voir figure 2.9 où $T_1 = 300^\circ\text{C}$, $T_2 = 450^\circ\text{C}$, $T_3 = 650^\circ\text{C}$, $T_4 = 800^\circ\text{C}$, $T_5 = 950^\circ\text{C}$, $T_6 = 1100^\circ\text{C}$, $T_7 = 1200^\circ\text{C}$). Pour assurer la meilleure homogénéité thermique possible de l'échantillon, des creusets de petit volume identiques à ceux utilisés pour les mesures ATD/ATG sont utilisés. Un pré-traitement thermique avant la chauffe similaire à celle réalisée en ATD/ATG (ie. une chauffe jusqu'à 200°C suivie d'un palier isotherme) est également réalisé afin de se mettre dans des conditions les plus identiques possibles. Une fois les températures cibles atteintes, les creusets sont sortis du four à chaud et refroidis à température ambiante. Les observations, réalisées à l'aide du dispositif VEGA3 TESCAN, ont été menées en collaboration avec le Laboratoire d'Étude de la Matière en Mode Environnemental (L2ME) de l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM).

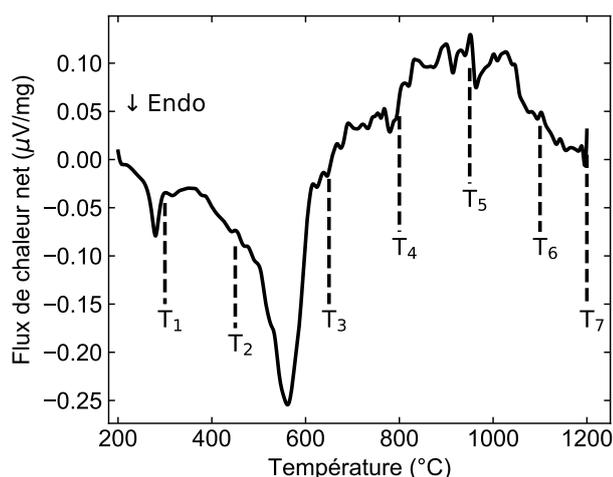


FIGURE 2.9 – Différents points d'arrêt du mécanisme réactionnel lors d'un traitement thermique à 10°C/min en vue des analyses MEB.

2.3.2.2 Résultats

Images MEB

2.3. Essais d'identification des réactions chimiques

Les figures 2.10 à 2.14 illustrent les images MEB des échantillons traités à différentes températures.

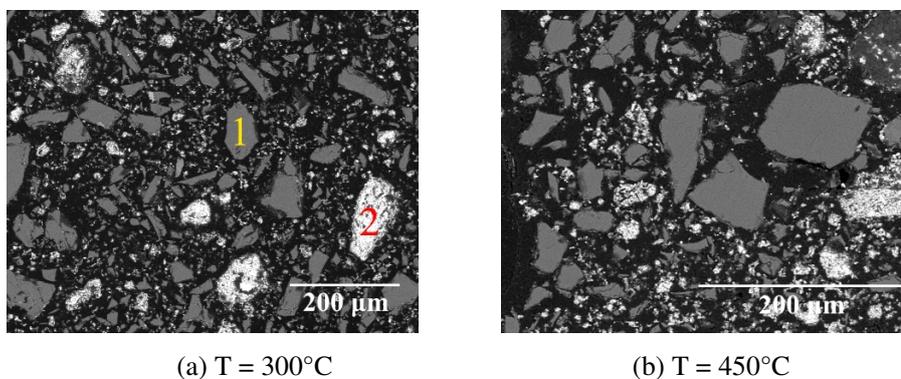


FIGURE 2.10 – Images MEB de l'état du mélange réactionnel à 300°C et à 450°C lors d'un traitement thermique à 10 °C/min. Les indices 1, 2 désignent respectivement la fritte de verre, le calcinat.

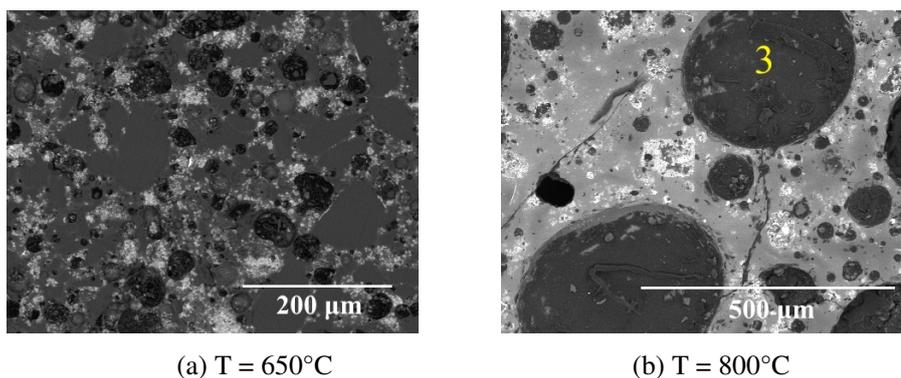


FIGURE 2.11 – Images MEB de l'état du mélange réactionnel à 650°C et à 800°C lors d'un traitement thermique à 10°C/min. l'indice 3 désigne la trace des bulles

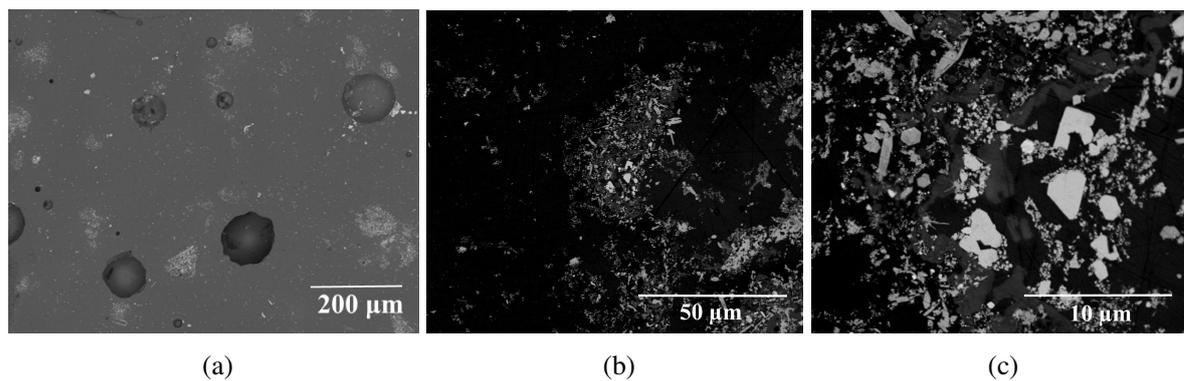


FIGURE 2.12 – Images MEB de l'état du mélange réactionnel à 950°C lors d'un traitement thermique à 10°C/min. Présence de sursaturation locale en éléments du calcinat et de bulles résiduelles.

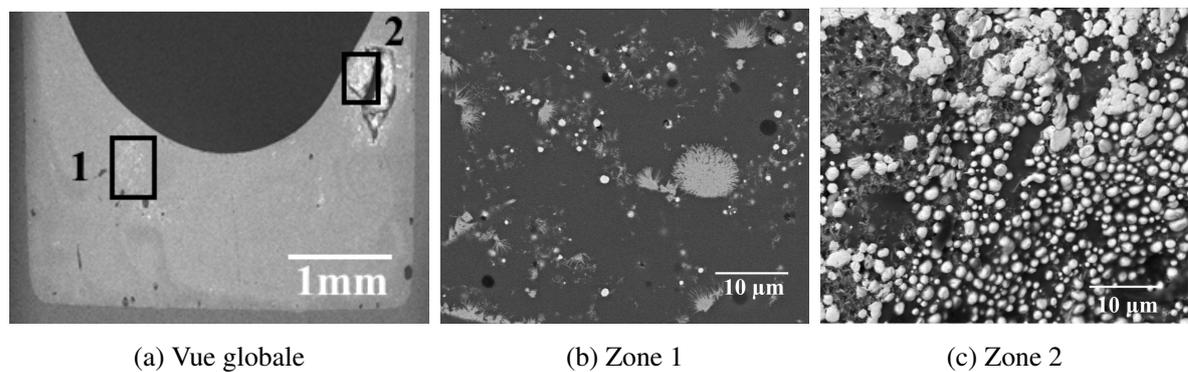


FIGURE 2.13 – Images MEB de l'état du mélange réactionnel à 1100°C lors d'un traitement thermique à 10°C/min. Matrice quasi homogène avec présence de cristaux d'intermédiaires réactionnels de type RuO_2 (Zone 1) et de billes riches en palladium (Zone 2 : Forte concentration autour d'une grosse bulle résiduelle).

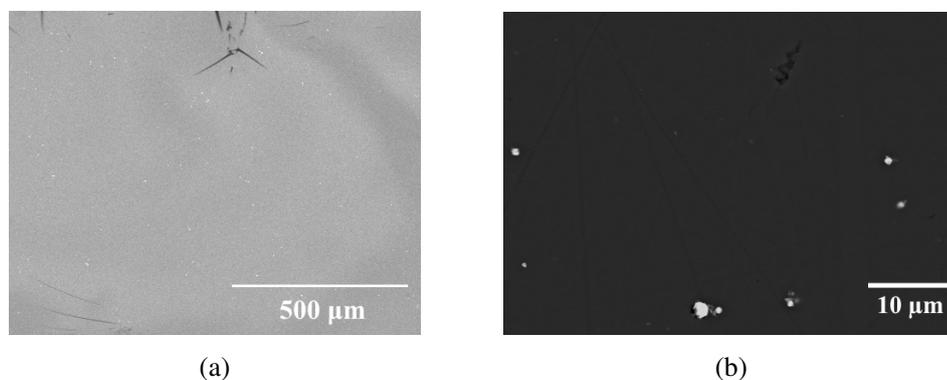


FIGURE 2.14 – Image MEB à 1200°C du mélange réactionnel lors d'un traitement thermique à 10°C/min. Matrice homogène avec présence de particules de platinoïdes insolubles dans le verre.

Analyse des résultats

À 300°C, un frittage de l'échantillon est observé soulignant ainsi un phénomène de fusion. Il pourrait s'agir de la fusion du nitrate de sodium dont la température de fusion se situe autour de 300°C [3, 43, 44]. Entre 300°C et 450°C, aucune autre modification microstructurale n'est observée au MEB.

À 650°C, un ramollissement de la fritte de verre est observé, formant ainsi une phase continue entourant le calcinat (figure 2.11). Cette modification du milieu s'accompagne d'une apparition de bulles dans la zone d'interaction entre la fritte de verre et le calcinat, un phénomène de bullage qui atteint son paroxysme vers 800°C. Tout d'abord, la température à laquelle ce ramollissement est observée est en adéquation avec la valeur de la température de transition vitreuse de la fritte de verre alumino-borosilicate de sodium. En effet comme le montre la figure 2.15, la température de transition vitreuse⁵ conventionnelle obtenue à partir de mesure ATD et basée sur la méthode des tangentes est de 524°C à 10°C/min et pour une granulométrie inférieure à 63 µm.

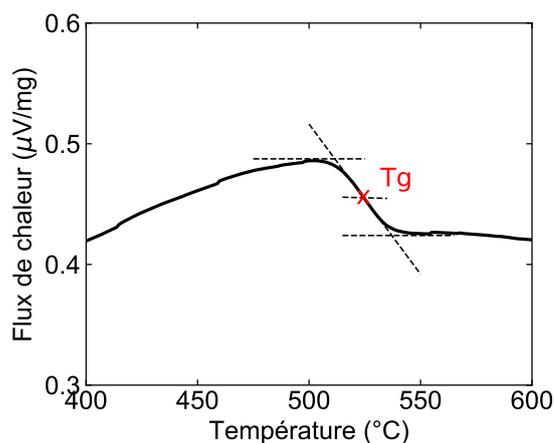


FIGURE 2.15 – Température de transition vitreuse de la fritte de verre déterminée par ATD à 10°C/min et pour une granulométrie inférieure à 63 µm.

Ensuite, avec ce phénomène de ramollissement de la fritte de verre, l'échantillon passe d'un état de solide poreux à un état viscoélastique continu avec une viscosité élevée (de l'ordre de 10^3 Pa.s, voir chapitre 4) à cette température. Les gaz s'y retrouvent donc piégés formant ainsi des bulles. La formation de ces bulles est liée aux gaz issus des réactions de décomposition ayant lieu après le ramollissement de la fritte de verre. Il est important de souligner qu'outre les gaz émanants des réactions chimiques, la formation des bulles peut également être liée à l'air piégé dans l'échantillon.

5. La température de transition vitreuse correspond au passage progressif des caractéristiques d'un solide à celles d'un liquide viscoélastique. S'agissant d'une transformation progressive, la transition vitreuse est caractérisée par une température de début et de fin et une température conventionnelle

Une analyse⁶ plus poussée de cet effet d'expansion a donc été réalisée par microscopie haute température HSM (Hot Stage Microscopy). Dans cette démarche, l'échantillon est mis sous forme de pastille permettant ainsi de minimiser la présence d'air initial. Les résultats mettent également en évidence cet effet d'expansion comme le montre la figure 2.16. En effet on peut constater une diminution des paramètres géométriques (aire et hauteur) à partir de la température de transition vitreuse puis une expansion dont le maximum est atteint vers 760°C. Avec l'augmentation de la température et par conséquent la diminution de la viscosité apparente (visible avec la chute des paramètres géométriques sur les courbes HSM), le milieu réactionnel s'est fluidifié. Ce qui permet aux bulles de s'échapper.

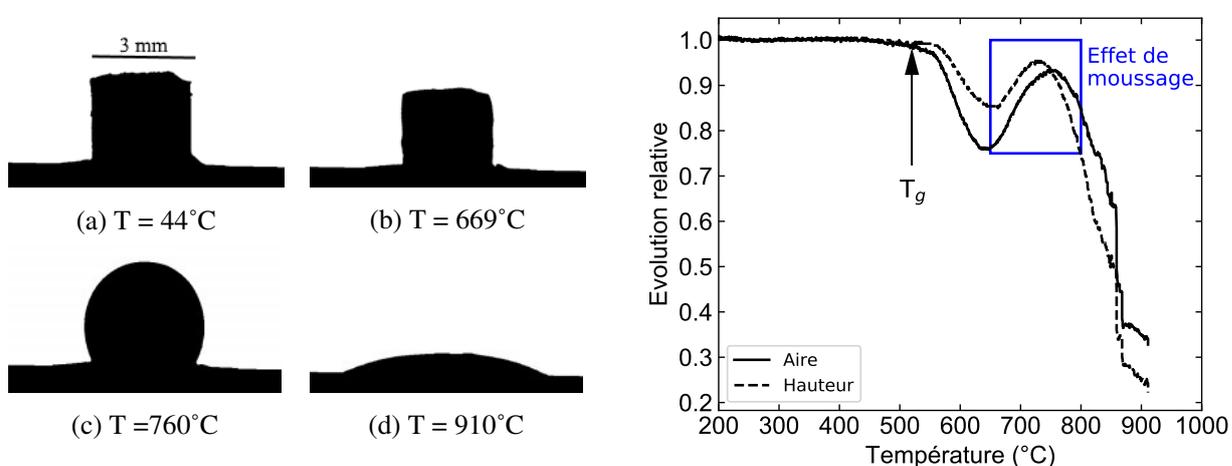


FIGURE 2.16 – Évolution morphologique d'une pastille de fritte de verre et de calcinat au cours du temps lors d'un traitement thermique à 10°C/min. Suivi des grandeurs caractéristiques de la pastille en fonction de la température.

Les évènements exothermiques détectés après 650°C pourraient donc être en partie liés à ces phénomènes de «moussage».

À 950°C, outre les bulles persistantes, on peut constater des sursaturations locales en calcinat (figure 2.12) favorables à la formation d'intermédiaires réactionnels [3, 8] qui se dissolvent par la suite avec l'augmentation de la température. Ces phénomènes de cristallisation peuvent également par définition générer des effets exothermiques.

À 1100°C, avec l'augmentation de la température, les grains de calcinat ne sont plus visibles, synonyme de la dissolution quasi complète des éléments du calcinat dans la matrice vitreuse. Il subsiste néanmoins à cette température, comme le montre la figure 2.13 des cristaux d'oxyde de

6. Les analyses HSM ont été réalisées en collaboration avec l'unité de catalyse et chimie du solide de Lille. Cette approche par imagerie consiste à projeter l'image de l'échantillon sur une caméra haute résolution permet ainsi de suivre les changements géométrique de l'échantillon lors du traitement thermique.

2.3. Essais d'identification des réactions chimiques

ruthénium (RuO_2) et des billes riches en palladium (Pd).

À 1200°C , comme l'illustre la figure 2.14, une quasi homogénéité de la matrice est observée avec présence de billes de platinoïdes insolubles dans le verre. Ce constat valide une des hypothèses de l'utilisation de la méthode run/rerun où l'on suppose que toutes les réactions chimiques ont lieu durant la première montée en température.

2.3.3 Nature des phases en présence le long du mécanisme réactionnel

Des analyses plus poussées ont été réalisées afin de tenter d'obtenir des informations sur la nature des phases en présence au cours du mécanisme réactionnel. Ces analyses reposent sur la technique de diffraction aux rayons X in-situ (ie. en température), une technique qui permet de déterminer les phases présentes d'après leur structure cristalline.

2.3.3.1 Dispositif expérimental

Les expériences sont menées en collaboration avec le laboratoire des Interfaces de Matériaux en Évolution (LIME) de l'ICSM au moyen d'une chambre à haute température montée dans un diffractomètre de rayons X. Ce montage permet l'acquisition des diffractogrammes lors d'une montée en température sous atmosphère contrôlée.

Dans le cadre de cette étude, les mesures ont été réalisées de la température ambiante à 1100°C à une vitesse de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Les diffractogrammes sont acquis au début et la fin de l'expérimentation ainsi que lors des paliers isothermes d'une demi-heure tous les 100°C . L'identification des phases cristallines est réalisée à l'aide du logiciel EVA, et par comparaison des diffractogrammes avec les bases de données cristallographiques (fiches JCPDS).

2.3.3.2 Résultats

La figure 2.17 illustre la mise en place de l'échantillon ainsi que son état avant et après analyse. Les paragraphes suivants présentent les diffractogrammes sans prise en compte de la phase amorphe.

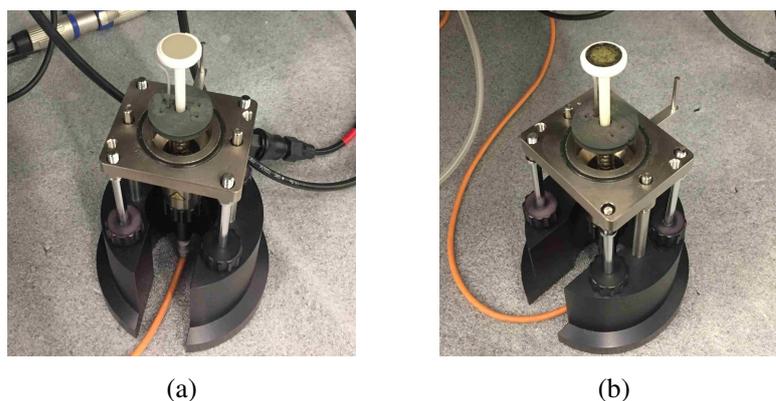


FIGURE 2.17 – Illustration de l’échantillon avant (a) et après (b) analyse DRX-in situ du mélange fritte de verre et calcinat.

État initial avant traitement thermique

L’analyse DRX du mélange (figure 2.18) avant le début du traitement thermique révèle la présence de nitrate de sodium et d’alcalino-terreux (Sr et/ou Ba). Cette présence de nitrate peut s’expliquer par le fait que la température de décomposition de ces composés nitrates⁷ même en présence d’autres éléments est supérieure à la température maximale atteignable par le calcinateur. Les analyses soulignent également la présence d’oxyde mixte de césium et rhénium. Il faut noter que d’autres phases cristallines peuvent être présentes mais soit dans une quantité inférieure à la limite de détection de la DRX soit cachées par la phase amorphe.

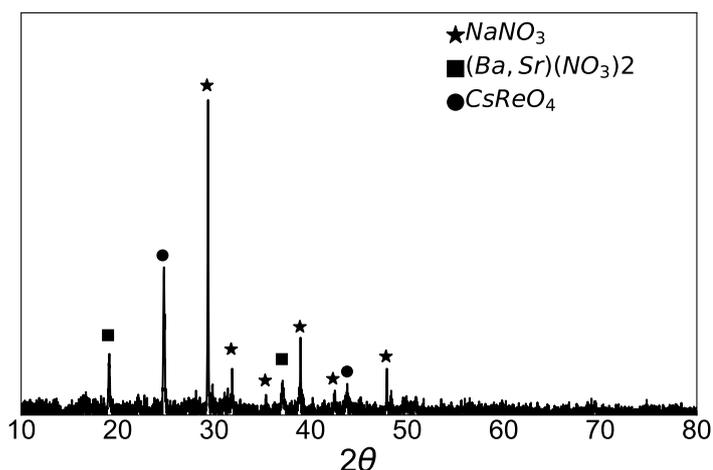


FIGURE 2.18 – Diffractogramme du mélange de fritte de verre et de calcinat avant le traitement thermique.

7. Les travaux de Kawai et *al.* [43] présentent une étude très détaillée de la température de décomposition de plusieurs nitrates.

Évolution en température

Les figures 2.19 et 2.20 montrent l'évolution de la structure cristalline du système réactionnel à différentes températures lors du traitement thermique.

- À 100°C et à 200°C, la constitution cristalline du système réactionnel reste identique à celle du départ.
- L'analyse du diffractogramme à 300°C souligne une absence de phase cristalline. Cet aspect du spectre s'explique en partie par la fusion du nitrate de sodium, composant majeur du calcinat, qui vient s'ajouter à un mélange composé essentiellement de phase amorphe. Cette fusion intervient autour de 300°C. La non-détection des nitrates d'alcalinoterreux (Ba, Sr) et du CsReO_4 pourrait être une conséquence directe de la fusion du nitrate de sodium qui défavorise la détection de ces éléments qui de plus sont initialement présents dans de faible quantité. Il est important de souligner que la non-détection du CsReO_4 pourrait également être liée à la volatilité du rhénium déjà mise en évidence lors des analyses par spectrométrie de masse.
- Les diffractogrammes à 400°C et 500°C mettent en évidence la formation d'intermédiaire réactionnel de type $\text{Ba}(\text{MoO}_4)$ issu des réactions entre les éléments du calcinat. À cette température (inférieure à la température de transition vitreuse de la fritte de verre), la fritte de verre est inerte.
- Après la transition vitreuse comme on peut l'observer à 600°C, la formation d'une phase de type $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ met en évidence le début des interactions entre le calcinat et la fritte de verre, des interactions qui modifient la cinétique de dénitrification [3] et qui conduisent à la formation d'intermédiaires réactionnels comme le montrent les diffractogrammes acquis à 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C. Il reste des composés dont la nature n'a pas pu être identifiée, notamment à 700°C.
- À partir de 1000°C et 1100°C, ne subsistent que des cristaux d'oxydes de ruthénium et des platinoïdes composés de palladium avec une faible teneur en tellure. La décroissance de l'intensité des pics pourrait être associée à la fluidification de l'échantillon et à la dispersion des cristaux.

Ces platinoïdes, insolubles dans le verre, sont également détectés sur la caractérisation réalisée à froid, après le traitement thermique et le refroidissement de l'échantillon (figure 2.21).

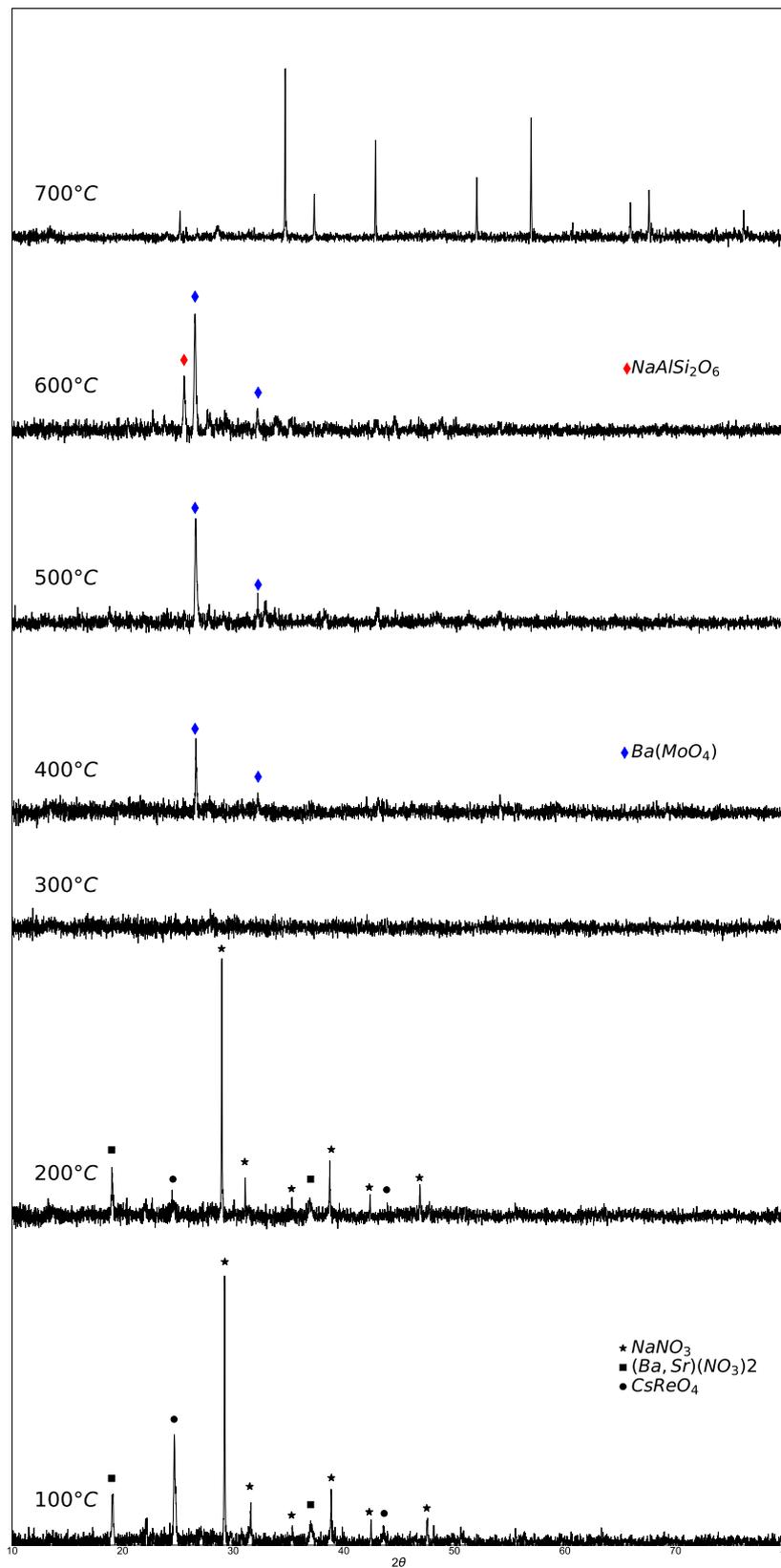


FIGURE 2.19 – Diffractogrammes du mélange de fritte de verre et de calcinat pour des températures allant de 100 à 700°C lors d'un traitement thermique à 10°C/min .

2.3. Essais d'identification des réactions chimiques

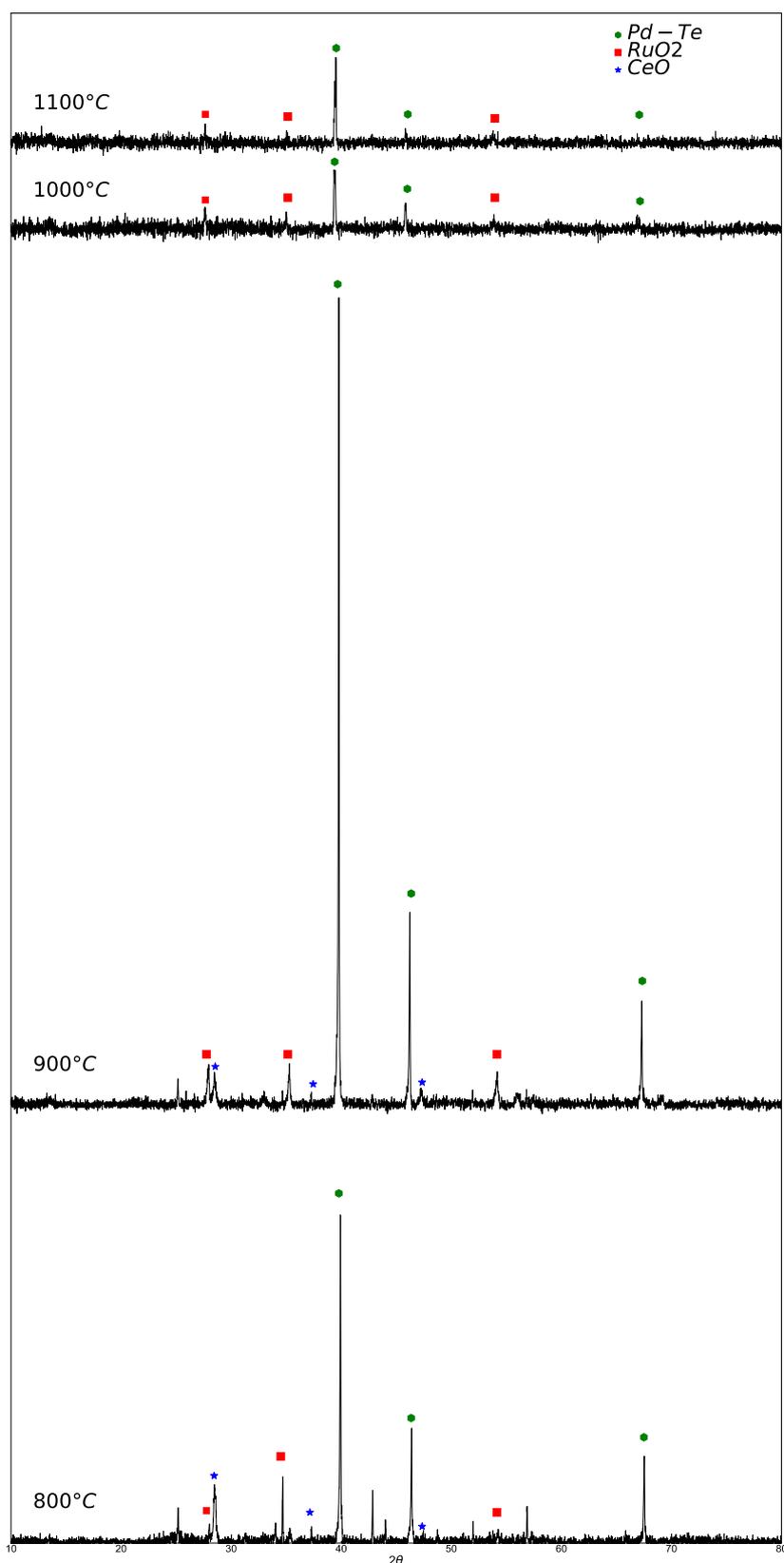


FIGURE 2.20 – Diffractogrammes du mélange de fritte de verre et de calcinat pour des températures allant de 800 à 1100°C lors d'un traitement thermique à 10°C/min.

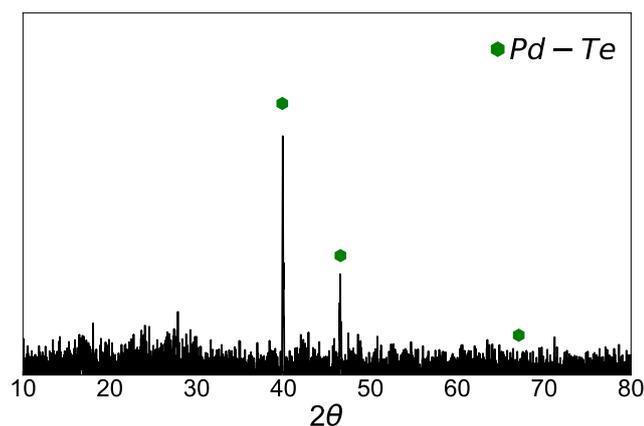


FIGURE 2.21 – Diffractogramme du mélange de fritte de verre et de calcinat après traitement thermique à 10°C/min jusqu’à 1100°C puis refroidissement jusqu’à la température ambiante.

2.3.4 Bilan des observations

Il ressort de ces analyses que les évènements endothermiques mis en évidence par ATG/ATD entre 200°C et 650°C sont liées à des mécanismes de décomposition avec départ de gaz ainsi qu’à la fusion à basse température du nitrate de sodium. D’autres évènements non identifiés dans cette étude peuvent également être présents dans cette gamme de températures notamment la formation d’eutectique $\text{NaNO}_3\text{-NaNO}_2$ [45] ou la transformation allotropique du NaNO_3 à l’état solide [3]. À hautes températures, les analyses révèlent un phénomène de moussage qui décroît avec la fluidification du milieu réactionnel mais aussi la formation et la dissolution d’intermédiaires réactionnels pouvant engendrer des effets exothermiques. Ces observations sont en accord avec la description phénoménologique du mécanisme réactionnel[3, 7, 46]. Dans la section suivante, une étude de l’effet de la granulométrie des précurseurs sur la réactivité est exposée.

2.4 Étude de l’influence de la granulométrie

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à l’effet de la granulométrie des précurseurs car, comme le montre la figure 2.22, le spectre granulométrique du calcinat⁸ à la sortie du calcinateur est assez large.

Une étude exploratoire de sensibilité des effets thermiques et massiques vis à vis de ce paramètre a été réalisée par ATD/ATG sur des mélanges de précurseurs de différentes granulométries (inférieure à 63 μm , entre 250 et 500 μm et supérieure à 1 mm). La figure 2.23 montre l’évolution du flux de chaleur net et de la masse en fonction de la température pour les différentes granulo-

8. Analyse granulométrique réalisée à l’aide d’une tamiseuse à vibration (Modèle AS 200 de la marque Retsch).

2.4. Étude de l'influence de la granulométrie

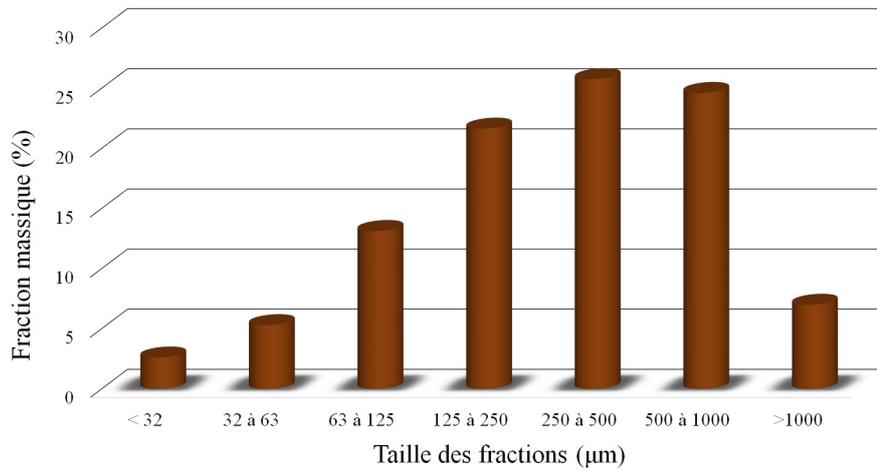


FIGURE 2.22 – Illustration du spectre granulométrique d'un calcinat.

métriques lors d'un traitement thermique à 10°C/min. Dans cette première analyse, on fait varier la granulométrie de la fritte de verre et du calcinat de manière simultanée.

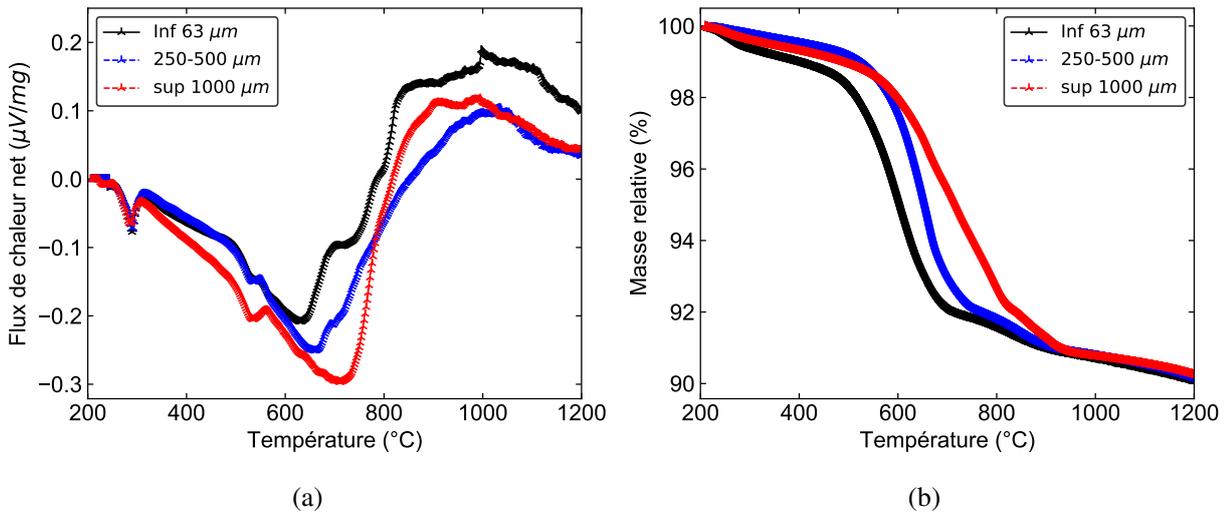


FIGURE 2.23 – Effet de la granulométrie du mélange fritte de verre et calcinat sur l'évolution thermique et massique lors d'un traitement thermique à 10°C/min.

Les phénomènes se déroulant à basses températures (inférieures à 300°C) présentent une indépendance vis-à-vis de la granulométrie. Néanmoins le pic majeur associé à la dénitrification est sensible à la taille des grains. En effet, un décalage vers les hautes températures et un étalement sur une gamme de températures plus étendue sont observés lorsque la granulométrie augmente. Cette observation peut être liée par deux facteurs :

- L'effet de la surface spécifique : Il est connu que plus la surface exposée est grande plus la cinétique est rapide [47, 48].

— La modification de la réactivité chimique notamment avec d'autres enchaînements du processus. Les évènements endothermiques étant essentiellement associés à des pertes de masse, des analyses de spectroscopie de masse à différentes granulométries seraient nécessaire pour éclaircir ce point.

La figure 2.24 détaille l'effet de la granulométrie de chacun des composants sur l'évolution de la masse de l'échantillon pour deux tailles de grains (inférieures à 63 μm et supérieures à 1 mm). On peut constater que la granulométrie de chaque composant (fritte de verre ou calcinat) impacte la cinétique de dénitration. L'effet de la taille des grains de la fritte de verre semble être plus important soulignant le rôle de la fritte de verre dans la cinétique de dénitration déjà mis en évidence dans les travaux de Monteiro [3].

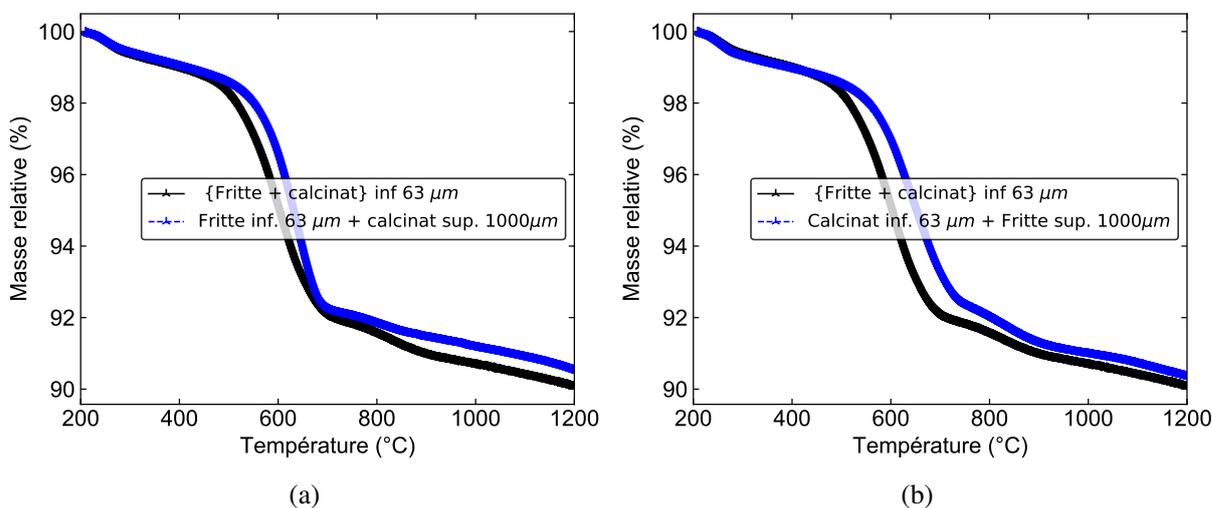


FIGURE 2.24 – Impact de la granulométrie du calcinat (a) et de la fritte de verre (b) sur le mécanisme de décomposition.

2.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré que les effets thermiques associés aux réactions chimiques caractéristiques du mécanisme réactionnel entre les précurseurs du verre peuvent être mis en évidence par analyses thermiques et en utilisant la méthode run rerun inspirée de la littérature.

L'identification des réactions chimiques associées aux pics endothermiques et exothermiques a également fait l'objet d'une attention toute particulière. Les différentes techniques expérimentales mises en œuvre ont permis d'associer les effets endothermiques à la fusion du nitrate de sodium et à la décomposition thermo-activée des nitrates, hydroxydes et hydrates. Quant aux effets exothermiques, les analyses montrent qu'ils peuvent être liés à la formation d'intermédiaires réactionnels et également à des effets thermiques liés aux phénomènes de moussage.

Si les évènements endothermiques notamment les réactions de dénitration peuvent être présents à l'échelle du creuset froid, la présence des effets exothermiques est en quelques points discutables. D'une part, les phénomènes de moussage observés seraient peu ou pas présents du fait de la viscosité du bain de verre. D'autre part les phénomènes de sursaturation locale favorisant la cristallisation seront limités par le brassage mécanique qui assure une homogénéité chimique. Dans la suite de cette étude, nous nous intéresserons exclusivement aux effets endothermiques. Afin de traiter la problématique dans sa quasi-globalité, l'effet de la granulométrie des précurseurs a également été abordé dans ce chapitre. Les données ATG/ATD soulignent l'effet de ce paramètre sur la cinétique de dénitration. Afin d'accroître la représentativité de la description des phénomènes se déroulant à l'échelle du creuset froid à partir d'un mélange de fritte de verre et calcinat, une attention particulière devra être portée sur le choix de la granulométrie des précurseurs.

Le chapitre suivant présente la caractérisation et la modélisation du mécanisme des effets endothermiques d'un point de vue cinétique et enthalpique.

3 | Caractérisation et modélisation du mécanisme réactionnel d'un point de vue cinétique et enthalpique

3.1	Caractérisation cinétique et enthalpique du mécanisme réactionnel	52
3.1.1	Dispositif expérimental et méthodologie	52
3.1.2	Résultats	53
3.1.3	Construction de la cinétique chimique en vue de la modélisation	55
3.2	Modélisation mathématique	56
3.2.1	Hypothèses et formulation du modèle	56
3.2.2	Identification des paramètres cinétiques apparents	60
3.3	Conclusion	70

Dans le chapitre précédent ont été mis en évidence et discutés les mécanismes réactionnels complexes ayant lieu lors de l'élaboration des verres UOx. La simulation numérique de ces aspects chimiques et les effets thermiques associés requiert une description du mécanisme d'un point de vue cinétique et enthalpique. Dans cette perspective, des analyses thermiques par calorimétrie différentielle couplée à la thermogravimétrie ont été réalisées et sont présentées dans la première section de ce chapitre. Le second volet détaille l'approche de modélisation et les différentes hypothèses de base adoptées.

3.1 Caractérisation cinétique et enthalpique du mécanisme réactionnel

3.1.1 Dispositif expérimental et méthodologie

La démarche mise en œuvre est basée sur l'utilisation du couplage des techniques d'analyses thermogravimétriques et de calorimétrie différentielle à balayage en température (ATG/DSC). Ce dispositif permet de suivre d'une part lors d'un traitement thermique, l'évolution thermique et massique de l'échantillon. D'autre part, il permet également de quantifier de manière relativement précise (comparativement à la technique ATD), l'enthalpie de réaction associée aux effets thermiques.

Les analyses sont réalisées sur le dispositif THEMYS de la marque SETARAM dans des conditions anisothermes à différentes vitesses de chauffe (10°C/min, 20°C/min, 30°C/min et 40°C/min). La réalisation des mesures à différentes vitesses de montée en température repose d'une part sur la volonté d'étudier l'effet de ce paramètre. D'autre part, comme recommandé par le comité de l'ICTAC (International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry) [49], une démarche de modélisation de la cinétique chimique doit reposer sur la réalisation des mesures au moins à trois vitesses de montée en température différentes. Pour chaque mesure, une masse d'échantillon (constitué d'un mélange de fritte de verre et de calcinat UOx dans un rapport F/V de 0,76) d'environ 30 mg est utilisée. La composition chimique et massique est similaire à celle présentée dans le tableau 2.1.

Dans le chapitre précédent, nous avons observé que la granulométrie des précurseurs peut impacter la cinétique de dénitration. Afin d'accroître la représentativité de la description des phénomènes se déroulant à l'échelle du creuset froid, où le calcinat réagit majoritairement avec le bain de verre, nous utiliserons pour la description de la cinétique chimique, une fritte de verre finement broyée (granulométrie inférieure à 63 µm) permettant ainsi de maximiser les contacts avec

3.1. Caractérisation cinétique et enthalpique du mécanisme réactionnel

le calcinat. Pour ce dernier, la granulométrie moyenne (250-500 μm , cf. figure 2.22) est utilisée. Les mesures ont été réalisées sous air.

La quantification des effets thermiques en énergie requiert une étape préliminaire de calibration [50], permettant de transformer le flux de chaleur mesuré (un signal électrique μV) en puissance thermique (W). Cette dernière est réalisée à partir de l'énergie de fusion des métaux purs (indium, étain, zinc, aluminium, argent, or) permettant ainsi de balayer la gamme de température d'intérêt. La calibration a été réalisée pour les quatre vitesses de chauffe. Pour chacune des expérimentations, la méthode «run rerun» détaillée dans le chapitre précédent est à nouveau utilisée pour dissocier le flux de chaleur lié aux réactions chimiques de la réponse thermique intrinsèque de l'échantillon.

3.1.2 Résultats

3.1.2.1 Flux de chaleur et perte de masse

La figure 3.1 illustre l'évolution du flux de chaleur massique net (Q_{net}) issu de la méthode «run rerun», ainsi que l'évolution de la perte de masse relative associée. Le mécanisme présente un profil complexe avec différents pics endothermiques et exothermiques similaire aux résultats ATD/ATG présentés dans le chapitre précédent (section 2.2.3).

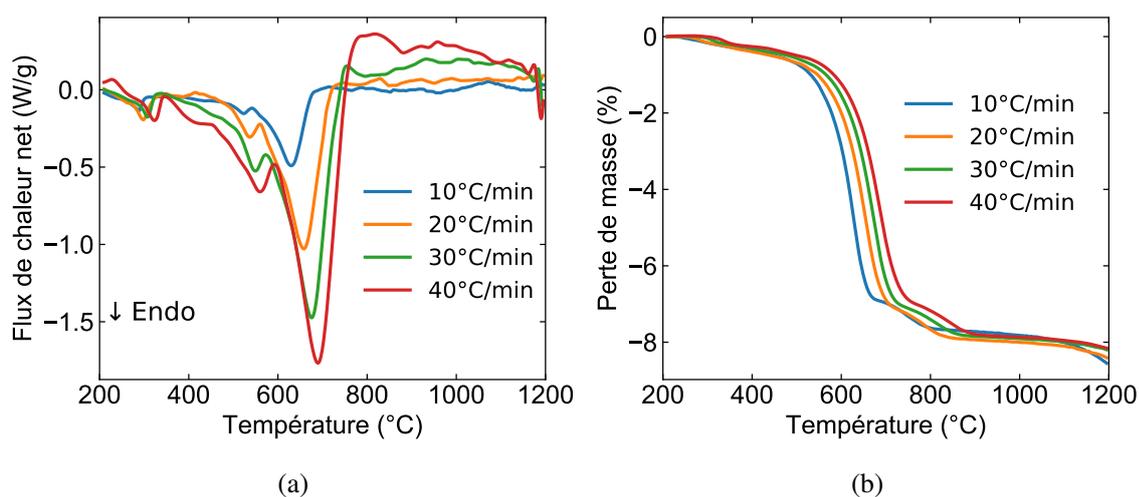


FIGURE 3.1 – Évolution thermique du flux de chaleur net (a) et de la perte de masse relative (b) en fonction de la température pour différentes vitesses de chauffe.

Ces résultats mettent en évidence l'effet de la vitesse de chauffe sur la cinétique du mécanisme réactionnel. En effet, les profils de flux de chaleur et de la perte de masse se décalent vers les hautes températures avec l'augmentation de la vitesse de chauffe. Ce phénomène traduit le fait que

la cinétique de ces réactions dépend à la fois du temps et de la température. La valeur globale de la perte de masse relative (essentiellement liée aux effets endothermiques) comme on peut le voir sur la figure 3.1 présente une indépendance vis-à-vis de la vitesse de chauffe avec une moyenne de 8,5% et un écart type relatif à la moyenne inférieur à 2%. Ceci traduit le fait que l'ensemble des réactions de décomposition thermo-activées avec dégagement gazeux a lieu indépendamment de la vitesse de chauffe dans la gamme étudiée.

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que les effets exothermiques sont associés à des réactions de formation d'intermédiaires réactionnels mais peuvent également être liés à des effets thermiques induits par les phénomènes de moussage. Comme la présence de ces effets à l'échelle procédé est très peu probable, nous nous focalisons uniquement sur les événements endothermiques.

3.1.2.2 Enthalpie de réaction

La figure 3.2 montre le flux de chaleur net associé aux effets endothermiques ainsi que la normalisation par rapport à la vitesse de chauffe.

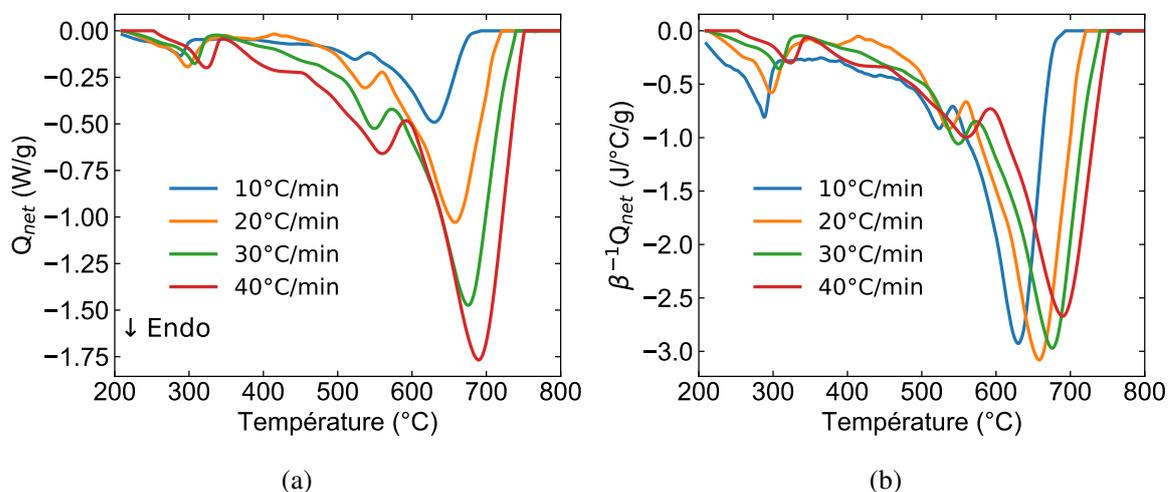


FIGURE 3.2 – Flux de chaleur massique net associé aux effets endothermiques (a) et sa normalisation par rapport à la vitesse de chauffe (b).

L'aire sous la courbe correspond à l'enthalpie de réaction et est estimée par :

$$\Delta H = \beta^{-1} \int_{T_i}^{T_f} Q_{net}(T) dT \quad (3.1)$$

Où T_i et T_f représentent respectivement la température initiale et finale des effets endothermiques et $\beta = dT/dt$ la vitesse de chauffe.

3.1. Caractérisation cinétique et enthalpique du mécanisme réactionnel

Les valeurs obtenues, récapitulées dans le tableau 3.1 présentent globalement une indépendance vis-à-vis de la vitesse de chauffe avec une moyenne de 382 J/g.

TABLEAU 3.1 – Valeurs de l’enthalpie de réaction pour les différentes vitesses de montée en température.

β (°C/min)	10	20	30	40
ΔH (J/g)	371 ± 5	375 ± 4	392 ± 8	388 ± 10

Cette tendance est pertinente car d’une part les effets endothermiques sont essentiellement liés aux réactions de décomposition thermo-activées et d’autre part comme illustré sur la figure 3.1-b, la perte de masse totale semble globalement indépendante de la vitesse de chauffe. Néanmoins, une légère variabilité en fonction de la vitesse de chauffe est toutefois observée. Cette dernière peut être associée aux incertitudes liées à la répétabilité des mesures. En effet les mélanges de fritte de verre et de calcinat étant réalisés à l’intérieur des creusets de 100 μL , la mise en place des conditions de mesures strictement identiques est difficilement atteignable.

Nous verrons dans le chapitre 4 que cette valeur moyenne de l’enthalpie de réaction est non négligeable devant l’énergie nécessaire pour porter le mélange de précurseurs à la température d’élaboration.

3.1.3 Construction de la cinétique chimique en vue de la modélisation

À partir du flux de chaleur massique net (Q_{net}) (figure 3.2), le degré d’avancement global (α) du mécanisme réactionnel se définit comme :

$$\alpha(T) = \frac{\int_{T_i}^T Q_{net}(T) dT}{\int_{T_i}^{T_f} Q_{net}(T) dT} \quad (3.2)$$

Parce que les mesures sont réalisées à des vitesses constantes¹, la vitesse de réaction du mécanisme global est simplement décrite par :

$$\frac{d\alpha}{dt}(T) = \beta \frac{d\alpha}{dT}(T) = \frac{Q_{net}(T)}{\Delta H} \quad (3.3)$$

L’application de l’équation 3.3 permet d’obtenir, comme illustrées sur la figure 3.3, la vitesse

1. Bien que rarement utilisées, il existe d’autres techniques d’analyses thermiques basées sur des vitesses de chauffe dépendant du temps [51–53]

de réaction des événements endothermiques et sa normée par rapport à la vitesse de chauffe. Sur cette figure, le décalage des pics avec l'augmentation de la vitesse de chauffe est clairement identifiable. De plus, parce que $\int \frac{d\alpha}{dt} dT = \beta$, comme le montre la figure 3.3, l'aire sous la courbe $\frac{d\alpha}{dt}$ évolue avec la vitesse de chauffe.

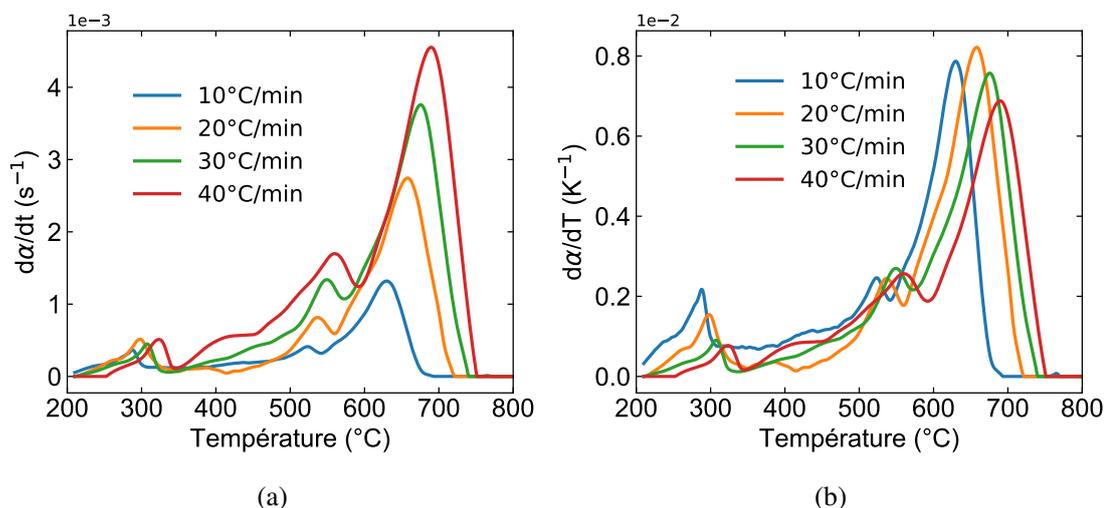


FIGURE 3.3 – Vitesse de réaction (a) et sa normée par rapport à la vitesse de chauffe (b) pour les différentes rampes de montée en température.

La section suivante est consacrée à la modélisation mathématique de la cinétique de ces événements endothermiques.

3.2 Modélisation mathématique

3.2.1 Hypothèses et formulation du modèle

La modélisation du mécanisme global des événements endothermiques nécessite la formulation d'un certain nombre d'hypothèses concernant :

- la nature des différentes réactions chimiques ayant lieu sous les pics endothermiques,
- la loi décrivant l'effet de la température,
- la loi cinétique pilotant ces différentes transformations,
- la corrélation entre les différentes réactions chimiques.

Nous revenons plus en détail sur chacune de ces hypothèses et les choix de formulation mathématique adoptés dans les paragraphes suivants.

3.2.1.1 Nature des réactions chimiques

Dans le cadre de cette étude, nous nous intéressons aux évènements endothermiques essentiellement associés à des mécanismes de décomposition thermo-activée. D'un point de vue mathématique, la forme générale des expressions utilisées pour décrire la vitesse de réaction de tels mécanismes dans des conditions isobares se présente sous la forme [49] :

$$\frac{d\alpha_i}{dt}(T) = k_i(T)f(\alpha_i) \quad (3.4)$$

Où α_i désigne le degré de conversion de la réaction i , T la température et $k_i(T)$ la constante de vitesse de réaction. Cette dernière traduit l'effet de la température sur la vitesse de réaction. La fonction $f(\alpha_i)$ représente la forme différentielle de la loi cinétique de la réaction.

3.2.1.2 Effet de la température

Différents types de lois sont utilisés dans la littérature pour décrire la thermodépendance de la constante de vitesse de réaction [54]. Dans le cadre de cette étude, l'effet de la température est décrit par la loi d'Arrhenius [26]. Cette loi se traduit par :

$$k_i(T) = A_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \quad (3.5)$$

Où A_i désigne le facteur pré-exponentiel, E_i l'énergie d'activation et R la constante des gaz parfaits.

Par définition, l'énergie d'activation représente la quantité d'énergie minimale requise pour amorcer une réaction chimique. Le facteur pré-exponentiel fournit une quantification de la fréquence d'apparition de la situation de réaction.

Il est important de souligner que la loi d'Arrhenius est issue de la cinétique homogène où la distribution énergétique est décrite par la distribution de Maxwell-Boltzmann. Plusieurs auteurs [55, 56] ont tout de même démontré son applicabilité aux réactions chimiques en milieu hétérogène. Il ressort de ces études que la forme des distributions énergétiques dans ces milieux se rapproche de la loi d'Arrhenius. Cette loi est notamment utilisée dans les travaux de modélisation des réactions chimiques de décomposition thermo-activée ayant lieu lors de l'élaboration du verre nucléaire [23, 25, 57].

3.2.1.3 Lois cinétiques

La dernière variable de l’équation 3.4 représente la loi cinétique du mécanisme. Il existe une liste importante de modèles de réaction utilisés dans le cadre des cinétiques hétérogènes. Les plus courants extraits des travaux de Dirion [58] sont résumés dans le tableau 3.2.

TABLEAU 3.2 – Quelques lois cinétiques $f(\alpha)$ utilisées pour la modélisation des réactions thermo-activées en milieu hétérogène et leur forme intégrale $g(\alpha)$. n et C sont des constantes [58].

Modèle	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
Réaction d’ordre 1	$1 - \alpha$	$-\ln(1 - \alpha)$
Réaction d’ordre n	$(1 - \alpha)^n$	$(n - 1)^{-1}(1 - \alpha)^{(1-n)}$
Nucléation : loi de puissance	$n\alpha^{(1-(1/n))}$	$\alpha^{1/n}$
Nucléation : loi exponentielle	$\ln(\alpha)$	α
Nucléation : Avrami-Erofeev	$n(1 - \alpha)(-\ln(1 - \alpha))^{(1-(1/n))}$	$(-\ln(1 - \alpha))^{(1-n)}$
Nucléation : Prout-Tomkins	$\alpha(1 - \alpha)$	$\ln(\alpha(1 - \alpha)^{-1}) + C$
Diffusion 1-D	$(1/2)\alpha$	α^2
Diffusion 2-D	$(-\ln(1 - \alpha))^{-1}$	$(1 - \alpha)\ln(1 - \alpha) + \alpha$
Modèle à surface rétrécissante	$(1 - \alpha)^{(1-(1/n))}; n = 2$	$1 - (1 - \alpha)^{1/n}; n = 2$
Modèle à volume rétrécissant	$(1 - \alpha)^{(1-(1/n))}; n = 3$	$1 - (1 - \alpha)^{1/n}; n = 3$

Pour décrire la cinétique des différentes réactions chimiques, nous adopterons la loi d’ordre n dans le cadre de cette étude que nous écrirons sous la forme

$$f(\alpha_i) = (1 - \alpha_i)^{n_i} \quad (3.6)$$

où n_i représente l’ordre de la réaction. Lorsque $n_i=0$, la vitesse de réaction est indépendante du degré de conversion. Pour $n_i \neq 0$, la vitesse de réaction dépend de l’état d’avancement du mécanisme.

L’application de cette loi aux réactions de décomposition thermo-activées n’est pas nouvelle et à déjà été utilisée dans la littérature pour la description des réactions chimiques ayant lieu lors

3.2. Modélisation mathématique

de l'élaboration des verres nucléaires [23, 25, 57] ou plus généralement des cinétiques de dégradation thermique [59–62]. Dans ces études, les valeurs associées à n sont définies dans \mathbb{R}_+^* . Il est important de souligner que dans ces travaux, comme c'est également le cas ici, ce modèle est utilisé dans une démarche de description globale du mécanisme purement phénoménologique. En effet n n'a de signification physique que pour certaines valeurs particulières en l'occurrence 1, 1/2, 2/3. Il s'agit là de modèles décrivant des mécanismes dont le degré d'avancement est lié à l'interface réactionnelle [63].

3.2.1.4 Expression du mécanisme global

Sur la base des hypothèses évoquées et détaillées dans les paragraphes précédents, l'expression de la vitesse de chaque réaction élémentaire i constitutive du mécanisme peut se décrire par :

$$\frac{d\alpha_i}{dt} = A_i(1 - \alpha_i)^{n_i} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \quad (3.7)$$

Parce qu'aucune corrélation entre les différentes réactions chimiques n'est à ce jour mise en évidence d'un point de vue phénoménologique pour les systèmes complexes, une hypothèse supplémentaire est nécessaire. En effet nous supposerons dans cette étude que les réactions se déroulent de manière indépendante les unes des autres. L'expression de la vitesse de réaction du mécanisme global (α) s'exprime alors sous la forme :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \sum_{i=1}^N w_i \frac{d\alpha_i}{dt} \quad (3.8)$$

$$\sum_{i=1}^N w_i = 1 \quad (3.9)$$

Où w_i représente le facteur de poids de chaque réaction et N le nombre de réactions apparentes caractéristiques du mécanisme global.

Le terme «apparent» a un sens soutenu dans cette démarche car les réactions utilisées dans la modélisation peuvent recouvrir plus d'une réaction au sens strictement chimique du terme.

La figure 3.4 présente un inventaire des différents paramètres du modèle. Ce dernier est constitué de $4 \times N$ paramètres cinétiques apparents.

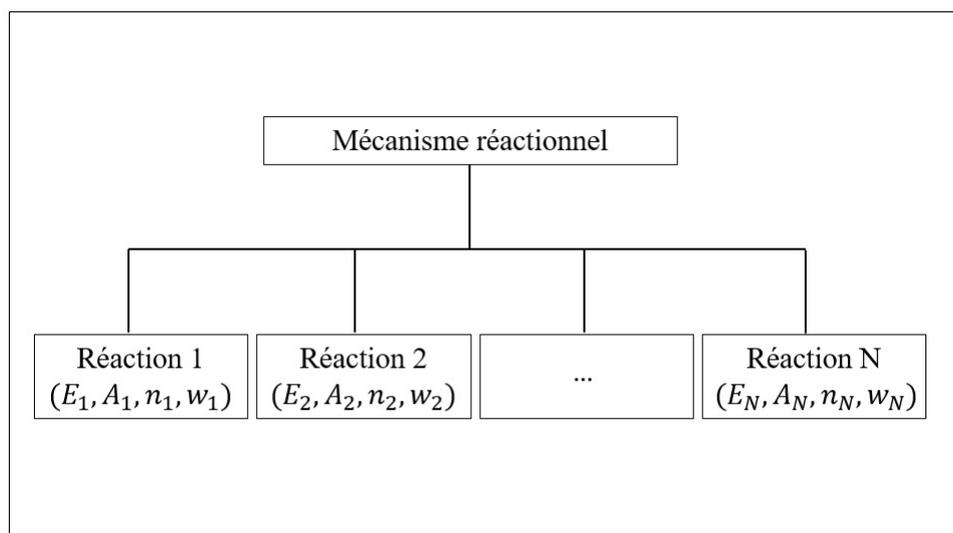


FIGURE 3.4 – Inventaire des paramètres cinétiques apparents du modèle.

3.2.2 Identification des paramètres cinétiques apparents

À partir de la formulation mathématique du mécanisme global, la suite de la démarche de modélisation revient à identifier l'ensemble des paramètres constitutifs du modèle. La démarche utilisée dans nos travaux est basée sur une méthode hybride couplant la méthode de Kissinger [64] et une méthode d'optimisation type moindres carrés. Si tous les paramètres auraient pu être identifiés uniquement avec la méthode des moindres carrés, le couplage avec la méthode de Kissinger permet d'identifier les énergies d'activation d'une partie des réactions et ainsi de minimiser le nombre d'inconnues à identifier par la suite avec l'algorithme des moindres carrés.

Avant d'aborder l'étape d'identification des paramètres cinétiques apparents (A_i, E_i, n_i, w_i) , il s'agit dans un premier temps de définir le nombre de réactions apparentes constitutives du mécanisme réactionnel.

3.2.2.1 Nombre de réactions caractéristiques

Dans le chapitre 2, nous avons pu observer toute la complexité du mécanisme réactionnel avec un nombre de réactions difficilement définissable. Trois pics sont tout de même bien identifiables, autour de 300°C, 550°C et le pic majeur vers 650°C. Entre 350°C et 450°C d'autres événements sont également présents comme l'illustrent les minima locaux mis en évidence sur la dérivée seconde du degré de conversion (figure 3.5-a). Entre 350°C et 450°C, nous nous limiterons à une réaction apparente supplémentaire. D'une part parce que ces réactions sont moins importantes de par leur contribution énergétique. D'autre part, dans les perspectives du couplage avec les outils CFD, il est préférable d'optimiser le nombre de réactions apparentes afin de minimiser le nombre

3.2. Modélisation mathématique

de paramètres. Dans le cadre de cette modélisation, le nombre total de réactions apparentes retenu est donc de quatre (figure 3.5-b).

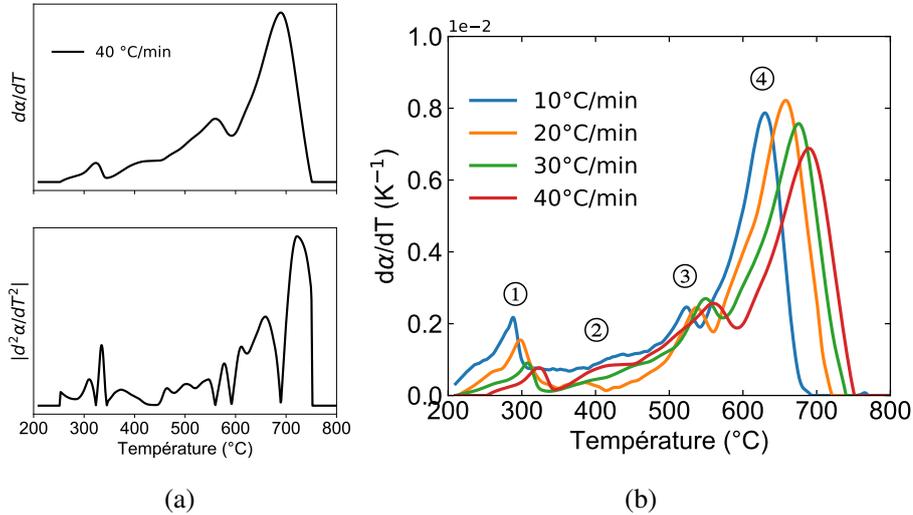


FIGURE 3.5 – Mise en évidence des quatre réactions apparentes identifiées

3.2.2.2 Identification des énergies d'activation

Les températures des pics 1, 3 et 4 étant bien identifiables (tableau 3.3), la méthode de Kissinger est utilisée pour déterminer l'énergie d'activation apparente² des réactions chimiques associées. Cette méthode est basée sur le traitement des données d'analyses thermiques non isothermes à différentes vitesses de chauffe constantes. Elle repose sur une hypothèse selon laquelle : l'énergie d'activation est constante et indépendante du degré d'avancement de la réaction. La valeur de l'énergie d'activation E_i est obtenue par :

$$E_i = -R \frac{d \left(\ln \left(\frac{\beta_j}{T p_{i,j}^2} \right) \right)}{d \left(\frac{1}{T p_{i,j}} \right)} \quad (3.10)$$

Où $T p_{i,j}$ représente la température au pic de la réaction i à la vitesse j . Dans la pratique, la valeur E_i correspond donc à la pente de la droite $\ln(\beta_j/T p_{i,j}^2)$ par rapport à $1/T p_{i,j}$ multipliée par la constante des gaz parfaits.

2. Dans le cas de mécanisme simple à une étape ou à plusieurs étapes assez bien séparées, d'autres méthodes d'identification de l'énergie d'activation peuvent être utilisées, notamment les méthodes d'isoconversion intégrales ou différentielles. Pour plus de détails sur ces méthodes, le lecteur peut se rapporter à ces références [49, 65].

TABLEAU 3.3 – Températures caractéristiques des pics 1, 3 et 4 en fonction de la vitesse de chauffe identifiées grâce aux minima locaux.

β (°C/min)	Température (°C)		
	T_{p1}	T_{p3}	T_{p4}
10	288	524	630
20	298	536	658
30	308	549	675
40	323	569	689

La figure 3.6 présente les courbes de Kissinger ainsi que les régressions linéaires associées. Les valeurs des énergies d’activation apparentes obtenues sont de $E_1 = 96,4 \pm 5$ kJ/mol et $E_3 = 193,9 \pm 13$ kJ/mol et $E_4 = 154,4 \pm 4$ kJ/mol.

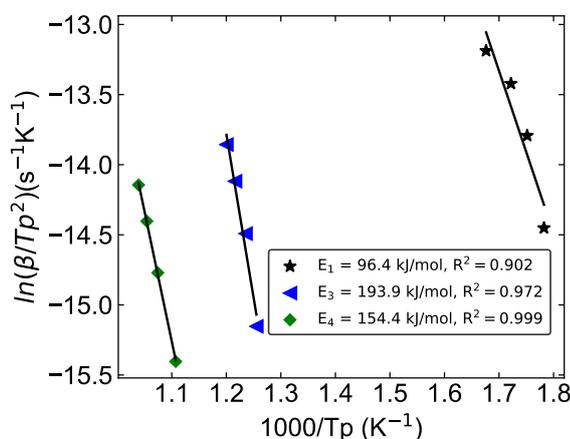


FIGURE 3.6 – Représentation graphique de la méthode de Kissinger utilisée pour la détermination de l’énergie d’activation apparente des réactions 1, 3 et 4. La régression linéaire est représentée par les lignes continues.

Pour la réaction 2 où la température ne peut être définie de manière précise pour les différentes vitesses, l’énergie d’activation (E_2) est laissée libre et représente donc une variable de la démarche d’optimisation.

Applicabilité de méthode Kissinger

L’utilisation de la méthode repose sur un certain nombre d’hypothèses évoquées précédemment, d’où la nécessité de discuter l’erreur entachant les valeurs déterminées. Budrugaec et al. [66]

3.2. Modélisation mathématique

ont quantifié la marge d'erreur faite en utilisant cette méthode. Cette erreur serait inférieure 5% lorsque $E/RT > 10,7$ et ce pour la plupart des modèles cinétiques. Dans le cadre de notre étude, les ratios E/RT maximaux sont respectivement de 20,7 ; 29,2 et 20,6 pour les réactions 1, 3 et 4. Ce qui valide l'applicabilité de cette méthode dans le cas présent.

3.2.2.3 Approche d'identification des autres paramètres cinétiques

L'identification des treize autres paramètres cinétiques (E_2, A_i, n_i, w_i, i de 1 à 4) revient à résoudre un problème non linéaire surdéterminé défini de $\mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^m$ où n (le nombre d'inconnues) est inférieur à m (le nombre de conditions c'est-à-dire de points expérimentaux). Une démarche itérative basée sur la méthode des moindres carrés est utilisée au travers d'un script conçu à partir du module d'optimisation de python (SciPy). Elle consiste à trouver le jeu de paramètres permettant de :

$$\text{Minimiser : } \sum \left[\left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_{exp} - \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_{mod} \right]^2 \quad (3.11)$$

Où les indices *exp* et *mod* désignent respectivement les données expérimentales et la modélisation

La recherche des paramètres optimaux est réalisée sous la contrainte :

$$\sum_{i=1}^4 w_i = 1 \quad (3.12)$$

Comme l'indique l'équation 3.7, la formulation de la vitesse de réaction n'est pas explicite et dépend du degré d'avancement. Ce dernier n'ayant pas d'expression analytique³, sa valeur est calculée, dans la démarche d'optimisation, à partir d'une discrétisation par différences finies (avec un schéma numérique de type Euler explicite d'ordre 1) de l'équation 3.7.

3.2.2.3.1 Jeu de données initiales

La qualité de la régression repose sur la construction d'un jeu de données initiales pertinent. La valeur de l'énergie d'activation du pic 2 est initialisée en définissant de manière approximative la

3. L'intégration de l'équation 3.7 donne après réarrangement et changement de variable :

$$\int_0^{\alpha_i} \frac{d\alpha_i}{(1-\alpha_i)^{n_i}} = \frac{A_i}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) dT \quad (3.13)$$

Le terme «intégrale» de droite communément appelé l'intégrale de température n'a pas de solution analytique. Différentes approximations sont proposées dans la littérature [67–69].

température caractéristique et en utilisant la méthode de Kissinger. Ensuite l’ordre des réactions est initialisé à 1. Pour cette valeur de n_i et connaissant la valeur de E_i , la valeur initiale du facteur pré-exponentiel peut être calculée à partir de l’équation [64] :

$$A_i = \frac{E_i \beta}{RT_{pi}^2} \exp\left(\frac{E_i}{RT_{pi}}\right) \quad (3.14)$$

Les facteurs de poids w_i sont initialisés à partir du profil des courbes expérimentales.

Discussion sur le domaine de définition de n_i

Cette étude repose sur l’hypothèse de réaction cinétiquement simple c’est-à-dire que pour chaque réaction, l’énergie d’activation est constante. Une telle hypothèse est d’autant plus valable que la plage thermique de la réaction est restreinte [64]. De plus comme évoqué dans le paragraphe 3.2.1.3, les valeurs rencontrées dans la littérature étant théoriquement définies dans \mathbb{R}_+^* nous nous sommes intéressés à l’analyse de la pertinence des valeurs que peuvent prendre n_i dans notre cas.

Soit la réaction n°1 dont l’énergie d’activation est déterminée par la méthode de Kissinger, pour $n_1 = 1$, A_1 est calculé avec l’équation 3.14. Ici β est choisi de manière arbitraire ($\beta=10^\circ\text{C}/\text{min}$). La figure 3.7 illustre le profil de la vitesse de réaction en faisant varier uniquement les valeurs de n de 0,5 à 5. Tout d’abord il est clair, qu’outre la constante de vitesse $k_i(T)$, l’ordre de réaction a également un effet sur la vitesse de réaction et donc sur la cinétique chimique. Pour des valeurs de n_1 positives et croissantes, les réactions sont de plus en plus étalées et se déroulent dans une gamme de températures de plus en plus étendue.

Afin de conserver des profils réalistes, il est important de borner n dans la démarche d’optimisation. Nous limitons le domaine de définition de n à l’intervalle]0;5[.

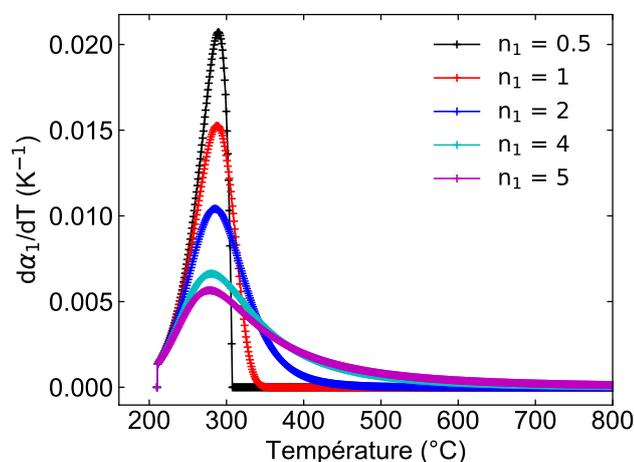


FIGURE 3.7 – Effet de l’ordre de réaction sur la vitesse de réaction pour des valeurs de l’énergie d’activation et du facteur pré-exponentiel constantes ($E_1=96,4 \text{ kJ/mol}$; $\ln A_1=15,5 \text{ s}^{-1}$)

3.2.2.3.2 Paramètres optimaux

La figure 3.8 montre le résultat des fits obtenus après convergence de l'algorithme pour les différentes vitesses de chauffe. Nous pouvons d'ores et déjà constater que l'utilisation de quatre réactions apparentes permet de modéliser de manière satisfaisante la cinétique chimique du mécanisme et cela à différentes vitesses de chauffe.

Les paramètres de sortie, leur moyenne par rapport à β ainsi que l'écart type relatif à la moyenne (RSD) sont répertoriés dans le tableau 3.4. Les valeurs du facteur pré-exponentiel des quatre réactions ainsi que l'énergie d'activation de la réaction n°2, présentent une dépendance relativement faible vis-à-vis de la vitesse de chauffe avec RSD inférieur à 5%. Cela traduit le fait qu'il s'agit bien des mêmes phénomènes qui se reproduisent lors des différentes vitesses de montée en température. Pour la réaction majeure (pic n°4), l'ordre de réaction et le poids relatif sont également peu sensibles à la vitesse de chauffe. Une variabilité plus prononcée est cependant observée pour le facteur de poids et pour l'ordre des réactions sans pour autant présenter une tendance vis-à-vis de la vitesse de chauffe. Cette variabilité peut être liée à plusieurs facteurs :

- l'erreur sur le fit,
- des fluctuations générées par les conditions expérimentales où de petites masses d'échantillon sont utilisées.

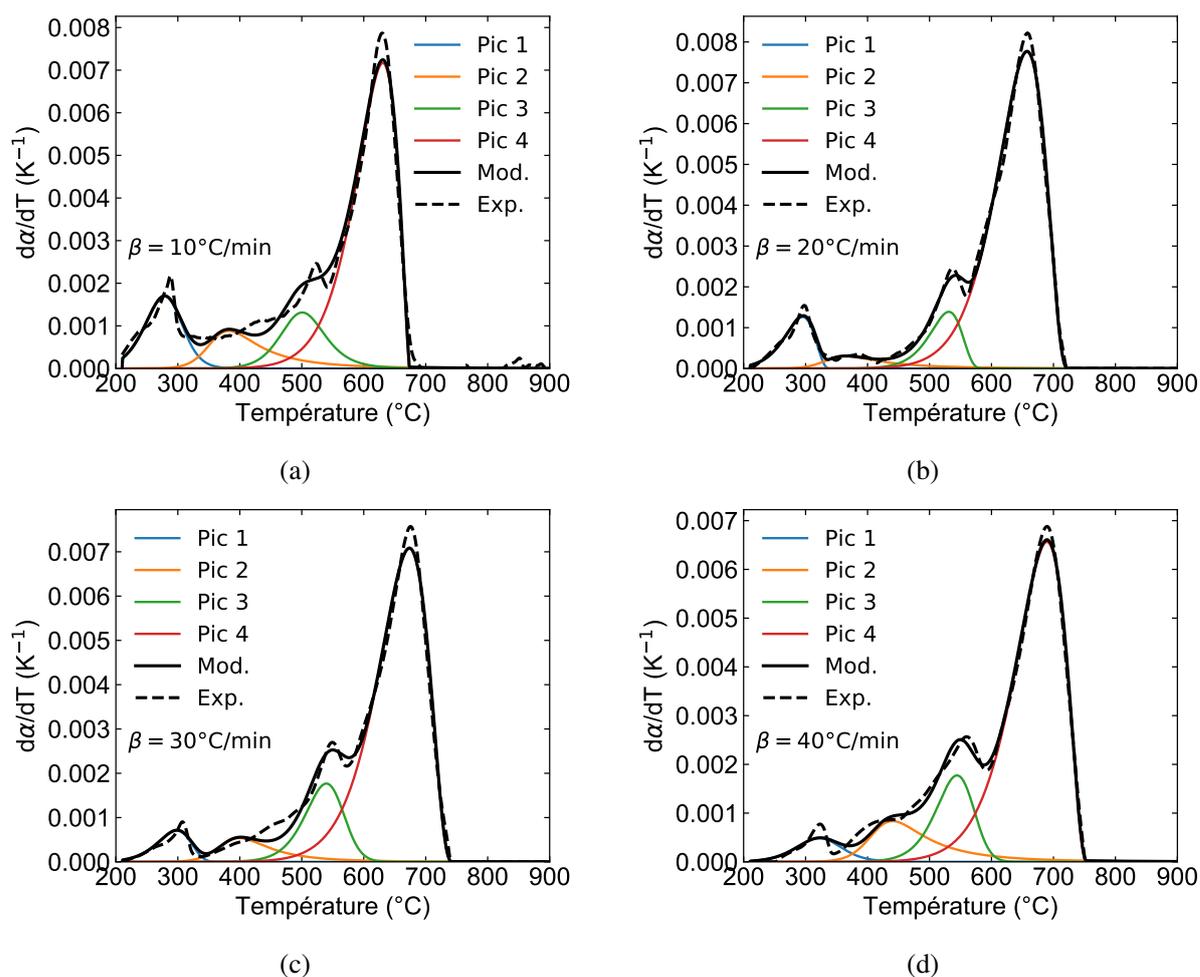


FIGURE 3.8 – Comparaison des données expérimentales (exp.) et modélisées (mod.) pour les différentes vitesses de chauffe. Illustration des pics de déconvolution. Les paramètres issus des fits sont listés dans le tableau 3.4.

3.2. Modélisation mathématique

TABLEAU 3.4 – Valeurs des paramètres cinétiques apparents pour les quatre pics à différentes vitesses de montée en température.

(a) Énergie d'activation (E_i) et logarithme népérien du facteur pré-exponentiel (A_i)

Pics	E_i ($kJ.mol^{-1}$)				$\ln A_i$ (s^{-1})			
	1	2	3	4	1	2	3	4
10 °C/min	96,4	177,9	193,9	154,4	15,9	27,7	25,0	15,0
20 °C/min	96,4	171,2	193,9	154,4	16,0	28,0	24,6	15,0
30 °C/min	96,4	177,5	193,9	154,4	16,3	27,8	24,6	15,1
40 °C/min	96,4	186,9	193,9	154,4	15,6	27,8	24,8	15,0
Moyenne	96,4	178,4	193,9	154,4	16,0	27,8	24,8	15,0
RSD (%)	-	3,62	-	-	1,81	0,45	0,77	0,33

(b) Ordre de réaction (n_i) et facteur de poids (w_i)

Pics	n_i				w_i			
	1	2	3	4	1	2	3	4
10 °C/min	1,41	4,26	1,98	0,64	0,13	0,11	0,13	0,64
20 °C/min	0,82	4,86	0,91	0,77	0,08	0,04	0,09	0,79
30 °C/min	0,99	3,69	1,25	0,77	0,05	0,06	0,14	0,74
40 °C/min	1,55	4,12	1,18	0,73	0,05	0,12	0,14	0,70
Moyenne	1,19	4,23	1,33	0,73	0,08	0,08	0,13	0,72
RSD (%)	28,84	11,42	34,40	8,43	48,71	46,81	19,04	8,84

Modèle indépendant de la vitesse de chauffe en vue du couplage CFD

L'énergie d'activation, le facteur pré-exponentiel et l'ordre de réaction étant des paramètres intrinsèques aux systèmes réactionnels, ils devraient être indépendants de la vitesse de chauffe. Partant de ce constat et à cause du fait qu'aucune tendance claire n'est discernable dans la variabilité de n_i et w_i en fonction de β , nous avons mis en place une démarche consistant à trouver un jeu de paramètres unique, indépendant de la vitesse de chauffe et permettant d'approximer l'ensemble des données expérimentales. En d'autres termes, cela signifie que nous supposons, en vue des simulations numériques que les paramètres cinétiques caractéristiques des réactions endothermiques sont indépendants de la vitesse de chauffe.

À partir des valeurs obtenues au premier fit, dans un second script d'optimisation, nous impo-

sons à E_2 , ainsi qu’à A_i et n_i des valeurs constantes égales à leur moyenne mentionnée dans le tableau 3.4. Les seules variables d’optimisation restantes sont les w_i . La figure 3.9 illustre l’approximation des données expérimentales sous ces nouvelles conditions d’optimisation. La qualité de ces nouveaux fits, est d’un degré moindre que les fits précédents du fait de la diminution du nombre de variables dans l’algorithme d’optimisation. Néanmoins, la description reste globalement satisfaisante. Les valeurs optimales de w_i recalculées sont listées dans le tableau 3.5.

TABLEAU 3.5 – Valeurs du facteur de poids de chaque réaction apparente (w_i) issues du second fit en supposant les autres paramètres cinétiques constants et égaux à leur valeur moyenne mentionnée dans le tableau 3.4.

β (°C/min)	Pics			
	1	2	3	4
10	0,12	0,13	0,09	0,66
20	0,09	0,03	0,10	0,78
30	0,05	0,07	0,14	0,74
40	0,04	0,12	0,16	0,69
Moyenne	0,08	0,09	0,12	0,72
RSD (%)	49,29	53,09	26,97	7,41

3.2. Modélisation mathématique

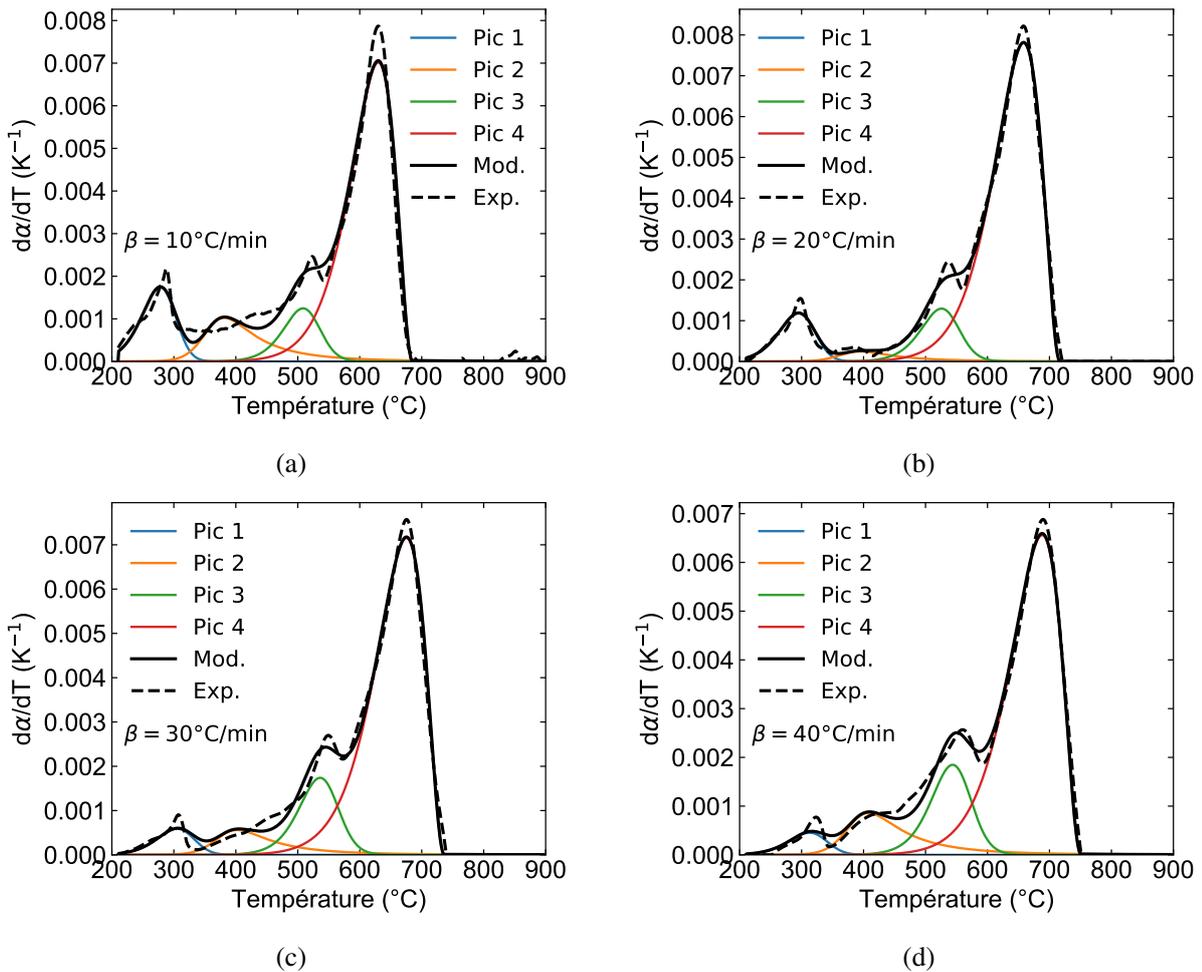


FIGURE 3.9 – Fits des données expérimentales avec comme seule variable le facteur de poids des réactions apparentes. Les autres variables du modèle sont supposées constantes et égales à leur valeur moyenne mentionnée dans le tableau 3.4.

Le facteur de poids de la réaction majeure (pic n°4) reste relativement constant et représente à lui seul plus de 70% du processus et donc plus de 70% des effets endothermiques générés. Néanmoins, le poids des réactions 1, 2 et 3 présente des variations plus importantes. Le premier semble décroître avec la vitesse de chauffe, une baisse compensée par l'augmentation du poids des deux autres du fait que la somme des facteurs de poids doit être égale à 1. De plus, on peut remarquer que les plus fortes variations sont observées pour les réactions 1 et 2, lesquelles présentent un effet thermique de faible amplitude qui par conséquent peut être davantage impacté par les perturbations et les incertitudes de mesures.

Afin de ne pas alourdir inutilement la méthode numérique de couplage, nous nous contenterons dans les simulations numériques CFD d'utiliser également les valeurs moyennes des facteurs de poids. La figure 3.10 montre la comparaison entre les données expérimentales et le modèle basé uniquement sur les valeurs moyennes (E_2 , A_i , n_i issues du premier fit et les valeurs moyennes

de w_i issues du second fit). Malgré le fait que la qualité des fits s'est relativement dégradée, la description des données expérimentales à partir d'un modèle à paramètres cinétiques constantes reste satisfaisante pour toutes les rampes.

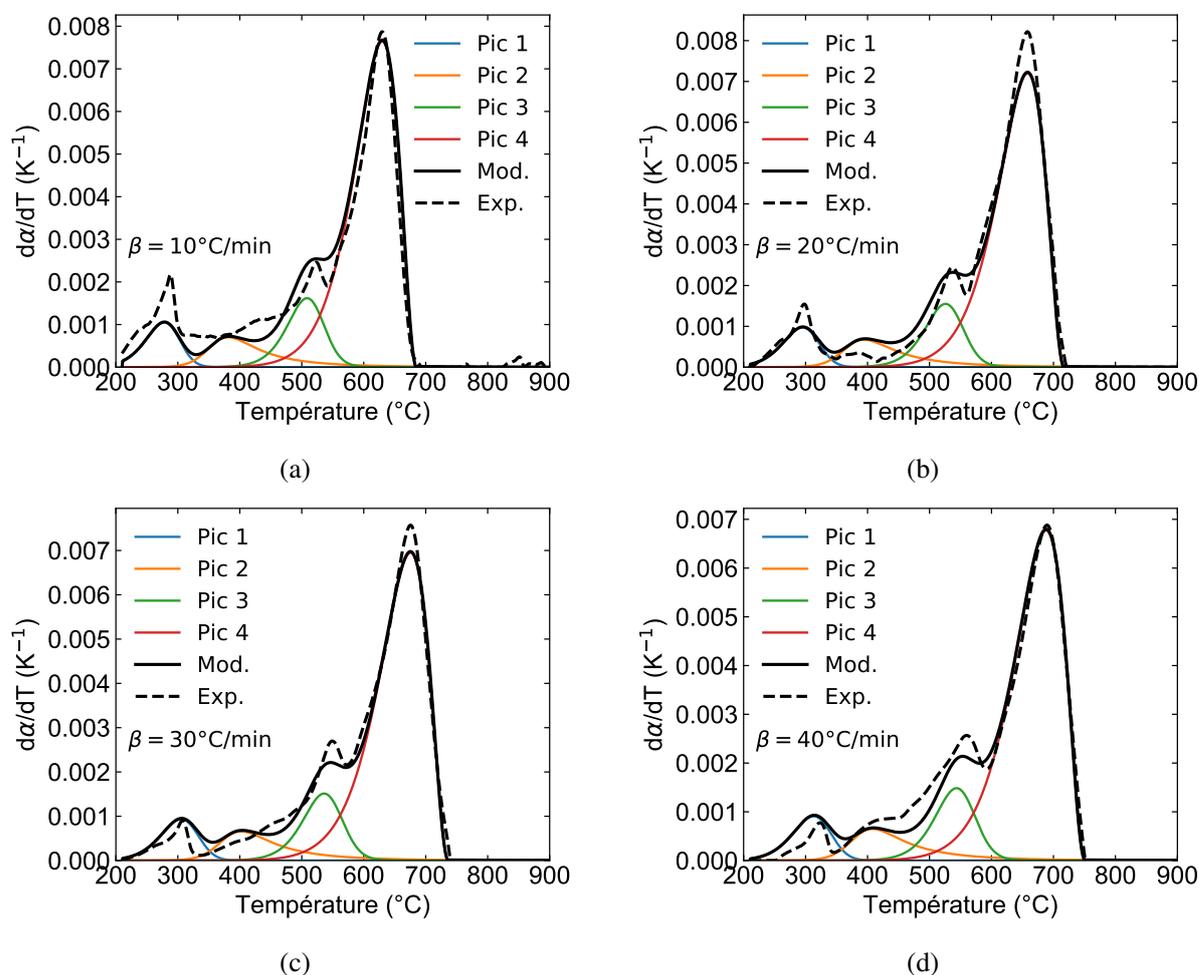


FIGURE 3.10 – Fit des données expérimentales ATG/DSC à partir des paramètres cinétiques constants et indépendants de la vitesse de chauffe.

3.3 Conclusion

L'utilisation des techniques d'analyses thermogravimétrique et calorimétrique ainsi que de la méthode «run rerun» inspirée de la littérature a permis d'isoler et de quantifier le flux de chaleur associé aux réactions chimiques endothermiques ayant lieu lors de l'élaboration du verre. Nous avons également montré que la cinétique du mécanisme global de ces effets peut être modélisée de manière satisfaisante par une somme pondérée de quatre réactions élémentaires d'ordre n et dont la constante de vitesse suit la loi d'Arrhenius. Une telle démarche de modélisation est applicable à n'importe quelle composition chimique et granulométrique dès lors que les réactions sont thermo-activées. En vue du couplage avec les outils de simulations de l'élaboration du verre et afin

3.3. Conclusion

de ne pas alourdir inutilement la méthode numérique de couplage, nous nous sommes attachés à démontrer à travers d'une démarche d'optimisation «pas-à-pas» que le mécanisme peut être décrit de manière satisfaisante par un modèle cinétique dont les paramètres sont indépendants du traitement thermique imposé. Ces valeurs moyennes récapitulées dans le tableau 3.6 seront utilisées dans les simulations numériques présentées dans le chapitre suivant. Cette démarche «pas-à-pas» peut être optimisée au travers d'un unique script d'optimisation dont la fonction objectif est définie de $\mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^{p*m}$ où p désigne le nombre de jeux de données expérimentales à fitter. Dans notre cas p aurait été égal à 4 pour les quatre rampes de montée en température.

TABLEAU 3.6 – Paramètres cinétiques moyens utilisés pour la modélisation des réactions chimiques endothermiques et exportés vers les outils de simulation.

Réactions	E_i (kJ/mol)	$\ln A_i$ (s^{-1})	n_i	w_i
1	96,4	15,9	1,19	0,08
2	178,4	27,8	4,23	0,09
3	193,9	24,8	1,33	0,12
4	154,4	15,0	0,73	0,72

4 | Modélisation de l'élaboration du verre et approche d'implémentation du modèle chimique

4.1	Phénomènes physiques mis en jeu dans le procédé de vitrification	74
4.1.1	Propriétés physiques du verre	74
4.1.2	Phénomènes électromagnétiques	77
4.1.3	Phénomènes thermo-hydrodynamiques	78
4.1.4	Les particules en suspension	78
4.1.5	En résumé	79
4.2	Le modèle magnéto-thermo-hydraulique MTH	79
4.3	Implémentation du modèle chimique dans le modélisation MTH	83
4.3.1	Notion de zones réactionnelles et approche de modélisation	83
4.3.2	Résolution des équations chimiques	84
4.3.3	Propriétés physiques du verre en cours de réaction	88
4.4	Conclusion	90

Ce chapitre détaille la démarche d’implémentation du modèle chimique dans les outils de simulation de l’élaboration du verre en creuset froid. Dans le premier volet, les phénomènes physiques mis en jeu ainsi que les propriétés physiques du verre sont présentés. Dans un second temps, la notion de zones réactionnelles créées lors de l’alimentation du bain de verre est définie. La méthode de résolution des équations chimiques ainsi que l’approche de couplage avec les autres phénomènes physiques sont détaillées.

4.1 Phénomènes physiques mis en jeu dans le procédé de vitrification

Dans le procédé de vitrification étudié, en dehors des aspects chimiques qui seront évoqués par la suite, les phénomènes physiques mis en jeu sont : l’électromagnétisme, la thermique, l’hydrodynamique. Avant d’aborder la description de ces phénomènes et les formulations adoptées dans les simulations, les propriétés physiques du verre nucléaire sont détaillées.

4.1.1 Propriétés physiques du verre

Plusieurs travaux [70–75] ont abordé les aspects rhéologiques, thermiques et électriques des propriétés physiques du verre nucléaire de type UOx ces dernières années. Ces études ont souligné la forte dépendance des propriétés physiques en fonction de la température (figure 4.1).

Les données expérimentales issues de ces travaux peuvent pour certaines propriétés physiques (viscosité, conductivité électrique), être décrites par des modèles semi-empiriques. En l’occurrence, le comportement rhéologique du verre peut être capturé de manière satisfaisante dans la gamme de températures du procédé par la loi Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) de la forme [11–14] :

$$\log \eta = A + \frac{B}{T - C} \quad (4.1)$$

Où η représente la viscosité dynamique, A, B et C, sont des paramètres déterminés sur la base de données expérimentales.

Dans les simulations numériques, la viscosité dynamique minimale est bornée à 10^5 Pa.s pour limiter les gradients de viscosité dans le bain de verre. Cette hypothèse, qui sera utilisée dans le cadre de ce travail, n’est pas restrictive car à cette viscosité, les vitesses sont très faibles.

D’un point de vue électrique, le verre est isolant lorsqu’il est solide et devient «bon» conducteur lorsqu’il est à l’état liquide. Sa conductivité électrique (σ) principalement ionique, peut se décrire

4.1. Phénomènes physiques mis en jeu dans le procédé de vitrification

par :

$$\log\sigma = A_\sigma + \frac{B_\sigma}{T} \quad (4.2)$$

Où A_σ et B_σ sont des constantes identifiées à partir des données expérimentales.

La masse volumique du verre présente également une dépendance vis-à-vis de la température avec une variation linéaire [73]. Pour certaines grandeurs telles que la capacité thermique, conductivité thermique totale, aucune description analytique n'est proposée à ce jour. Pour ces grandeurs, les modèles utilisés dans les simulations sont basées sur des interpolations linéaires entre les points des mesures expérimentales [11–14].

Le tableau 4.1 récapitule quelques valeurs des propriétés physiques du verre à la température d'élaboration.

TABLEAU 4.1 – Ordre de grandeur des propriétés physiques du verre UOx à 1200°C [13].

Propriétés	Valeur à 1200°C
Conductivité électrique (σ)	40 S/m
Masse volumique (ρ)	$2,5 \cdot 10^3$ kg/m ³
Viscosité dynamique (η)	4 Pa.s
Conductivité thermique (λ)	5 W/m/K
Capacité thermique massique (C_p)	$1,6 \cdot 10^3$ J/kg/K
Masse volumique des particules de platinoïdes (ρ_p)	$8,3 \cdot 10^3$ kg/m ³

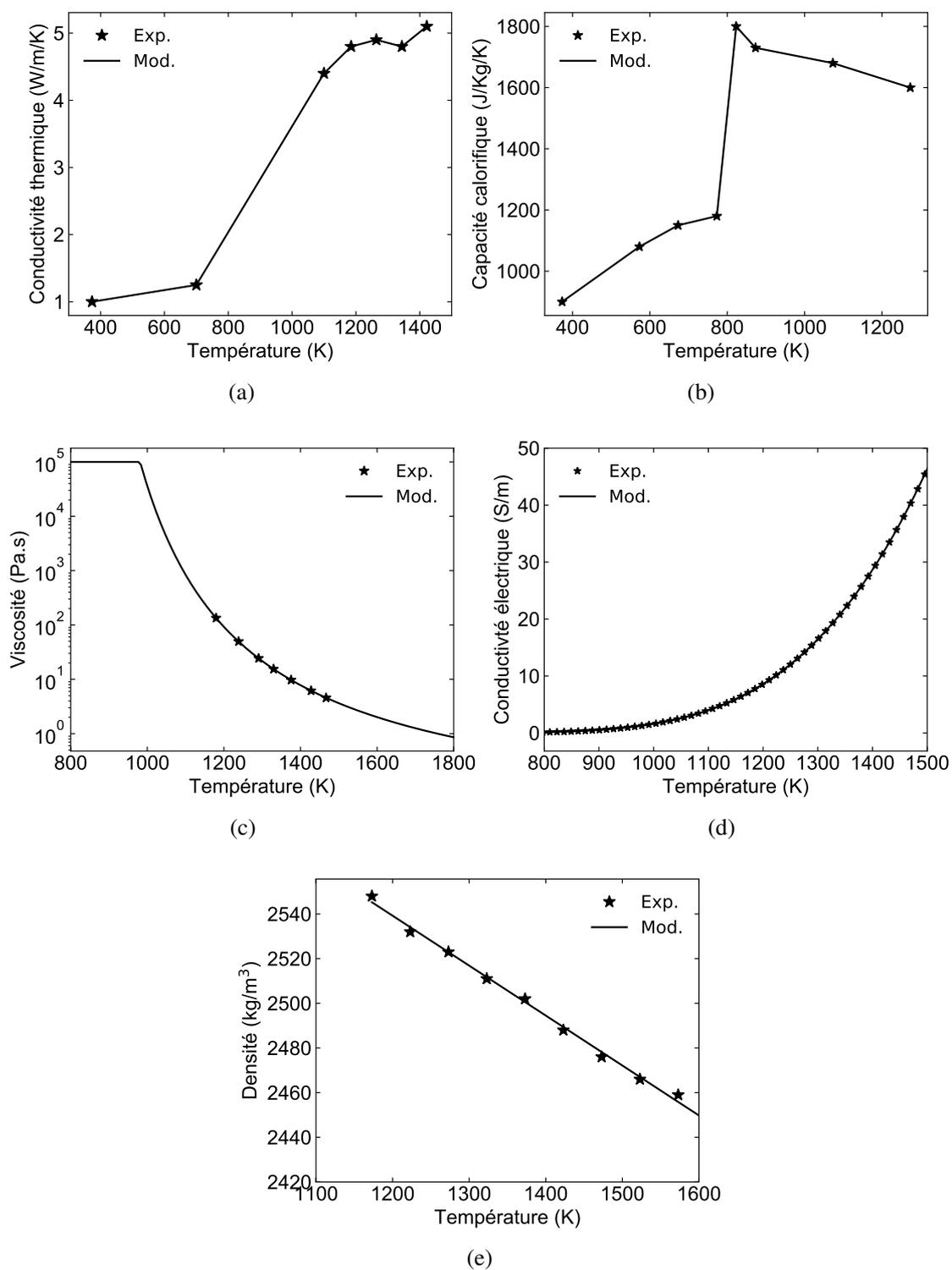


FIGURE 4.1 – Variations des propriétés physiques du verre UOx avec la température et modélisations utilisées dans les outils de simulations numériques de l'élaboration du verre.

4.1.2 Phénomènes électromagnétiques

Dans le procédé, la fréquence d'alimentation (~ 300 kHz) de l'inducteur est choisie de telle sorte que l'épaisseur de peau (δ) soit suffisamment grande permettant ainsi l'induction dans l'ensemble de la charge. L'épaisseur de peau représente la longueur caractéristique de la diffusion du champ magnétique pour une pulsation w . Elle est définie par la relation

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\mu_e \sigma w}} \quad (4.3)$$

Où μ_e désigne la perméabilité magnétique de la charge.

Dans le cas du verre à la température d'élaboration et à la fréquence de travail :

$$\delta \sim R \quad (4.4)$$

avec R le rayon de la charge ($R = 0,325$ m). Ce qui permet la diffusion du champ magnétique dans l'ensemble de la charge.

L'équation 4.3 nous permet également de définir le paramètre d'écran (R_w) qui résulte du rapport entre l'épaisseur d'un matériau (rayon de la charge R) et l'épaisseur de peau électromagnétique. Ce nombre adimensionnel permet de quantifier l'importance de la pénétration de l'induction magnétique dans le matériau.

$$R_w = \frac{2R^2}{\delta^2} \quad (4.5)$$

Le cas de faible paramètre d'écran est appelé régime de grande peau et est associé à une pénétration importante du champ électromagnétique externe imposé dans la charge. Le cas de fort paramètre d'écran décrit quant à lui le régime de fine peau, associé à la limitation du champ électromagnétique à la région périphérique. La fonte verrière dans le procédé est en grande peau électromagnétique alors que les éléments métalliques du procédé comme le creuset, les cannes ou encore l'agitateur possédant une conductivité électrique plus élevée que celle du verre sont dans le cas de fine peau électromagnétique. C'est notamment la raison pour laquelle le creuset est sectorisé. S'il ne l'était pas, le champ magnétique resterait dans l'épaisseur du creuset sans pénétrer la charge.

4.1.3 Phénomènes thermo-hydrodynamiques

La mise en mouvement du bain de verre est régie par :

- La convection forcée générée par le brassage mécanique et le bullage. Le régime d’écoulement rencontré dans le procédé est laminaire avec un nombre adimensionnel de Reynolds de l’ordre de 200.
- Les convections naturelles : Avec la présence d’un gradient de température, la variation de tension superficielle (σ_s) thermodépendante à la surface libre génère un mouvement du verre au travers de l’effet Marangoni. La contrainte de Marangoni s’exprime par :

$$\vec{\tau} = \gamma \vec{\nabla}_s T \quad (4.6)$$

Avec $\vec{\nabla}_s T$ désignant le gradient horizontal de température à la surface du bain et γ la dérivée de la tension superficielle avec la température, définie par :

$$\gamma = \frac{\partial \sigma_s}{\partial T} \quad (4.7)$$

Le paramètre γ à l’interface verre/air pour les verres borosilicatés est estimé à $-10^{-4} N/m/K$ [11, 13].

La convection naturelle dans le verre se fait également par thermogravitation. En effet, la thermodépendance de la masse volumique du verre associée à la présence d’un champ de pesanteur engendrent un écoulement lié à la force d’Archimède.

L’homogénéisation thermique du bain de verre est pilotée par le transport de l’énergie thermique par la conduction thermique ainsi que par les convections naturelles et forcées générées par le mouvement du fluide. La propagation de la chaleur est principalement assurée par la convection du fait de la très faible conductivité thermique du verre. Le nombre adimensionnel de Peclet caractéristique du procédé est de l’ordre de $2 \cdot 10^5$. Ce nombre caractérise le rapport entre les temps de diffusion thermique et le temps caractéristique de convection.

Remarque : Les forces électromagnétiques ou forces de Lorentz induites par la présence d’un champs magnétique (\vec{B}) et d’un vecteur densité de courant (\vec{j}) dans le cas du procédé sont négligeables par rapport aux forces de thermoconvection [11, 12].

4.1.4 Les particules en suspension

À ces différents phénomènes viennent s’ajouter les effets liés à la présence des particules de platinoïdes en suspension et insolubles dans le verre. Cette phase dispersée dans la fonte verrière

4.2. Le modèle magnéto-thermo-hydraulique MTH

grâce aux différents modes de brassage, se présente sous la forme de particules à l'état solide ou parfois liquide d'une taille de l'ordre de 10 μm . Leur présence dans le verre génère notamment des modifications dans le comportement électrique et rhéologique de la fonte. Toutefois, d'un point de vue procédé, le nombre de Stokes caractéristique du transport de ces particules est très petit devant l'unité [13], c'est-à-dire que la présence de platinoïdes de taille nominale ne modifie pas l'écoulement. Ils se comportent comme un traceur.

4.1.5 En résumé

Dans le procédé, du fait des propriétés physiques fortement thermodépendantes, il existe des interactions fortes entre les différents phénomènes électromagnétique, thermique et hydrodynamique mis en jeu. Le tableau 4.2 récapitule les ordres de grandeur des nombres adimensionnels caractéristiques du procédé. Le modèle magnéto-thermo-hydraulique présenté dans la section suivante traite de tous ces aspects.

TABLEAU 4.2 – Quelques nombres adimensionnels typiques de l'élaboration de verre en creuset froid. [13]

Nombre	Valeur
Paramètre d'écran (R_w)	8,5
Reynolds (Re)	200
Pecllet (Pe)	$2 \cdot 10^5$
Stokes (St)	$4 \cdot 10^{-8}$

4.2 Le modèle magnéto-thermo-hydraulique MTH

Le modèle MTH dans sa dernière version résulte de plusieurs travaux de thèse [9–12]. La dernière en date, s'est achevée en 2017 [13]. Cette modélisation permet de simuler les aspects électromagnétique, thermique et hydraulique mis en jeu lors de l'élaboration ainsi que la présence et l'impact des particules de platinoïdes insolubles dans le bain de verre.

Tout d'abord, il s'agit d'outil de simulation numérique de type volume finis. Cette méthode est basée sur l'intégration sur un volume de contrôle des équations à résoudre et sur l'utilisation du théorème de Green-Ostrogradski pour l'approximation des intégrales.

D'un point de vue géométrique, la modélisation est limitée à l'espace occupé par le verre. Si ce

type d’approche est courant dans les simulations thermohydrauliques, elle est rendue compatible avec le chauffage par induction du fait des caractéristiques du procédé et grâce à une formulation en potentiels associée à des conditions aux limites pertinentes.

Les paragraphes suivants présentent les approches de résolution des différents phénomènes. Nous reviendrons plus en détail sur les contours de ce modèle (conditions aux limites et schémas numériques) dans le chapitre 6.

Modélisation du chauffage par induction électromagnétique

Le chauffage par induction du bain de verre est gouverné par les équations de Maxwell. Aux fréquences imposées, le temps de propagation des ondes est négligeable devant la période du signal. La modélisation s’inscrit dans l’approximation des régimes quasi-statiques (à chaque instant, tout le système est dans le même état d’onde). Dans le procédé de vitrification en creuset froid où les matériaux engagés sont linéaires isotropes et non magnétiques, les équations de Maxwell s’écrivent sous la forme :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (4.8)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0 \quad (4.9)$$

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (4.10)$$

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{B} = \mu_0 \vec{j} \quad (4.11)$$

Où \vec{E} désigne le champs électrique, \vec{B} le champs magnétique, μ_0 la perméabilité magnétique et \vec{j} le vecteur densité de courant

À ces équations, il est nécessaire d’ajouter la loi d’Ohm qui dans les dispositions du procédé (où le Reynolds magnétique est très inférieur à l’unité) s’écrit sous la forme :

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} \quad (4.12)$$

La densité volumique de puissance Joule dissipée dans la charge sous forme thermique est donnée par :

$$p_J = \frac{|\vec{j}|^2}{2\sigma} \quad (4.13)$$

4.2. Le modèle magnéto-thermo-hydraulique MTH

La résolution du problème électromagnétique repose sur la formulation (\vec{A}, V) en potentiel vecteur du champ magnétique (\vec{A}) et en potentiel scalaire électrique (V) des champs électromagnétiques (\vec{E}, \vec{B}) et est décrite par le système :

$$\vec{\nabla} \wedge \left(\frac{1}{\mu_0} \vec{\nabla} \wedge \vec{A} \right) + \sigma \left(\vec{\nabla} V + \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \right) = \vec{0} \quad (4.14)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \left(\sigma \left(\vec{\nabla} V + \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \right) \right) = 0 \quad (4.15)$$

Comparativement à la formulation (\vec{T}, Ω) respectivement potentiel vecteur électrique et scalaire magnétique), la formulation (\vec{A}, V) fait preuve d'une précision plus importante dans le cas des systèmes à forte variation de la conductivité électrique, comme c'est le cas lors de l'élaboration en creuset froid.

Homogénéisation thermique

L'homogénéisation thermique du bain résulte donc de l'équilibre entre la puissance injectée par effet Joule dans le volume, les échanges avec les parois refroidies et le dôme ainsi que le transport de l'énergie thermique par conduction et par les convections naturelle et forcée générées par le mouvement du fluide. Ces phénomènes sont décrits par les équations de la continuité (eq. 4.16), de Navier-Stokes (eq. 4.17) et de la chaleur (eq. 4.18). La formulation de ces dernières repose sur les hypothèses suivantes [13] :

- Fluide Newtonien,
- Rayonnement interne peu pénétrant,
- Écoulement laminaire incompressible ou faiblement compressible suivant l'approximation de Boussinesq,

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{u} = 0 \quad (4.16)$$

$$\rho_0 \left(\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \vec{\nabla}) \vec{u} \right) = -\vec{\nabla} p + \vec{\nabla} \cdot \bar{\bar{\tau}} - \rho_0 \beta_d (T - T_0) \vec{g} \quad (4.17)$$

où $\bar{\bar{\tau}} = \vec{\nabla} \cdot \left(\eta \left(\vec{\nabla} \cdot \vec{u} + \vec{\nabla} \cdot \vec{u}^T \right) \right)$ représente le tenseur des contraintes.

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \left(\rho C_p T \vec{u} - \lambda \vec{\nabla} T \right) = p_J \quad (4.18)$$

Où λ représente la conductivité thermique effective mesurée.

Modélisation du brassage mécanique et bullage

La modélisation du brassage mécanique utilise la technique du «sliding mesh» ou du «Multiple Reference Frame». La méthode «Sliding Mesh» pour maillage tournant, décrit la solution physique transitoire. La méthode «Multiple Reference Frame» (MRF) est une approximation stationnaire de la méthode «Sliding Mesh». Dans cette technique basée sur un changement de repère, le maillage reste fixe et la relation entre la vitesse absolue \vec{u} par rapport au référentiel inertiel et la vitesse relative liée au repère tournant \vec{u}_r s’écrit sous la forme :

$$\vec{u} = \vec{u}_r + (\vec{\Omega} \times \vec{r}) \quad (4.19)$$

Avec $\vec{\Omega}$ représente le vecteur rotation lié à l’agitateur mécanique et \vec{r} le vecteur position. Les équations résolues sont formulées dans le repère du sous-domaine correspondant. Dans le domaine tournant, des termes supplémentaires correspondant à la force de Coriolis et à l’accélération d’entraînement sont ajoutés dans les équations de Navier-Stokes [76]. Cette approche permet de réduire considérablement les temps de calcul par comparaison aux temps de calcul envisageables avec la résolution instationnaire «Sliding Mesh».

L’usage de ces deux techniques requiert une subdivision du maillage en deux sous-domaines (figure 4.2) : l’un lié à la partie basse de l’agitateur mécanique représentant le domaine tournant et l’autre fixe par rapport à la cuve.

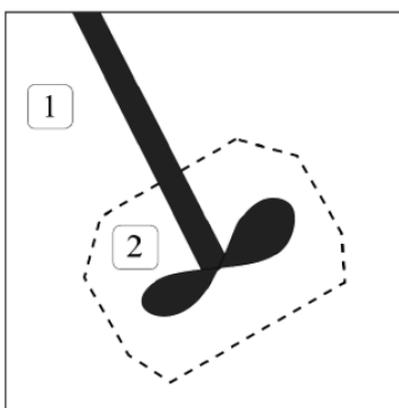


FIGURE 4.2 – Subdivision du domaine de calcul en sous-domaines pour résolution du brassage mécanique.

Dans la modélisation MTH, la simulation du brassage par bullage se résume à un suivi lagrangien de la trajectoire des bulles puis à l’introduction d’une source volumique de quantité de mouvement

dans les zones concernées par le passage des bulles.

Particules en suspension

Les particules platinoïdes insolubles dans le verre sont modélisées sous la forme d'un champ scalaire continu et leur impact sur la conductivité électrique est prise en compte au travers de la construction d'une formulation fonction de la fraction volumique de platinoïdes et de la température [13].

4.3 Implémentation du modèle chimique dans le modélisation MTH

En préambule, l'ensemble des méthodes numériques détaillées dans cette section et dans la suite de ce manuscrit s'appuie également sur une approche volumes finis du domaine de calcul. Nos travaux de simulation ont été réalisés à l'aide de la suite de logiciel propriétaire d'ANSYS® [77]. L'outil User Defined Function (UDF) sous ANSYS Fluent® permet d'augmenter les modèles existants par l'écriture de nouveaux codes de calcul et routines en langage C. Ces UDF ont été utilisées pour l'intégration de termes liés à la chimie.

4.3.1 Notion de zones réactionnelles et approche de modélisation

Lors de l'élaboration du verre, le calcinat arrive de manière continue à la surface du bain de verre et est dispersé grâce aux différents modes de brassages. Tout d'abord, le terme «zones réactionnelles» utilisé le long de ce chapitre, désignera une partie du domaine de calcul où se déroulent des réactions chimiques thermoactivées. La modélisation de la réactivité construite à partir du système fritte de verre et de calcinat est supposée intégralement applicable aux réactions chimiques entre le calcinat et le bain de verre. L'arrivée du calcinat entraîne la formation de zones réactionnelles hétérogènes. D'un point de vue mathématique, une telle image peut être capturée par une approche multiphasique de type granulaire prenant en compte la présence des grains de précurseurs en cours de réaction et les différentes interactions physiques, thermiques et chimiques entre la phase primaire continue, ici le verre, et la phase secondaire granulaire.

Dans cette étude, nous optons pour une description monophasique du milieu où le volume réactionnel sera considéré comme une phase continue monophasique à laquelle est associée une grandeur scalaire décrivant le degré d'avancement des réactions et pilotant la rétroaction thermique via l'enthalpie de réaction.

Plusieurs aspects permettent de justifier ce choix :

- D’une part, la présence des phénomènes de convection forcée permettent de limiter la concentration locale en précurseurs et d’assurer une dilution permanente. Dans de telles conditions, les interactions sont essentiellement unidirectionnelles, c’est à dire que seuls les effets du fluide sur les particules via la force de traînée sont prépondérants.
- De plus, parce que la démarche de résolution des aspects chimiques mise en place dans cette étude doit pouvoir être couplée à une modélisation multiphysique magnéto-thermo-hydraulique, une approche de résolution multiphasique peut être lourde et excessivement chronophage.

Dans le cadre de ces travaux, nous considérons également la maille de calcul homogène chimiquement. En effet le modèle chimique mésoscopique mis en place dans cette étude repose sur des techniques d’analyse thermique où l’échantillon de mesure (de l’ordre du mm) est supposée homogène. Aucun phénomène de diffusion chimique interne à l’intérieur de la maille de calcul n’est pris en compte.

4.3.2 Résolution des équations chimiques

4.3.2.1 Généralisation du modèle chimique

Dans les zones en cours de réaction, à l’échelle de la maille de calcul, le degré de conversion de chacune des quatre réactions constituant le mécanisme global est suivi au travers de la résolution de l’évolution d’une grandeur scalaire dont la valeur varie entre 0 et 1. Tout comme pour les autres grandeurs (température, pression, vitesse) caractéristiques du procédé, la présence des différents modes de brassage, requiert également le transport de ces grandeurs chimiques dans le domaine de calcul. Le transport d’un scalaire réactif quelconque (α_i) dans un régime d’écoulement laminaire incompressible est régi par l’équation d’advection-diffusion-réaction s’écrivant sous la forme :

$$\frac{\partial \rho \alpha_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k} \left(\rho u_k \alpha_i - \Gamma_{i,k} \frac{\partial \alpha_i}{\partial x_k} \right) = \rho S_i \quad (4.20)$$

ρ , u_k , $\Gamma_{i,k}$ représentent respectivement la densité, les composantes du vecteur vitesse et le tenseur de diffusivité et S_i désigne le terme source. En définissant S_i par l’équation 4.21, on décrit bien la cinétique de la réaction i :

$$S_i = A_i (1 - \alpha_i)^{n_i} \exp \left(-\frac{E_i}{RT} \right) \quad (4.21)$$

Où A_i , n_i , E_i désignent les paramètres cinétiques apparents identifiés dans le chapitre 3 (tableau 3.6).

4.3. Implémentation du modèle chimique dans le modélisation MTH

L'équation 4.20 traduit le fait que le degré d'avancement d'une réaction i à un point du domaine change en raison de l'advection, de la diffusion vers et depuis les cellules voisines et du terme source.

Le transport par convection représenté par le terme $\frac{\partial \rho u_k \alpha_i}{\partial x_k}$ est lié à l'existence d'un champ de vitesse. Le terme de diffusion quant à lui est caractérisé par le tenseur de diffusivité $\Gamma_{i,k}$ du degré d'avancement et rend compte du transport par diffusion lié à l'existence d'un gradient de α_i . Lorsque ces termes sont nuls c'est-à-dire dans un régime statique sans convection ni diffusion, l'équation 4.20 se résume au modèle chimique développé dans le chapitre précédent.

4.3.2.2 Analyses des termes de transport

Dans le cadre de cette étude, les réactions endothermiques modélisées sont irréversibles. La prise en compte de cette caractéristique intrinsèque nous amène à considérer la nullité de la propagation par diffusion des grandeurs chimiques liée à la présence d'un gradient.

Focus sur le terme d'advection

Le transport des grandeurs chimiques est essentiellement contrôlé par l'advection. Les temps caractéristiques d'advection (t_{ad}) et de réaction (t_r) définis à partir de l'équation 4.21 peuvent s'écrire sous la forme :

$$t_{ad} = L/U \quad (4.22)$$

$$t_r = 1/k_i(T) = 1/A_i \exp(-E_i/RT) \quad (4.23)$$

Où L et U désignent respectivement la longueur et la vitesse caractéristiques du système.

L'analyse de l'évolution du ratio t_{ad}/t_r (figure 4.3) montre que l'effet de l'advection sur le front de réaction est directement tributaire de la température et des conditions de brassage. À basse température, la cinétique de la réaction est lente. C'est l'advection qui définit le front de réaction. À haute température, la cinétique devient rapide et le front de réaction est déterminé par le terme source chimique thermodépendante.

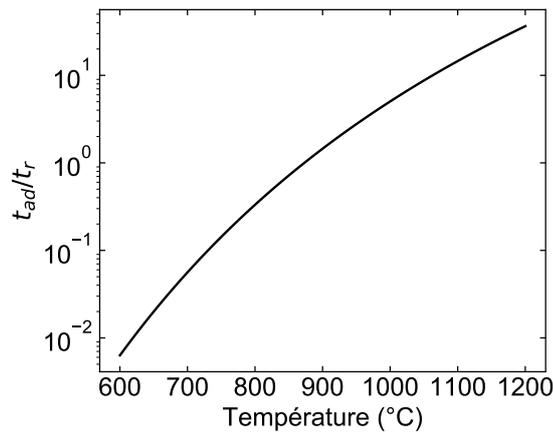


FIGURE 4.3 – Évolution du rapport entre les temps caractéristiques d’advection (t_{ad}) et de réaction (t_r). Analyse réalisée avec la constante de vitesse de réaction majeure (pic n°4, $E_4 = 154\text{kJ/mol}$, $A_4 = 3,3 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$) représentant environ 70% du mécanisme global. Ici $U = 0,2\text{m/s}$, ordre de grandeur de la vitesse moyenne dans le bain de verre et $L = 0,65\text{m}$ représentant le diamètre du creuset froid.

4.3.2.3 Validation de l’implémentation des termes source chimiques dans ANSYS Fluent®

Le terme source relatif à chacune des 4 réactions définies dans le chapitre précédent est implémenté via une UDF.

Une approche de validation a été mise en œuvre pour s’assurer de la bonne implémentation des termes sources chimiques dans ANSYS Fluent®. Elle consiste à comparer le modèle 0D construit sous Python 3.1 avec les résultats d’une simulation en régime statique sous ANSYS Fluent®. Un volume de verre est chauffé de 200°C à 1200°C (figure 4.4). Nous nous plaçons de manière arbitraire dans le cas où $\beta = 10^\circ\text{C/min}$.

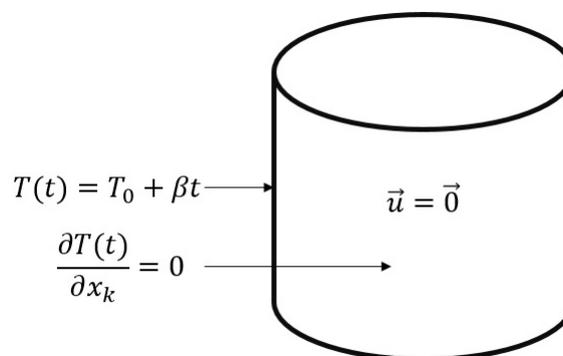


FIGURE 4.4 – Conditions aux limites de résolution du modèle chimique dans des conditions statiques dans ANSYS Fluent®. Reproduction des expérimentations DSC/ATG.

Comme supposé dans les conditions expérimentales, nous admettons également un gradient ther-

4.3. Implémentation du modèle chimique dans le modélisation MTH

mique nul dans l'échantillon à chaque instant. Les équations résolues dans le code volumes finis sont donc réduites au modèle chimique 0D :

$$\frac{d\alpha_i}{dt} = A_i (1 - \alpha_i)^{n_i} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \quad (4.24)$$

La figure 4.5 montre la vitesse de réaction globale modélisée sous Python 3.1 et le résultat de l'implémentation. Comme on peut le constater, la méthode d'implémentation via des sous-routine mise en place permet d'exporter de manière exacte le modèle chimique obtenu sous Python dans Fluent.

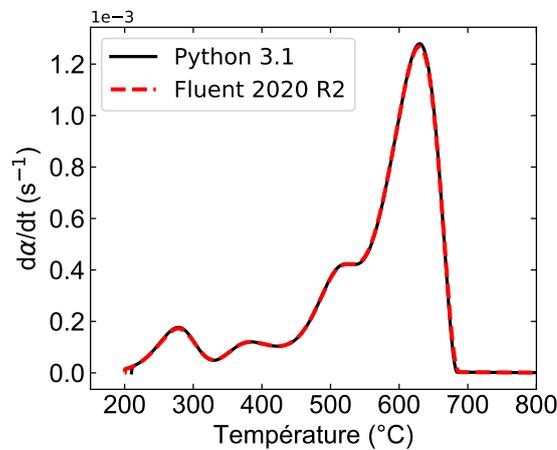


FIGURE 4.5 – Vitesse de réaction globale modélisée sous Python 3.1 et résultat de l'implémentation dans Fluent.

4.3.2.4 Formulation du couplage chimie-CFD

Tout d'abord, la comparaison de la valeur de l'enthalpie de réaction avec l'énergie nécessaire pour porter un verre UOx à température d'élaboration souligne l'importance de l'intégration de ce terme dans l'équation de conservation de l'énergie. En effet, la valeur moyenne de l'enthalpie de réaction mesurée à différentes vitesses de chauffe est de 382 J/g et représente environ 25% de l'énergie nécessaire pour chauffer un verre UOx de 200 à 1200°C ($\int C_p(T)dT$) qui est d'environ 1480 J/g.

L'effet thermique lié à la chimie à l'échelle du volume élémentaire est pris en compte via l'intégration d'un terme source thermique lié à l'enthalpie de réaction et au degré de conversion, dans l'équation de conservation de l'énergie. Cela se décrit par :

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho C_p T \vec{u} - \lambda \vec{\nabla} T) = p_J + S_{chim} \quad (4.25)$$

Avec p_J la densité de puissance Joule (eq 4.13) et S_{chim} le terme source enthalpique lié à la chimie et défini par :

$$S_{chim} = -\rho\Delta H \sum_{i=1}^4 w_i A_i (1 - \alpha_i)^{n_i} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \quad (4.26)$$

Le schéma 4.6 récapitule le couplage des aspects chimiques avec les autres aspects physiques mis en jeu. L’ensemble des physiques mis en jeu étant piloté par la température, la rétroaction enthalpique a un impact direct sur toutes les autres physiques. Tout comme pour les réactions chimiques, l’intégration de ce terme source enthalpique dans le logiciel de calcul, se fait au travers d’une UDF.

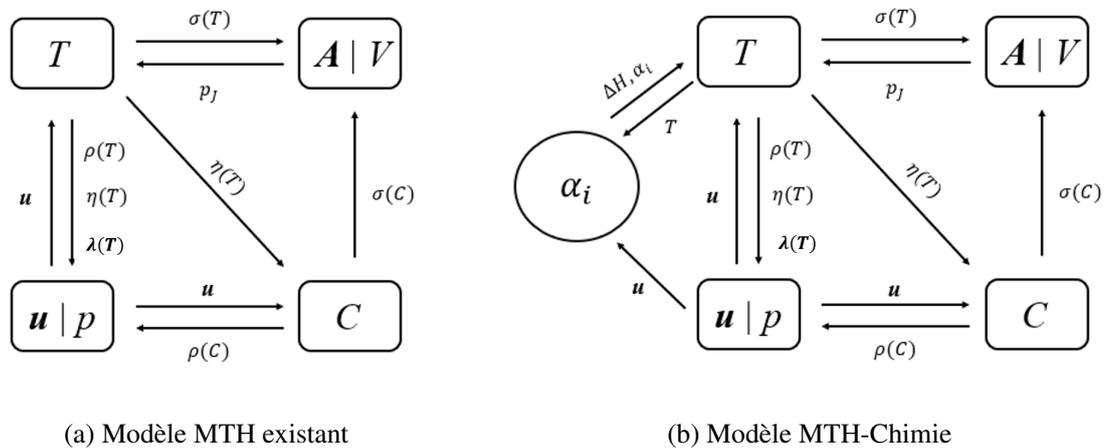


FIGURE 4.6 – Couplage entre les différents phénomènes physico-chimiques considérés dans les simulations numériques de l’élaboration du verre avec prise en compte de la réactivité chimique ($\alpha_i, \Delta H$).

4.3.2.5 Phénomène négligé

Dans cette étude, la perte de masse associée au degré d’avancement du mécanisme n’est pas prise en compte dans les équations de conservation de la masse. Si l’on suppose, comme c’est le cas ici, que le rapport F/V utilisé dans les expérimentations est conservé, alors la perte de masse locale n’excède pas 10%.

4.3.3 Propriétés physiques du verre en cours de réaction

L’effet de la réactivité chimique sur l’évolution des propriétés physiques a été investigué. La démarche mise en œuvre consiste à comparer l’évolution des propriétés physiques (ici la conductivité thermique et la viscosité) d’un mélange réactionnel constitué de fritte de verre et calcinat

4.3. Implémentation du modèle chimique dans le modélisation MTH

avec celle d'un verre déjà élaboré.

La figure 4.7 illustre une comparaison de l'évolution de la conductivité thermique dans les deux cas¹. Si les ordres de grandeur sont sensiblement proches, l'évolution de la conductivité thermique présente par endroit des différences, en l'occurrence entre 400°C et 800°C. Cette plage de températures correspond à la gamme de températures caractéristiques des réactions chimiques étudiées. Ce qui pourrait souligner un éventuel effet de la réactivité chimique sur l'évolution de cette propriété. Néanmoins, la quantité de données disponibles sur le verre UOx dans cette gamme de températures ne permet pas d'être complètement conclusif. Toutefois, la comparaison des courbes montre que l'effet de la température prime devant celui de la réactivité chimique. La même loi de conductivité thermique sera utilisée pour le verre déjà réagi et le verre en cours de réaction :

$$\lambda(T, \alpha) = \lambda(T) \tag{4.27}$$

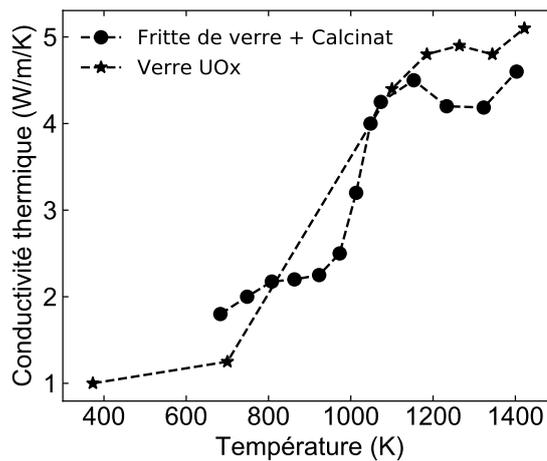


FIGURE 4.7 – Comparaison de l'évolution de la conductivité thermique d'un verre UOx avec celle d'un mélange réactionnel constitué de fritte de verre et de calcinat [78].

Les données HSM présentées dans le chapitre 2 et illustrant le comportement rhéologique d'une pastille de fritte de verre et calcinat lors d'un traitement thermique à 10°C/min de 200°C à 1200°C, ont été exploitées afin de suivre l'évolution de la viscosité du mélange réactionnel. L'utilisation de la technique HSM pour l'estimation de l'évolution de la viscosité des verres n'est pas nouvelle et est couramment utilisée dans la littérature [79, 80]. Aux différents points caractéristiques de déformation sont associés des valeurs caractéristiques de viscosité. À partir de ces valeurs de viscosité, il est donc possible de retracer l'évolution de cette propriété physique en fonction de la température. La figure 4.8 présente une comparaison entre le modèle rhéologique VFT du

1. Les données de l'évolution de la conductivité thermique du mélange fritte de verre et calcinat sont issues des travaux de Nonnet et al. [78]

verre UOx basé sur des mesures rhéométriques et l’évolution de viscosité du mélange réactionnel déterminée dans cette étude par HSM (tableau 4.3). Le profil rhéologique du mélange réactionnel se rapproche de la loi VFT, ce qui souligne la prédominance de l’effet de la température par rapport à celui de la réactivité chimique. Nous nous contenterons de décrire le comportement rhéologique du verre en cours de réaction de manière identique à celle du verre déjà réagi :

$$\eta(T, \alpha) = \eta(T) \quad (4.28)$$

Il en sera de même pour toutes les autres propriétés physiques utilisées dans la modélisation.

TABLEAU 4.3 – Températures et viscosités caractéristiques du mélange fritte de verre et de calcinat issues des expériences HSM. Valeurs de viscosité proposées par Pascual et al. [79].

Points caractéristiques	Température (°C)	Viscosité $\log \eta$ (Pa.s)
 Deformation	669	5,3 +/- 0,1
 Hemisphere	810	3,1 +/- 0,1
 Flow Point	911	2,4 +/- 0,1

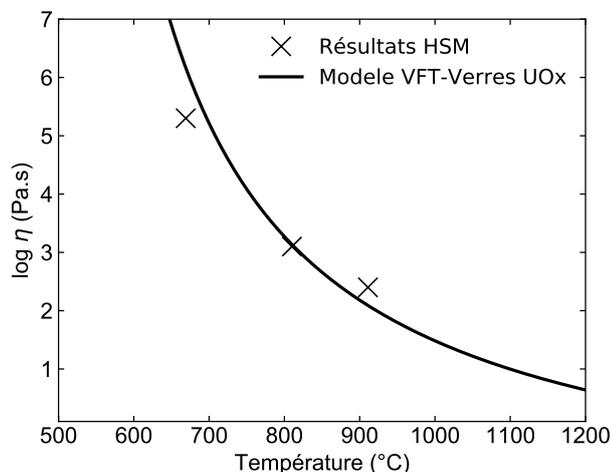


FIGURE 4.8 – Évolution de la viscosité d’une pastille constituée d’un mélange de fritte de verre et du calcinat UOx déterminée à partir des données HSM. Comparaison avec le modèle VFT basé sur des mesures rhéométriques sur le verre UOx.

4.4 Conclusion

Après avoir présenté les phénomènes physiques mis en jeu lors du procédé et le modèle magnéto-thermo-hydraulique existant, ce chapitre détaille la démarche d’implémentation du modèle chimique obtenu par analyses thermiques dans les outils de simulation de l’élaboration du verre.

4.4. Conclusion

Pour des raisons que nous avons justifiées, une approche monophasique a été choisie pour la description du verre en cours de réaction. Les grandeurs chimiques sont résolues comme un champ de scalaire au travers d'une généralisation du modèle chimique avec l'intégration des termes de transport. Les termes sources associés à la cinétique ainsi que celui lié à la rétroaction thermique via l'enthalpie ont été implémentés via des sous-routines écrites en langage C. Nous avons pris soins de vérifier la bonne implémentation de ces termes dans le code CFD. Le chapitre suivant s'intéresse à l'application de ces méthodes numériques à la simulation de l'élaboration du verre.

5 | Validation de la démarche d'implémentation du modèle chimique dans les outils CFD de l'élaboration du verre

5.1	Description des essais d'élaboration	94
5.1.1	Présentation du dispositif utilisé	94
5.1.2	Conditions opératoires et procédure	96
5.1.3	Résultats	98
5.1.4	Bilan	102
5.2	Simulation numérique	102
5.2.1	Géométrie et stratégie adoptée pour la simulation complète	102
5.2.2	Phénomènes modélisés	104
5.2.3	Formulation des conditions aux limites	105
5.2.4	Résolution de l'état pseudo-stationnaire (Avant ajout des précurseurs)	107
5.2.5	Modélisation et résolution de l'ajout des précurseurs	111
5.3	Conclusion	118

Ce chapitre s’intéresse à la validation de la démarche d’implémentation du modèle chimique dans les outils de simulation de l’élaboration des verres de conditionnement. L’objectif est de quantifier et qualifier la capacité du couplage à prédire la cinétique des réactions de décomposition thermo-activée ayant lieu lors de l’alimentation et les impacts thermiques associés à la réactivité. Nous nous intéressons ici à la simulation de l’impact thermique induit par l’alimentation du bain de verre en précurseurs et donc en partie par les réactions endothermiques considérées sur la température du bain. Pour une telle analyse, des essais d’élaboration ont été réalisés à l’échelle d’un four de petit volume dans des conditions d’élaboration similaires à celles mises en œuvre à l’échelle industrielle. Le dispositif, la démarche et les résultats expérimentaux sont détaillés dans la première section de ce chapitre. Ensuite, les conditions d’élaboration ont été résolues numériquement à l’aide de la suite de logiciel ANSYS Workbench®.

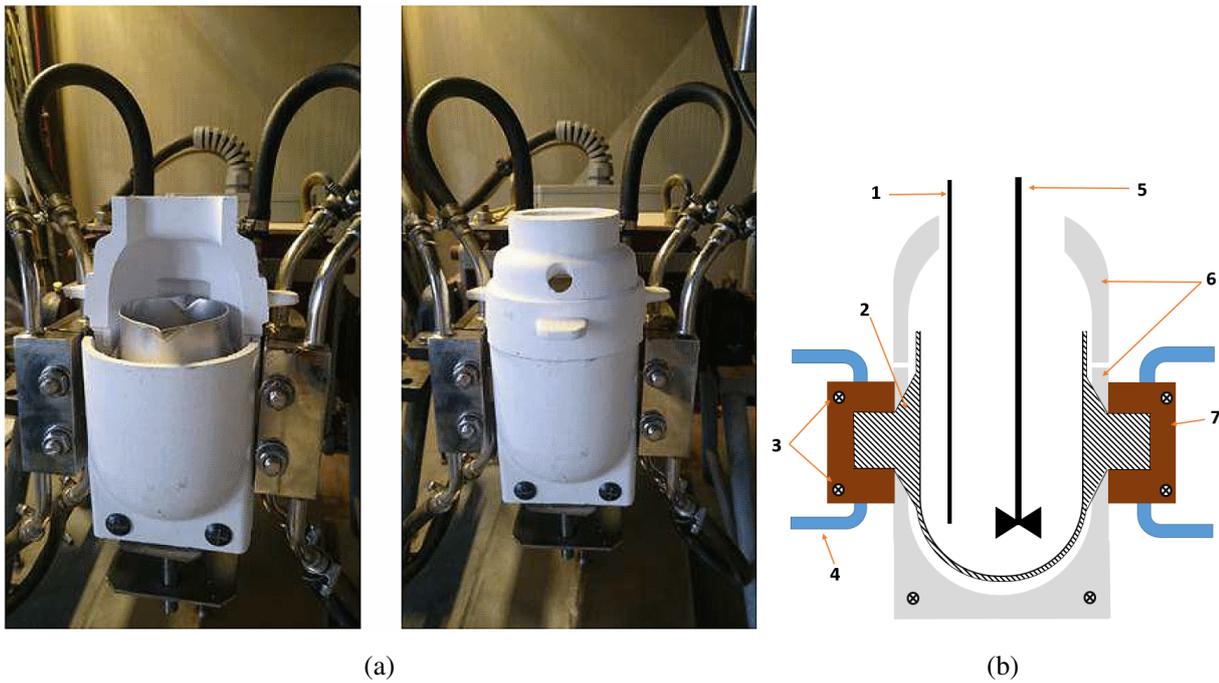
5.1 Description des essais d’élaboration

Les essais d’élaboration ont été réalisés en collaboration avec le Laboratoire de Développement des Matrices de Conditionnement (LDMC) du CEA Marcoule.

5.1.1 Présentation du dispositif utilisé

Le dispositif (que nous désignerons le long de ce chapitre par «Mappy») est composé d’un creuset en platine rhodié d’un volume d’environ 0,5 L, chauffé par effet Joule grâce à la circulation d’un courant électrique basse fréquence (50 Hz). Le creuset est maintenu dans des mors refroidis par une circulation d’eau (figure 5.1 b). Il est englobé par des bogues réfractaires (en blanc sur la figure 5.1 a) limitant les pertes thermiques vers le milieu extérieur. Le dispositif peut être équipé d’un agitateur mécanique et de thermocouples. Ce type de four est de manière générique utilisé pour réaliser de la refusion de verre qui est chargé avant le début de la chauffe.

5.1. Description des essais d'élaboration



1 - Thermocouple de type S gainé en platine, 2 - Creuset en platine rhodié, 3 - Vis de serrage des mors, 4 - Conduits d'eau de refroidissement, 5 - Agitateur en platine, 6 - Bogues réfractaires, 7 - Mors en cuivre refroidis.

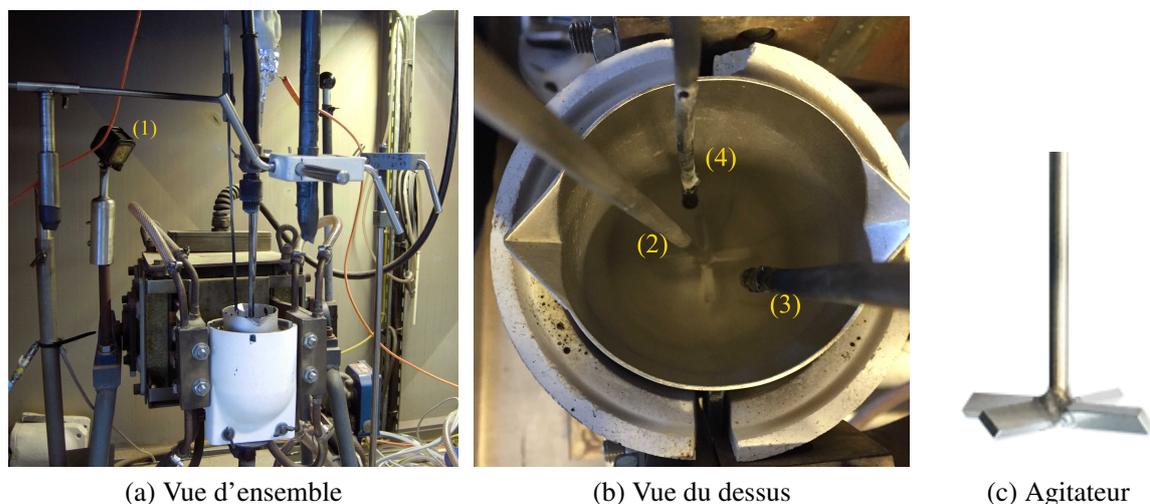
FIGURE 5.1 – Photo du four Mappy sans implémentation de l'agitateur et des thermocouples (a). Croquis annoté d'une vue en coupe (b).

Dans cette étude, la configuration standard du dispositif a été modifiée avec l'utilisation de deux thermocouples plongeant dans le bain de verre, un premier à 1,5 cm sous la surface et un deuxième à 6 cm (respectivement annotés par (3) et (4) sur la figure 5.2. Le but est de suivre l'évolution de la température locale dans deux positions différentes notamment au cœur du bain de verre et au voisinage de la surface.

On désignera tout le long de chapitre par Tc1 le thermocouple près de la surface et par Tc2 le deuxième thermocouple positionné au cœur du bain de verre.

Le dispositif n'est pas équipé d'un système d'alimentation automatisé. L'alimentation du bain en précurseurs lors de nos essais est donc réalisée manuellement par l'opérateur. Afin de faciliter l'alimentation, les parties supérieures des bogues réfractaires ont été retirées. Une caméra a été intégrée au dispositif afin de suivre l'évolution du comportement de la surface au cours de l'élaboration. Des images sont enregistrées ponctuellement à l'aide d'une caméra thermique lors de l'élaboration afin disposer d'une cartographie thermique de la surface du bain de verre. La figure 5.2 présente une vue d'ensemble du montage mis en place et la géométrie de l'agitateur.

Les caractéristiques géométriques du système sont listées dans le tableau 5.1.



1 - Caméra, 2 - Agitateur, 3 - Thermocouple situé au voisinage de surface (Tc1), 4 - Thermocouple positionné au cœur du bain de verre (Tc2).

FIGURE 5.2 – Configuration spécifique mise en place pour la réalisation des essais d’élaboration du verre à l’échelle du four Mappy.

TABLEAU 5.1 – Caractéristiques et paramètres géométriques du four Mappy dans la configuration mise en place dans le cadre de cette étude. * L’axe de l’agitateur est incliné d’environ 8° par souci d’encombrement.

Paramètres	Valeur
Diamètre interne du creuset	74,8 mm
Diamètre de l’agitateur	39 mm
Nombre de pales	4
Inclinaison des pales	45°
Nombre de thermocouples	2

5.1.2 Conditions opératoires et procédure

Dans le cadre de ces essais, afin d’être le plus représentatif possible des conditions d’élaboration à l’échelle du creuset froid, une attention particulière a donc été accordée à la définition des conditions opératoires (thermique, chimique, hydraulique) et au protocole d’essai.

5.1.2.1 Définition des conditions opératoires

D'un point de vue chimique, la composition chimique (tableau 2.1) et la granulométrie des précurseurs choisies sont identiques aux conditions d'élaboration à l'échelle 1/1.

D'un point de vue thermique, la similitude repose sur l'obtention d'une température au cœur du bain de verre de 1200°C, température nominale de l'élaboration du verre en creuset froid. Cette température est obtenue par régulation de la puissance électrique du générateur.

D'un point de vue hydraulique, la construction d'une similitude totale (cinématique et dynamique) n'est pas envisageable du fait des fortes différences géométriques entre les deux fours (creuset froid et Mappy). L'agitateur utilisé à l'échelle industrielle comporte deux pales à géométrie complexe. À l'échelle du four Mappy, il est constitué de quatre pales parallélépipédiques inclinées de 45° par rapport au plan perpendiculaire à l'axe de l'agitateur. La construction d'une similitude hydraulique partielle a été étudiée et repose ici sur la mise en place d'un régime d'écoulement équivalent. Ceci se traduit par une égalité du nombre adimensionnel de Reynolds entre les deux systèmes. Ce nombre défini par l'équation 5.1 représente le rapport entre les forces d'inertie et les forces visqueuses.

$$Re = \rho\Omega L^2 / \eta \quad (5.1)$$

Avec ρ et η respectivement la densité et la viscosité dynamique du fluide, Ω la vitesse de rotation. Dans le cas d'un écoulement produit par un agitateur, la longueur caractéristique du système L représente le diamètre l'agitateur [81]. Les propriétés physiques du verre étant conservées identiques aux deux échelles, ce critère de dimensionnement se résume à :

$$Re_{CF} = Re_M \iff \Omega_{CF}d_{CF}^2 = \Omega_M d_M^2 \quad (5.2)$$

Où les indices CF désignent le creuset froid et M le four Mappy, d désigne le diamètre de l'agitateur. À l'échelle du creuset froid, le diamètre de l'agitateur est d'environ 350 mm et de 39 mm sur le four Mappy. La vitesse d'agitation est utilisée comme variable d'ajustement pour la construction d'une similitude hydraulique partielle dans cette étude. À partir de l'égalité 5.2, une vitesse d'agitation de 60 tr/min à l'échelle du creuset froid (vitesse de d'agitation nominale) correspond à 4832 tr/min. Pour des raisons de sécurité, la gamme de vitesse sur le four Mappy est à ce jour limitée à 600 tr/min. Cette valeur est donc retenue dans cette étude. À cette vitesse, le régime d'écoulement laminaire est conservé, avec un nombre de Reynolds à 1200°C de $Re_M \sim 60$.

5.1.2.2 Procédure

Le protocole d’essai consiste à rajouter, sur le bain de verre agité mécaniquement, un mélange de précurseurs (fritte de verre et calcinat). Contrairement à l’élaboration sur le creuset froid où la température lors de l’alimentation est maintenue constante grâce à un pilotage de la puissance générateur, dans cet essai afin de mettre en évidence les effets sur la température, c’est la puissance du générateur qui est maintenue constante et on autorise une variation de la température au niveau des thermocouples.

Le protocole expérimental se résume donc en cinq étapes :

1. Refusion d’une charge initiale d’environ 0,9 kg de verre UOx sous agitation mécanique à une vitesse de rotation de 600 tr/min.
2. Pilotage en puissance pour porter le bain de verre à la température d’élaboration proche de 1200°C au niveau du thermocouple de régulation positionné au cœur du bain de verre.
3. Maintien de la puissance électrique du générateur à une valeur constante une fois la température d’élaboration atteinte et stabilisée.
4. Ajout manuel d’une charge de 10 g constituée d’un mélange de précurseurs (fritte de verre et calcinat) tout en conservant l’agitation mécanique. La quantité de matière ajoutée est définie afin d’être suffisamment importante pour mettre en évidence les effets envisagés et suffisamment faible pour éviter un dégagement important de vapeurs nitreuses pour des raisons de sécurité.
5. Suivi de l’évolution temporelle de la température au niveau des thermocouples et du comportement de la surface du bain de verre.

5.1.3 Résultats

Sur les courbes présentées dans cette section, l’échelle de temps est redimensionnée afin de positionner la date d’envoi des précurseurs en 0.

La figure 5.3 montre l’évolution du comportement de la surface du bain de verre à différents instants de l’élaboration. Comme on peut le constater le temps de digestion de la matière en surface est de l’ordre de la minute pour une vitesse de rotation de 600 tr/min. La cartographie thermique initiale de la surface est retrouvée après trois minutes avec une zone froide concentrée autour de l’agitateur.

5.1. Description des essais d'élaboration

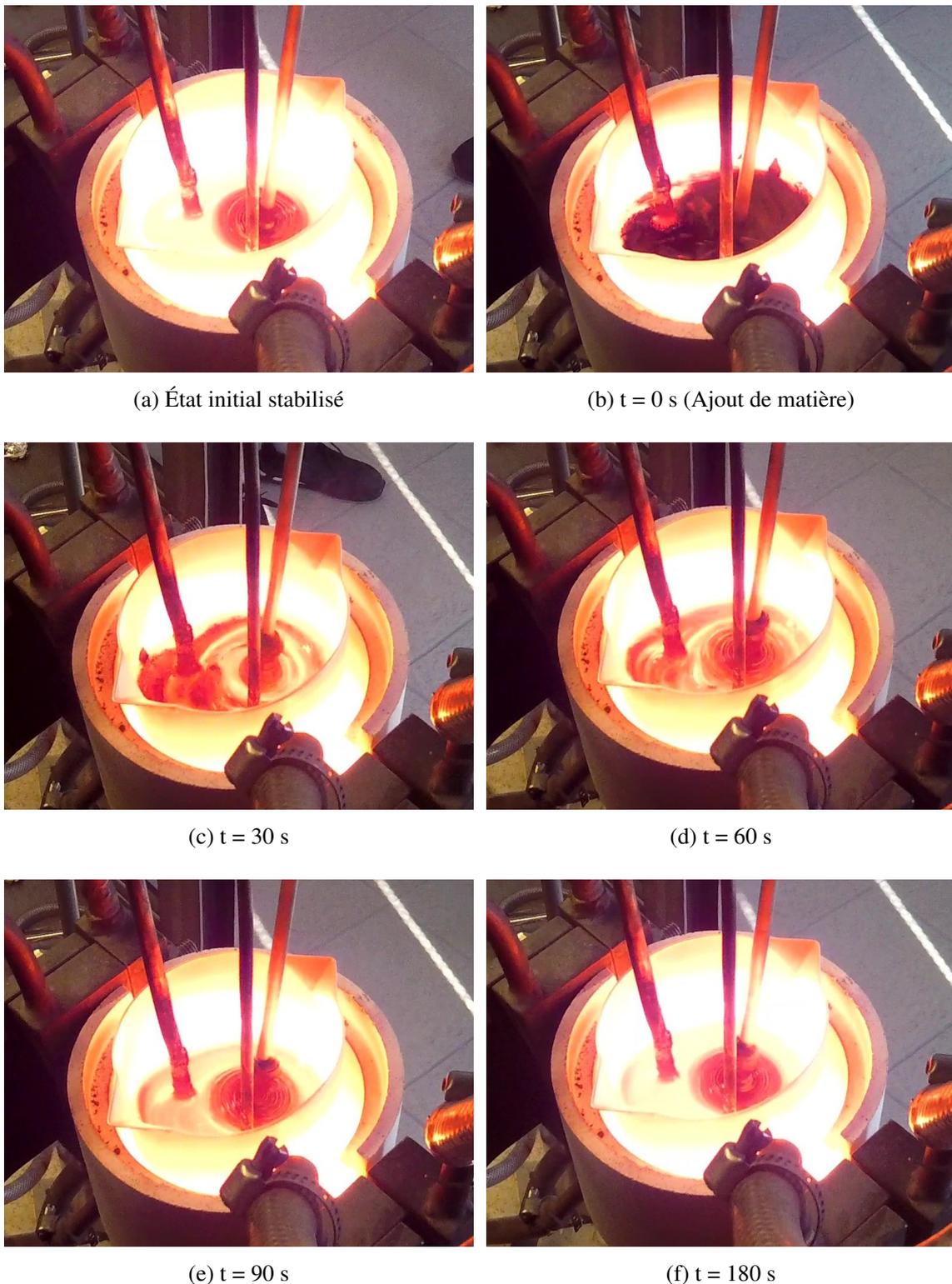


FIGURE 5.3 – Photos de la surface du bain après ajout de 10 g d'un mélange de fritte de verre et calcinat sur un bain de verre UOx agité à 600 tr/min.

La figure 5.4 illustre l'évolution de la température au niveau des deux thermocouples. Deux ajouts identiques et consécutifs ont été réalisés afin d'analyser la reproductibilité et la répétabilité des

profils de température. Avant l’alimentation, un état quasi-stationnaire est observé au voisinage de la surface avec une température ($T \approx 930^\circ\text{C}$) plus faible par rapport au cœur du bain de verre, conséquence des pertes thermiques par convection et par rayonnement à la surface du bain de verre. Au niveau du Tc2, la température obtenue ($T \approx 1193^\circ\text{C}$) est proche de la valeur cible de 1200°C . Après cette phase de stabilisation, l’alimentation en précurseurs entraîne une décroissance rapide de la température causée par l’ajout de précurseurs froids (à température ambiante) et l’effet des réactions endothermiques via l’enthalpie. L’amplitude de la variation de température varie en fonction de la position des thermocouples. Elle est d’environ 80°C au voisinage de la surface et d’environ 13°C au cœur du bain de verre.

Concernant la répétabilité, au voisinage de la surface de bain, l’amplitude de la variation de la température est quasi-répétable avec un écart d’environ 1,5%. Un décalage temporel est toutefois constaté pour le temps de retour à stabilisation thermique. Ce constat peut être associé à la non reproductibilité de la dispersion de la matière à la surface du bain. Cependant, au cœur du bain de verre, loin des effets de surface, l’évolution de température est quasi-identique tant dans l’amplitude de la chute de température que dans les temps de retour à la stabilisation.

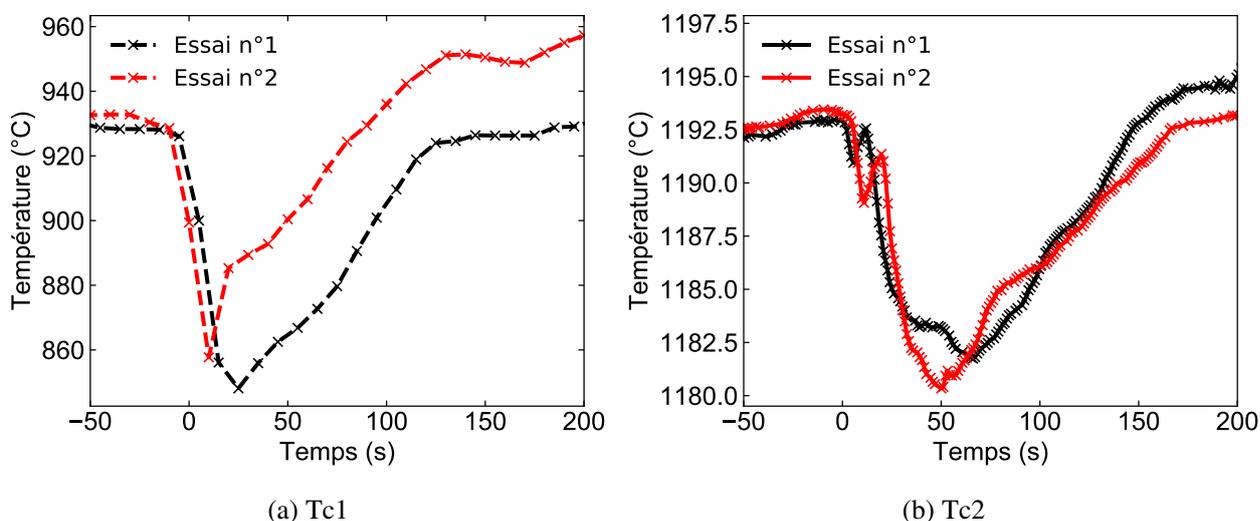


FIGURE 5.4 – Évolution du profil thermique au niveau des deux thermocouples après ajout de 10 g de mélange de fritte de verre et calcinat sur un bain de verre UOx agité à 600 tr/min. Deux essais identiques et successifs sont réalisés pour l’analyse de la répétabilité.

Discussion autour de l’effet thermique lié exclusivement aux réactions endothermiques

Une analyse de l’effet thermique lié aux réactions chimiques a été entreprise. Elle consiste à comparer le profil de thermique obtenu lors de l’ajout d’un mélange de 10g fritte de verre et

5.1. Description des essais d'élaboration

calcinat à celui obtenu après ajout de 10 g d'un verre déjà élaboré puis broyé¹. L'objectif étant de dissocier expérimentalement, l'effet thermique des réactions chimiques de celui lié à la dépense énergétique nécessaire pour porter les précurseurs à la température d'élaboration.

La figure 5.5 présente une comparaison des profils de température obtenus pour les deux ajouts². Que ce soit au niveau du Tc1 ou Tc2, les profils présentent une différence assez marquée. L'amplitude de la décroissance de la température est plus importante dans le cas d'un ajout d'un mélange de précurseurs que lors d'un ajout de verre broyé. Cet écart est probablement en partie lié à l'enthalpie des réactions de décomposition quantifiée dans le chapitre 3.

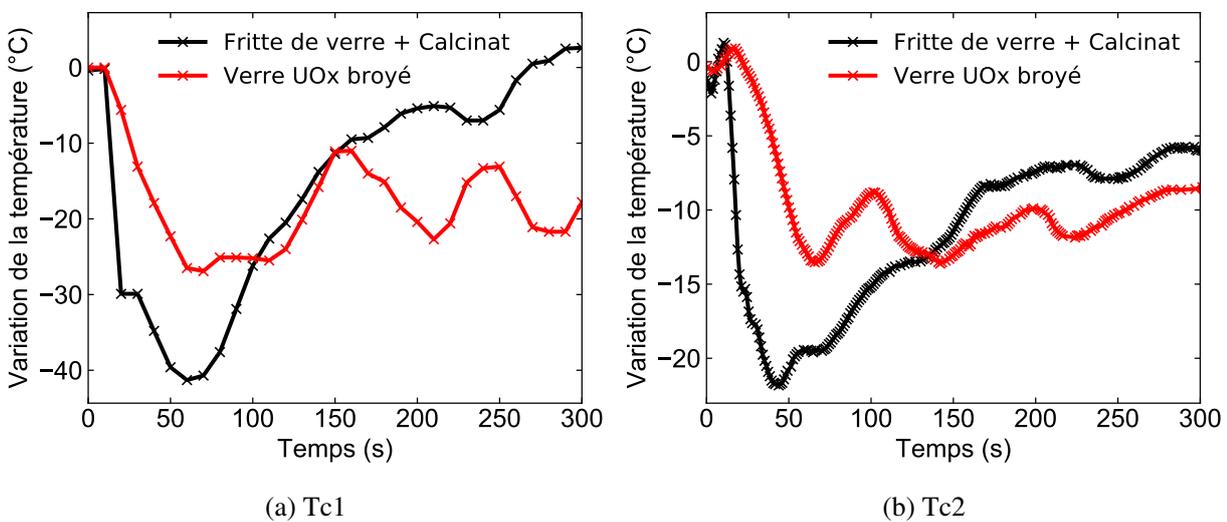


FIGURE 5.5 – Analyse de l'effet thermique lié à la réactivité chimique. Comparaison des profils de température obtenus pour 10 g de mélange réactionnel et pour 10 g de verre déjà élaboré et broyé.

Néanmoins d'autres effets peuvent participer à ces différences observées en comparant les figures 5.3 et 5.6 :

- La surface initiale recouverte moins importante dans le cas de l'ajout du verre broyé (figure 5.3b). Ce qui peut influencer le comportement thermohydraulique du bain de verre.
- Le comportement de matière à la surface. En effet comme l'illustre la figure 5.6, lors de l'ajout du verre, la matière se retrouve plus rapidement entraînée par l'agitateur, notamment du fait de la densité plus élevée des morceaux de verre.

1. Il est important de souligner que 10 g de fritte de verre et calcinat, pour la composition chimique et le rapport F/V utilisés, correspond à environ 9,3 g de verre.

2. Les positionnements des thermocouples ne sont pas identiques à ceux des deux premiers essais présentés précédemment. Ce qui explique les écarts observés par rapport aux chutes de température présentées sur la figure 5.4.

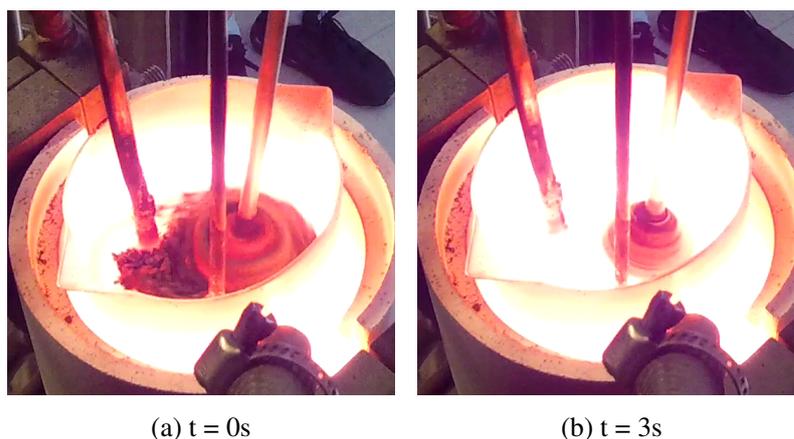


FIGURE 5.6 – Comportement de matière à la surface du bain lors de l’ajout de 10g de verre déjà élaboré puis broyé. Entraînement plus rapide de la matière autour de l’agitateur comparativement à l’ajout d’un mélange de précurseurs (figure 5.3).

Cette étude sera réalisée de manière plus précise via les simulations numériques.

5.1.4 Bilan

La démarche expérimentale mise en œuvre dans cette section a permis de quantifier le refroidissement du bain de verre induit par l’alimentation en précurseurs et de pouvoir suivre l’évolution temporelle de la température à deux endroits au sein du bain de verre. Les simulations numériques proposées dans la section suivante ont pour objectif de reproduire au travers du couplage de la chimie avec les outils CFD les profils de température présentés sur la figure 5.4.

5.2 Simulation numérique

5.2.1 Géométrie et stratégie adoptée pour la simulation complète

Dans le dispositif simulé, le verre est essentiellement chauffé au contact du creuset. Afin d’assurer une description, la plus fidèle possible des champs de température, l’ensemble du système creuset-verre est simulé. La figure 5.7 présente la modélisation 3D de la configuration physique du système. Elle est réalisée à l’aide de l’outil Design Modeler d’ANSYS Workbench®. Les cotations géométriques du creuset et des éléments internes en platine (agitateur et gaines des thermocouples) sont définies à partir de la documentation constructeur. Le positionnement des éléments immergés est défini sur la base des données relevées avant le début de la chauffe avec une incertitude de ± 5 mm. L’inclinaison de l’axe de l’agitateur est également modélisée. Les éléments internes immergés ainsi que les bogues réfractaires ne sont pas physiquement modélisés

5.2. Simulation numérique

dans cette étude. Leur présence sera prise en compte dans le choix des conditions aux limites (section 5.2.3).

Le maillage est composé d'environ $1,3 \times 10^5$ éléments polyédriques. La transformation polyédrique est réalisée sous ANSYS Fluent[®] après importation d'un maillage tétraédrique réalisé à partir de l'outil MESHING d'ANSYS Workbench[®]. Le maillage polyédrique permet de limiter les phénomènes de diffusion numérique [82]. Une attention particulière est portée pour affiner le maillage dans les zones de forte diffusivité numérique. Le domaine de calcul est subdivisé en deux sous-domaines avec un sous-domaine autour de l'agitateur (en jaune sur la figure 5.7). Cette subdivision est utilisée (comme détaillée dans le chapitre 4) pour la simulation du brassage mécanique.

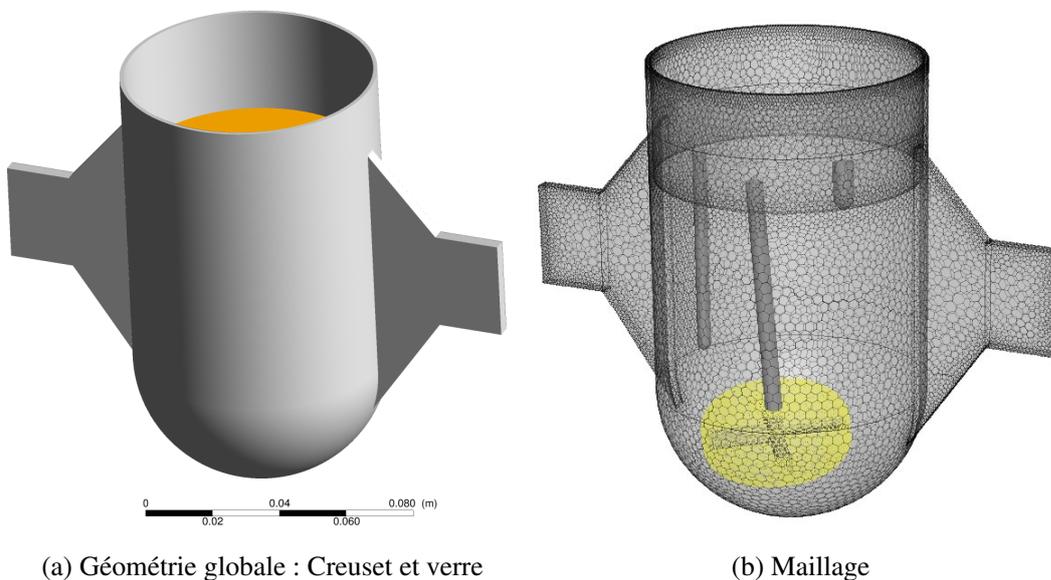


FIGURE 5.7 – Modélisation 3D du dispositif et maillage réalisés respectivement à l'aide des modules Design Modeler et Meshing de la suite ANSYS Workbench[®].

La stratégie de simulation de l'élaboration se décline en deux phases calquées sur le déroulement de l'essai. Il s'agit dans un premier temps de résoudre l'homogénéisation thermique du bain avant l'ajout de matière. Une fois la solution pseudo-stationnaire obtenue, l'ajout des précurseurs est modélisé et la cinétique chimique ainsi que la rétroaction thermique associée sont résolues de manière couplée aux autres physiques. La simulation du comportement thermohydraulique du four Mappy avec le chauffage par effet Joule du creuset n'a jamais été réalisé. Nous nous sommes donc attachées dans un premier temps à simuler les aspects thermo-hydrauliques nécessaires par la suite pour la résolution des aspects chimiques.

5.2.2 Phénomènes modélisés

L’ensemble des phénomènes physiques mis en jeu lors de l’élaboration du verre à l’échelle du creuset froid (chapitre 4) est également présent et est pris en compte dans cette modélisation. Cependant, contrairement au chauffage par induction directe en volume mis en œuvre à l’échelle du creuset froid, le chauffage du bain de verre se fait ici via le contact direct avec le creuset platine.

Spécificité du chauffage par effet Joule

Le chauffage du système à l’échelle du four Mappy est régi par la circulation d’un courant électrique basse fréquence (50Hz) dans le creuset en platine et dans le verre dans une moindre mesure. Dans de telles configurations électriques, la formulation du problème électromagnétique se résume en un simple phénomène de conduction électrique [83]. Le champ électrique est obtenu en résolvant :

$$\vec{\nabla} \cdot (\sigma \vec{\nabla} V) = 0 \quad (5.3)$$

Où σ représente la conductivité électrique et V le potentiel électrique. Les propriétés physiques (conductivités électrique et thermique) du platine sont illustrées sur la figure 5.8. Ces dernières sont également fortement thermodépendantes. La densité volumique de puissance Joule dissipée (p_J) dans le milieu est égale à :

$$p_J = \frac{\vec{j} \cdot \vec{j}}{\sigma} \quad (5.4)$$

Avec \vec{j} le vecteur densité de courant défini par :

$$\vec{j} = -\sigma \vec{\nabla} V \quad (5.5)$$

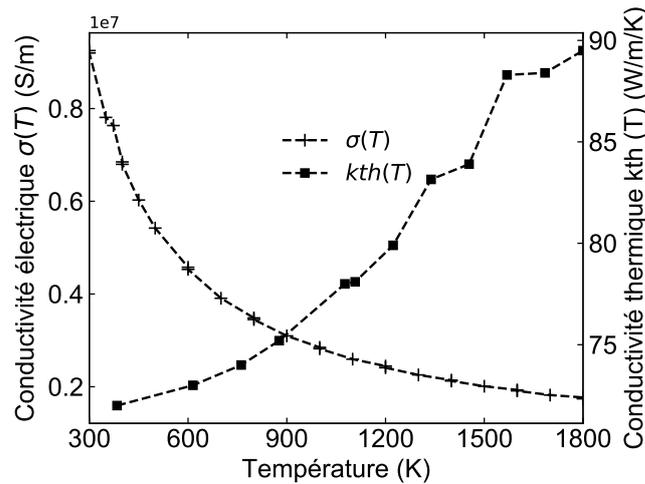


FIGURE 5.8 – Évolution des conductivités thermique et électrique du platine en fonction de la température [84].

5.2.3 Formulation des conditions aux limites

Imposition du potentiel électrique

D'un point de vue électrique, les conditions aux limites reviennent à imposer :

- une différence de potentiel au niveau des deux oreilles du creuset,
- une continuité du champ électrique au niveau du contact verre creuset,
- un flux sortant nul au niveau de toutes les autres frontières ($\vec{\nabla} V \cdot \vec{n} = 0$)

Hydrodynamique

La contrainte de Marangoni est imposée à la surface du bain de verre. Les frontières agitateur-bain de verre sont mobiles avec une vitesse de rotation dans le repère global identique à la vitesse d'agitation. Toutes les autres frontières du domaine sont supposées fixes ($\vec{u} = \vec{0}$).

Thermique

Le choix des conditions aux limites thermiques pertinentes représente l'une des complexités majeures de cette démarche au regard de la multitude des échanges existant au niveau des frontières du domaine notamment (figure 5.9) :

- au niveau des oreilles du creuset en contact avec des mors refroidis,
- à la surface du bain de verre en regard avec la face interne du creuset et avec le milieu extérieur,
- à la surface de la partie non recouverte du creuset en regard avec le milieu extérieur,
- entre le creuset et les bogues réfractaires, qui eux mêmes échangent avec le milieu extérieur.

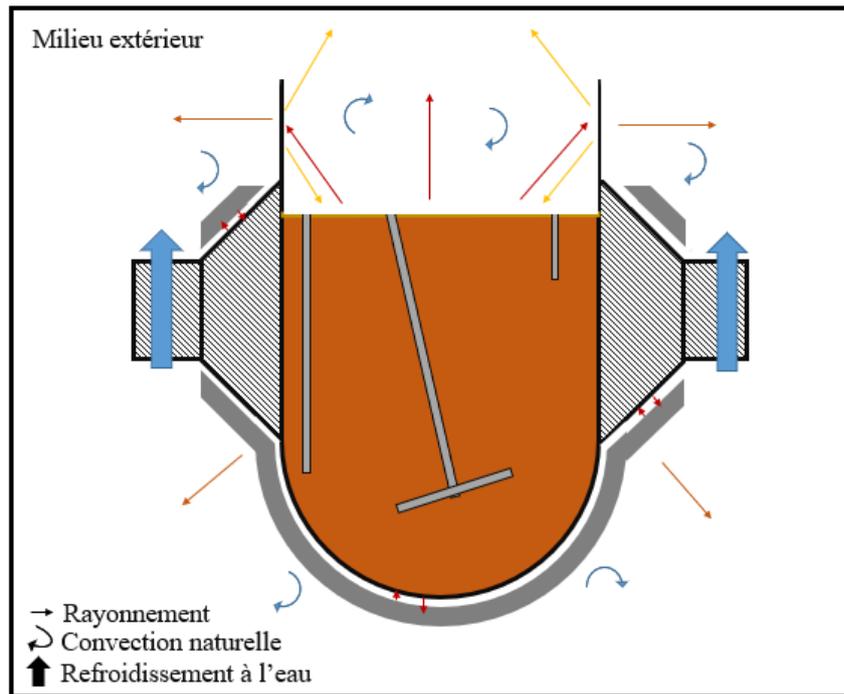


FIGURE 5.9 – Représentation schématique des différents échanges thermiques au niveau des frontières du domaine de calcul.

En dehors des oreilles du creuset platine où nous nous contenterons d’imposer des conditions aux limites de type Dirichlet ($T = 25^{\circ}\text{C}$), au niveau de toutes les autres frontières, les échanges thermiques par convection et par rayonnement peuvent être définis par une formulation mixte de la forme :

$$\vec{q} \cdot \vec{n} = h_{ext}(T - T_{ext}) + \varepsilon_{ext}\sigma_{sb}(T^4 - T_{ext}^4) \quad (5.6)$$

Où \vec{q} représente la densité de puissance thermique échangée, \vec{n} la normale sortante, σ_{sb} la constante de Stefan-Boltzmann ($5,6704 \cdot 10^{-8} \text{W/m}^2/\text{K}^4$), h_{ext} le coefficient d’échange convectif à la surface libre et T_{ext} la température du domaine extérieur loin de la surface concernée. ε_{ext} est décrit par [85] :

$$\varepsilon_{ext} = \frac{1}{\frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{S_1}{S_2} \left(\frac{1-\varepsilon_2}{\varepsilon_2} \right)} \quad (5.7)$$

Avec S_1 et S_2 les surfaces de la frontière et du domaine extérieur et ε_1 et ε_2 leur émissivité. Dans le cas où le domaine extérieur étendu est supposé loin de la frontière libre du fluide ($S_2 \gg S_1$), ε_{ext} égal à ε_1 .

Les coefficients d’échange sont choisis afin de se rapprocher au mieux des résultats expérimentaux notamment :

- les températures au niveau des deux thermocouples,

5.2. Simulation numérique

- la cartographie thermique à la surface du bain de verre,
- la puissance électrique totale injectée dans le système pour porter le bain de verre à température d'élaboration.

À la surface du bain de verre, le coefficient d'échange convectif imposé est de 20 W/m/K , ordre de grandeur couramment utilisé et estimé à partir de corrélations expérimentales le liant aux nombres adimensionnels de Nusselt (Nu) et de Rayleigh (Ra) [11]. Cette valeur est également utilisée, pour toutes les surfaces non couvertes du creuset avec T_{ext} égale à 25°C . L'émissivité du verre fixé à 0,9; celui du platine à 0,4. Au niveau des faces du creuset en regard avec les bogues, une valeur de T_{ext} (variable d'ajustement) égale à 600°C est imposée.

À ces différents échanges, s'ajoutent les phénomènes de conduction thermique dans les éléments immergés en platine. Ces éléments n'étant pas physiquement modélisés, la conduction est résolue au travers des conditions aux limites de type «shell conduction».

5.2.4 Résolution de l'état pseudo-stationnaire (Avant ajout des précurseurs)

5.2.4.1 Stratégie de convergence et schémas numériques

Afin de faciliter la convergence, l'homogénéisation du bain de verre avant ajout des précurseurs est d'abord résolue en stationnaire en utilisant la méthode MRF jusqu'à la convergence. Cette solution n'étant pas physique puisque la géométrie est maintenue invariante dans le calcul, la simulation instationnaire est ensuite déclenchée en utilisant la méthode «sliding mesh» jusqu'à l'établissement d'un régime permanent. Pour le calcul transitoire, le pas de temps est fixé à 10^{-2} seconde avec une méthode de discrétisation temporelle de type Euler implicite, inconditionnellement stable. Le solveur pressure based solver adapté à des écoulements incompressibles ou faiblement compressibles est utilisé. Les schémas de discrétisation des différentes équations sont compilés dans le tableau 5.2.

Une station Linux équipée d'un processeur Intel Xeon E5-2630 v3, disposant de 8 cœurs a été utilisée et la résolution couplée des équations a été parallélisée sur les 8 cœurs.

5.2.4.2 Les distributions dans le domaine

La figure 5.10 illustre la répartition de la densité de courant et de la puissance Joule dissipée dans le système. On observe une répartition hétérogène avec des régions à fortes concentrations locales correspondant aux zones de rupture constatées sur ce type de dispositif. Ce caractère hétérogène de la répartition de la puissance Joule est lié à la configuration géométrique du creuset

TABLEAU 5.2 – Schémas numériques de discrétisation spatiale des différentes équations du système.

Équations	Schéma
Pression	PRESTO !
Énergie	2 nd Order upwind
Convection	2 nd Order upwind
Couplage pression-vitesse	Coupled
UDSI (potentiel électrique)	3 rd Order MUSCL
Termes temporels	1 ^{er} Ordre implicite

mais également aux pertes thermiques impactant la conductivité électrique thermodépendante du platine. La non-uniformité de la puissance Joule impacte directement le chauffage du creuset comme on peut le constater sur la figure 5.11. Cette dernière illustre également la cartographie thermique de la surface du bain de verre avec une zone froide concentrée autour de l’agitateur, comme observé expérimentalement et comme l’illustre l’image capturée par caméra thermique lors de l’expérimentation.

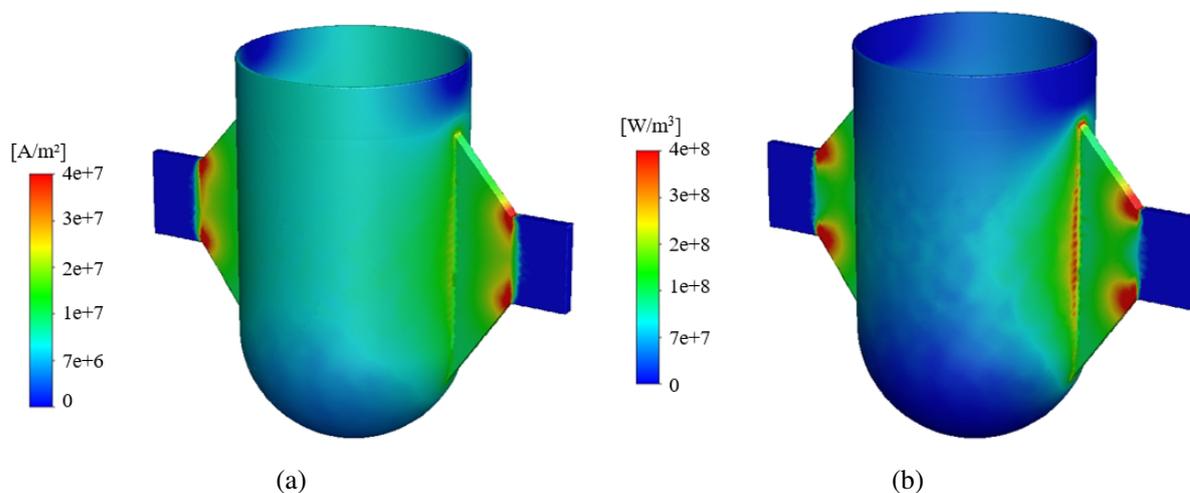


FIGURE 5.10 – Répartition de la densité de courant (a) et de puissance Joule (b).

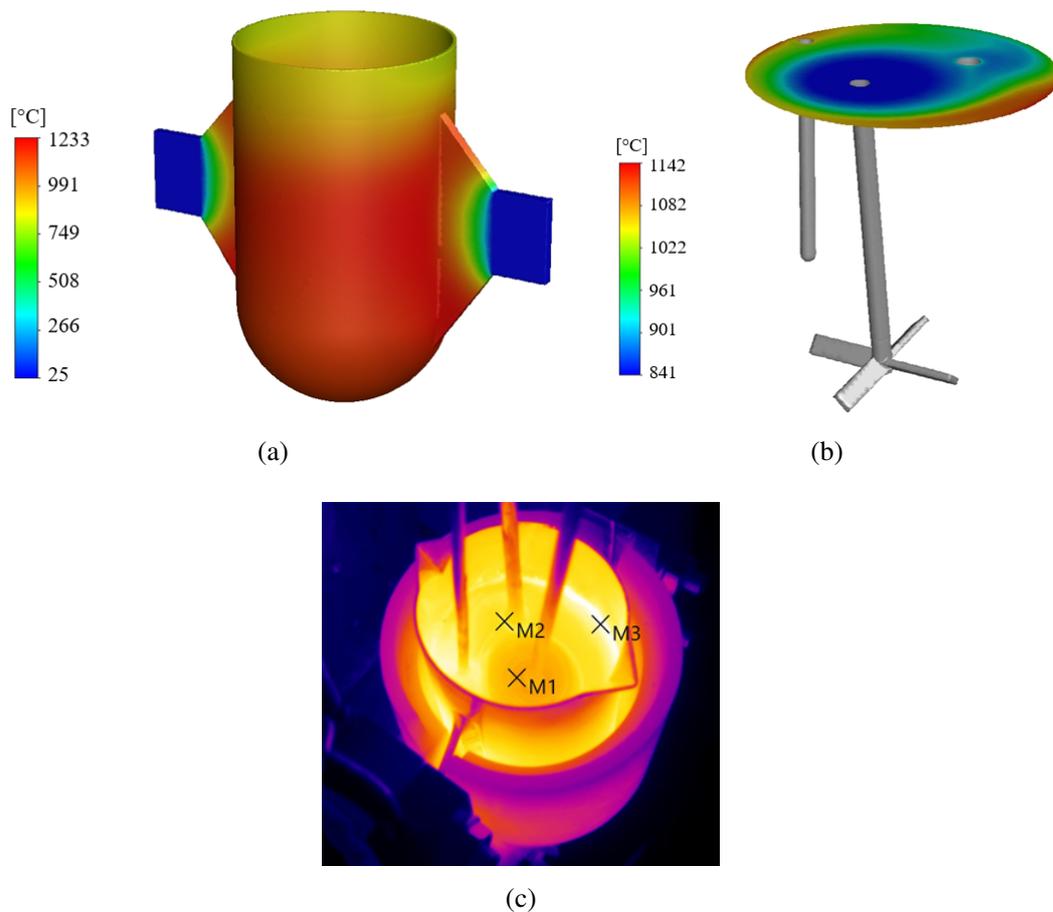


FIGURE 5.11 – Champs de température dans le creuset platine (a) et à la surface du bain de verre (b). Comparaison avec une image de caméra thermique capturée lors de l'expérience (c). Les températures aux points M1, M2, M3 sont estimées respectivement à environ 830°C, 1000°C, 1140°C

Comme le montrent les valeurs de puissance dissipée dans chaque partie (tableau 5.3), la circulation du courant se fait essentiellement dans le creuset. La puissance dissipée par effet Joule dans le bain de verre est non-nulle mais quasi-négligeable. L'accord entre la puissance Joule totale dissipée simulée et la puissance électrique expérimentale transmise avec un écart relatif d'environ 2,3% (tableau 5.3) ajouté à la concordance entre les températures expérimentales et simulées (tableau 5.4) permet de valider la pertinence de la formulation des échanges thermiques. Les écarts de températures (4,6% pour le Tc1 et de 2,4% pour le Tc2) peuvent être associés aux incertitudes sur le positionnement exact des thermocouples.

À ce champ de température correspond une masse de verre totale de 0,94 kg obtenue par intégration de la masse volumique sur le volume de fluide. Cette valeur est en accord avec la masse de verre fondu qui pour rappel est de 0,9 kg.

TABLEAU 5.3 – Valeur de la puissance Joule dissipée dans le creuset en platine et dans le bain de verre. Comparaison avec la puissance électrique expérimentale injectée. *Les pertes au niveau du transformateur ne sont pas prises en compte dans la valeur expérimentale mesurée.

Eléments	Puissance Joule (W)
Creuset	5842
Verre	≈1
Total simulé	5843
Puissance électrique expérimentale(*)	5980
Erreur relative (%)	2,3

TABLEAU 5.4 – Valeurs des températures simulées au niveau des thermocouples. Comparaison avec les données expérimentales.

	Température (°C)	
	Tc1	Tc2
Expérimentales	930	1193
Simulées	973	1164
Ecart relatif (%)	4,6	2,4

La figure 5.12 montre la cartographie de la température au niveau du contact verre-creuset. Malgré la convection forcée générée par l’agitation mécanique à 600 tr/min, la chaleur reçue par le bain de verre n’est pas uniforme en tout point du contact. Limiter la simulation au domaine occupé par le verre et imposer des conditions de température ou de flux thermique homogène sur le contour du verre aurait été trop approximatif.

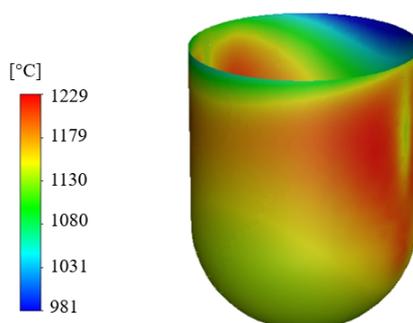


FIGURE 5.12 – Champs de température au niveau du contact verre/creuset platine.

5.2. Simulation numérique

La figure 5.13 illustre les champs de vitesse au sein du bain de verre dans le plan de l'agitateur ainsi qu'à la surface. La vitesse maximale, d'environ 1,2 m/s, est observée aux extrémités des pales de l'agitateur mécanique.

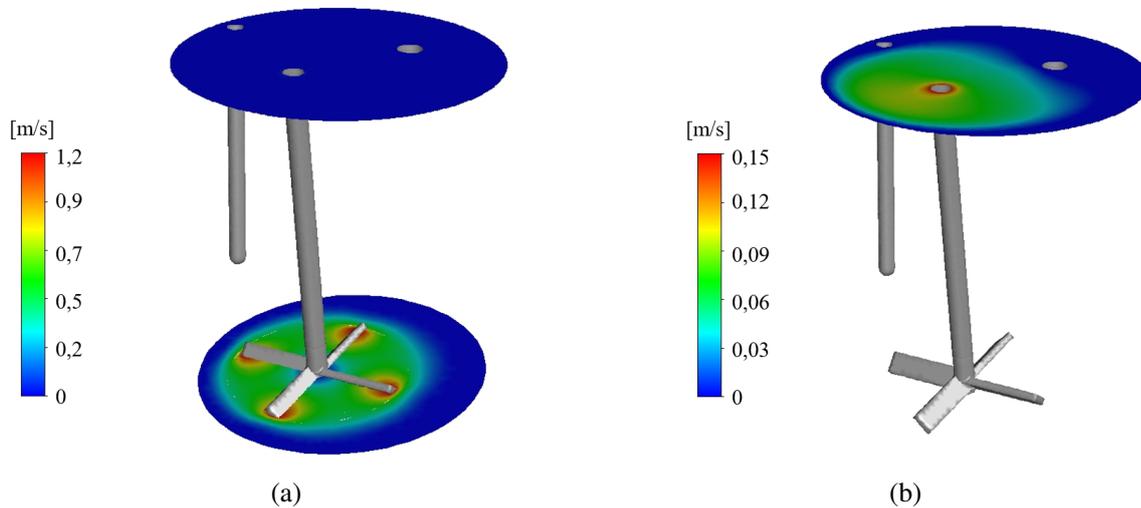


FIGURE 5.13 – Champs de vitesse dans le plan de l'agitateur (a) et à la surface du bain de verre (b) pour une vitesse d'agitation de 600 tr/min.

5.2.5 Modélisation et résolution de l'ajout des précurseurs

À partir de la solution pseudo-stationnaire, l'étape suivante consiste à modéliser la phase d'ajout des précurseurs à la surface du bain de verre. Cette étape préalable à la résolution couplée des aspects chimiques avec les autres physiques permet de décrire la configuration initiale de la zone réactive.

5.2.5.1 Description de la phase d'alimentation et représentation de la zone réactionnelle

L'une des principales difficultés de cette démarche est la modélisation de la phase d'alimentation du bain de verre. Dans cette étude, la zone réactive après l'ajout des précurseurs est définie à partir de la méthode du «patch». Cette option, disponible sous ANSYS Fluent® permet de modifier à un instant t , la valeur des variables dans une zone du domaine de calcul et présente l'avantage de conserver les caractéristiques du maillage (volume du domaine de calcul, nombre de mailles, qualité du maillage, etc.). Ce choix repose sur deux aspects :

- D'une part, la variation du volume du bain de verre induite par l'ajout de matière reste faible et peut être supposée négligeable (ajout de 10 g sur 900 g de verre). Dans le cas où la variation de volume aurait été conséquente, la modélisation de la zone réactive au travers la technique du patch aurait été très approximative. D'autres techniques telles que celle du

maillage dynamique³ auraient été plus adaptées.

- D’autre part, lors des essais réalisés à l’échelle du four Mappy, la matière a été ajoutée de manière quasi-instantanée à la surface du bain de verre. On peut donc s’autoriser une création instantanée de la zone réactive.

L’utilisation de la méthode du patch nécessite de quantifier le volume occupé par l’ajout de 10 g de précurseurs et de choisir l’emplacement. À partir de la technique du volume du liquide déplacé, ce volume a été évalué à environ 3,5 cm³. Nous choisissons de décrire la zone réactionnelle initiale par une fine couche cylindrique recouvrant environ 95% de la surface du bain de verre (figure 5.14). Comme décrit dans le chapitre précédent, cette zone est considérée comme du verre non réagi ($\alpha = 0$) avec une température initiale égale à la température des précurseurs ajoutés ($T = 25^\circ\text{C}$).

Une fois la zone réactionnelle définie, les équations chimiques sont résolues comme un champ de scalaire avec une rétroaction thermique conformément à la description détaillée dans le chapitre 4.

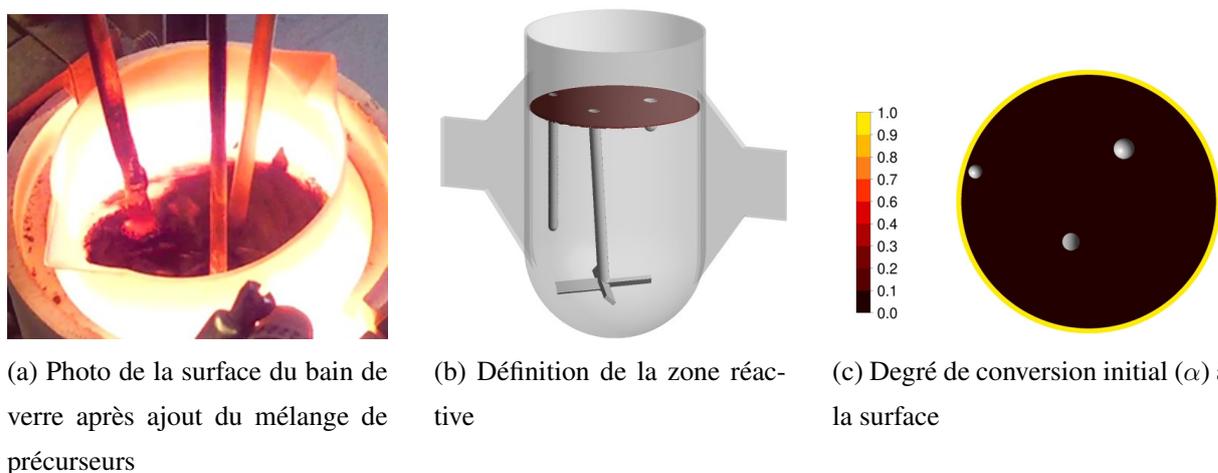


FIGURE 5.14 – Image de la surface du bain de verre dans les premiers instants après ajout des précurseurs (a). Modélisation de la zone réactive après ajout du mélange de précurseurs en utilisant la technique du patch (b,c).

5.2.5.2 Résultats

La création instantanée d’une zone froide génère des forts gradients thermiques qui sont abordés en utilisant au début de cette étape un pas de temps de l’ordre de 10^{-5} seconde qui est ensuite

3. La technique du maillage dynamique est utilisée pour simuler les problèmes de variation de volume avec mouvement des frontières du domaine. Cette variation de volume s’accompagne d’une modification du maillage qui dans ANSYS Fluent[®] peut être gérée par des techniques, dites de lissage (smoothing), de superposition de couche (layering) ou de remaillage (remeshing).

5.2. Simulation numérique

progressivement augmenté. Le temps de calcul pour la simulation de 200 secondes physiques est de 50 heures. Un schéma numérique de discrétisation spatiale de type «3rd Order MUSL» permettant de limiter les phénomènes de fausse diffusion est adopté pour les grandeurs chimiques.

5.2.5.2.1 Évolutions temporelle et spatiale de la zone réactive

La figure 5.15 montre les évolutions temporelle et spatiale de la zone réactive, volume dans lequel le degré d'avancement global est inférieur à 1. Comme on peut le constater, les réactions ont essentiellement lieu à la surface du bain de verre et dans les premiers instants de l'élaboration (quelques dizaines de secondes). Ce constat est en accord avec les observations de dégagement de gaz faites lors des expérimentations juste après l'ajout des précurseurs, émanation issue des réactions de décomposition thermoactivées modélisées dans cette étude. Cet accord permet de valider le modèle cinétique des mécanismes de décomposition mis en place dans cette étude.

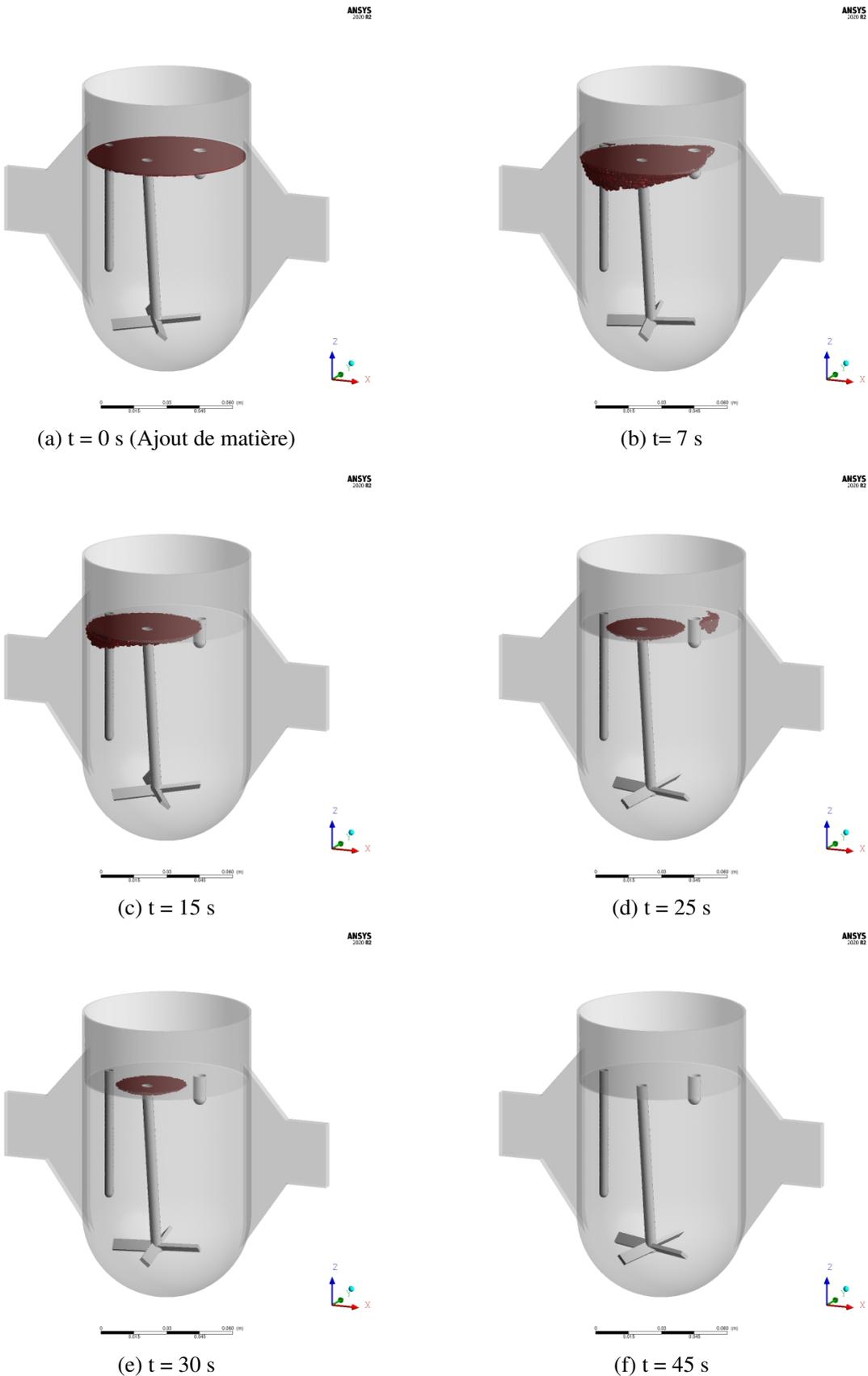


FIGURE 5.15 – Évolutions temporelle et spatiale de la zone réactive : volume avec un degré d’avancement global inférieur à 1.

5.2.5.2.2 Effets thermiques

Flux surfacique

La figure 5.16 montre l'évolution de la puissance thermique perdue au niveau de la surface du bain du verre. Comme on peut le constater, après ajout des précurseurs, le recouvrement de la surface génère une chute des pertes thermiques par convection et par rayonnement liée au refroidissement de la surface. Ces pertes thermiques ré-augmentent ensuite de manière progressive au fur et à mesure de l'élaboration avec la transformation de la matière et l'homogénéisation thermique.

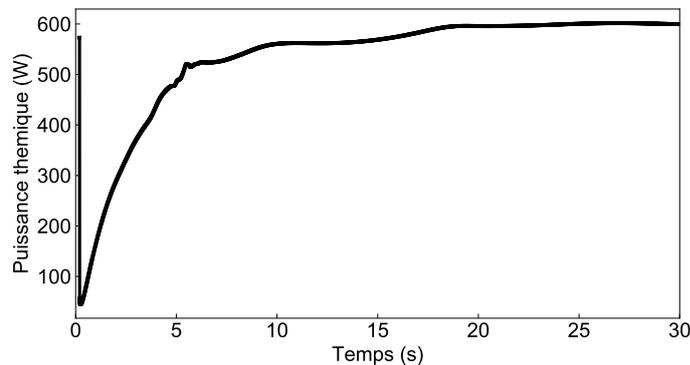


FIGURE 5.16 – Évolution de la puissance thermique sortant de la surface du bain de verre. Illustration de l'effet du refroidissement de la surface induit par l'ajout de précurseurs.

Évolution des profils de température au niveau des thermocouples

Les figures 5.17-a et 5.17-b montrent l'évolution des profils de température au niveau des thermocouples et la comparaison avec les données expérimentales.

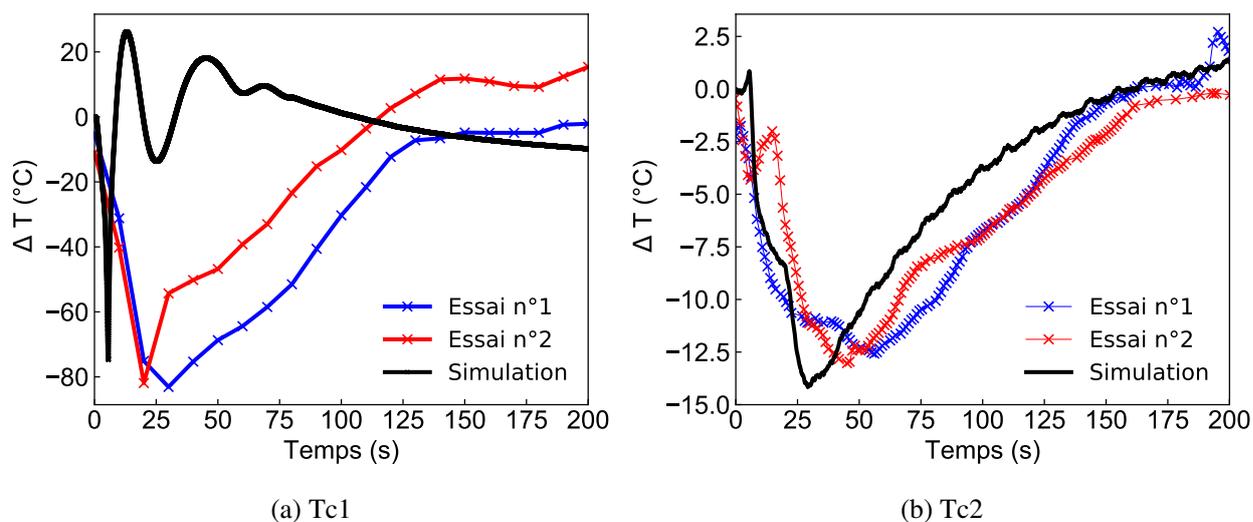


FIGURE 5.17 – Évolution des profils de température expérimentaux et simulés au niveau des thermocouples immergés dans le bain de verre, proche de la surface (Tc1) et au coeur du bain (Tc2).

Au cœur du bain de verre, un accord satisfaisant est observé entre les profils expérimental et simulé, aussi bien en terme d’amplitude de la chute de la température qu’en ce qui concerne le profil temporel. Au voisinage de la surface du bain de verre, l’amplitude de la chute de la température simulée est proche des données expérimentales avec un écart d’environ 10%. Néanmoins, des différences significatives sont observées en ce qui concerne le profil de température. Cet écart peut être induit par plusieurs facteurs :

- l’approche de simulation de l’alimentation et de modélisation de la zone réactive,
- la non simulation des phénomènes d’accumulation de la matière contre le thermocouple observés expérimentalement,
- l’assimilation des propriétés physiques de la zone réactive à celles du verre qui peut également s’avérer être une démarche trop simplifiée.

Analyse de l’impact du choix de la forme initiale de la zone réactionnelle

Une étude comparative des profils de température en fonction de la forme initiale de la zone réactive a été réalisée. Dans cette analyse, la zone réactive est définie par une forme semi-sphérique de même volume (figure 5.18). Le résultat des simulations souligne un impact considérable sur l’évolution de la température au niveau de la surface du bain de verre où l’amplitude de la chute observée est inférieure à celle constatée expérimentalement. Au cœur du bain de verre, la chute de la température est également plus importante (+25%), ceci du fait que les réactions chimiques ont lieu un peu plus à l’intérieur du cœur du bain de verre.

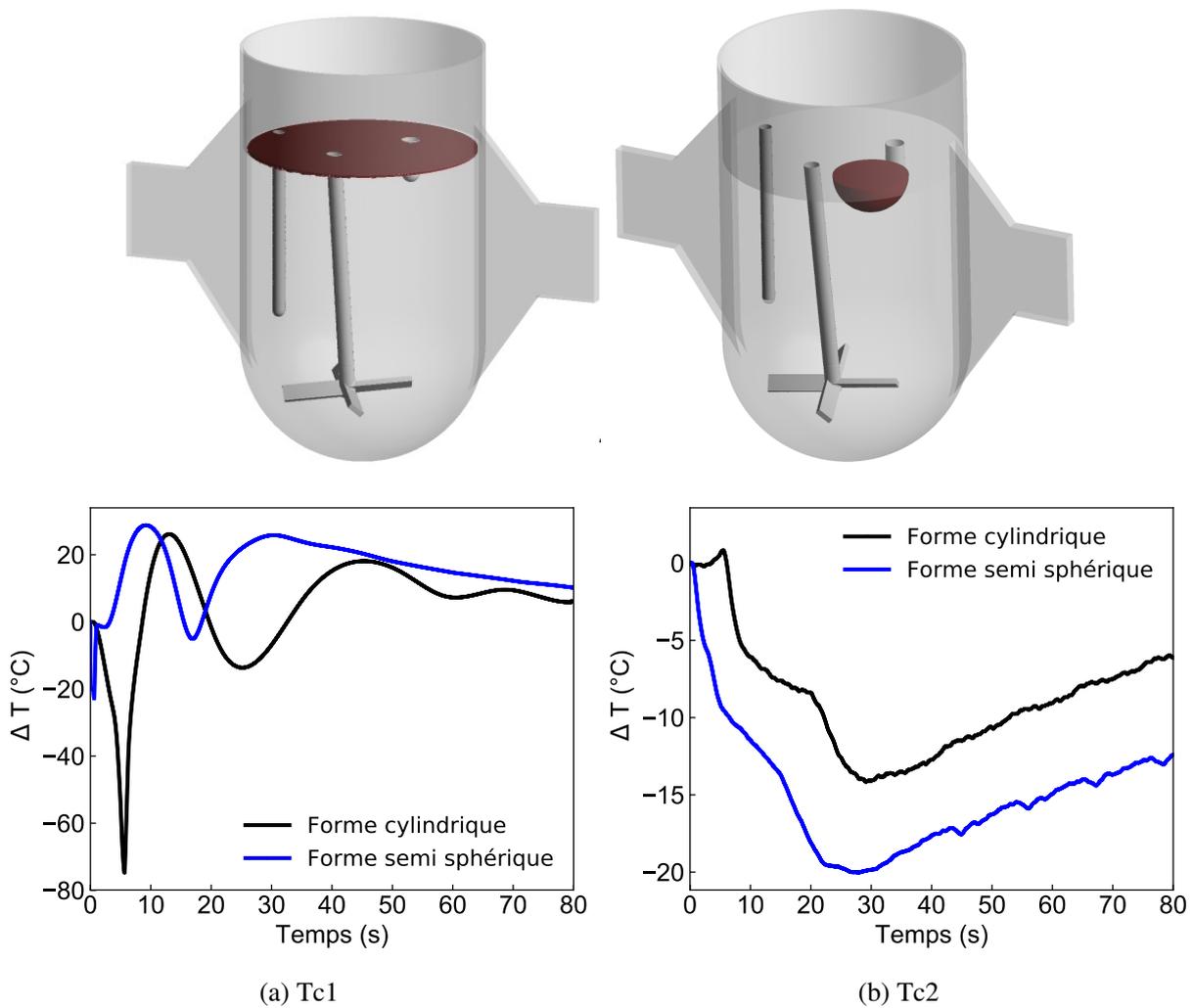


FIGURE 5.18 – Impact de la définition de la zone réactive sur les profils de température.

Mise en évidence de l’effet thermique lié à la réactivité chimique

La figure 5.19 illustre la réponse thermique du système avec et sans prise en compte de la réaction enthalpique. Lorsque l’effet enthalpique n’est pas pris en compte, la chute de la température est uniquement liée à l’énergie nécessaire pour chauffer les précurseurs. Comme on peut le constater, l’évolution de la température présente des différences. Ces dernières caractérisent l’impact des effets endothermiques liés à la réactivité chimique. Bien évidemment cet écart est plus important (d’environ 20%) près de la surface et s’atténue en s’éloignant de la surface, soit environ 13% au niveau du Tc2.

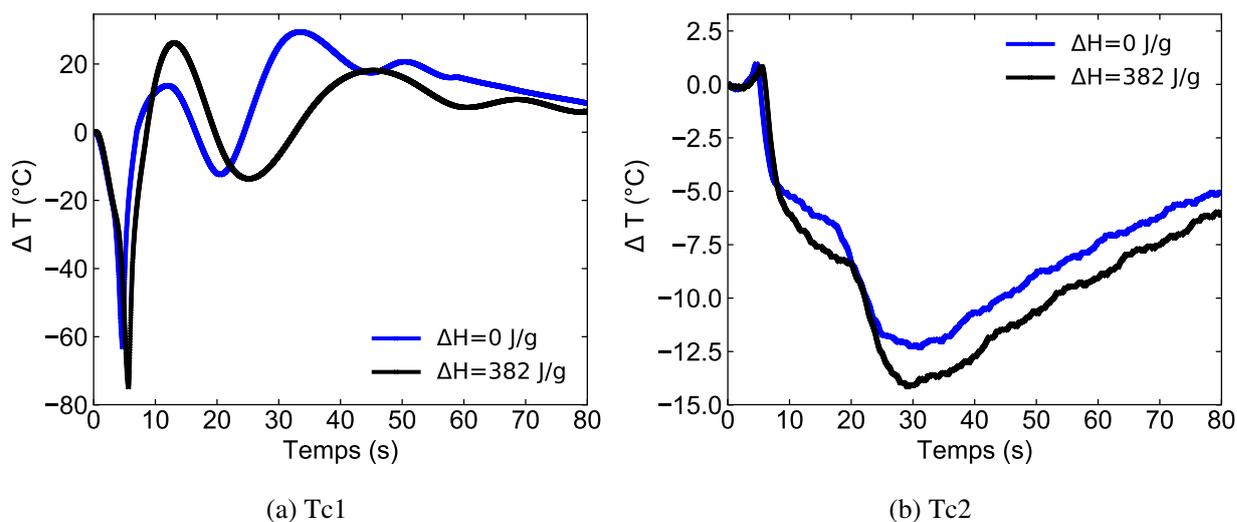


FIGURE 5.19 – Evolution des profils de température simulés avec et sans prise en compte de l’enthalpie de réaction dans l’équation de conservation de l’énergie.

5.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons proposé une simulation complète de l’élaboration du verre nucléaire dans un four petit volume agité mécaniquement et avec une prise en compte des aspects chimiques ayant lieu lors de l’alimentation du bain de verre. Il s’agit là de la toute première simulation de ce genre réalisée dans le contexte de la vitrification des déchets nucléaires. La configuration simulée est un essai d’élaboration spécialement mis en place dans cette étude afin de suivre, d’une part l’évolution de la surface du bain de verre et les émanations de gaz issues des mécanismes de décomposition, mais également les profils de température au niveau des thermocouples immergés dans le bain de verre. La confrontation des données expérimentales et simulées présente des résultats encourageants. D’une part, les temps de réactions simulés sont en accord avec les observations. D’autre part, si la description du profil de température reste approximative au voisinage de la surface, les effets thermiques simulés au cœur du bain de verre présentent des concordances satisfaisantes. Les impacts thermiques liés à la réactivité chimique ont également été mis en évidence au travers des simulations. Les axes d’amélioration de la simulation globale de l’élaboration du verre sur ce type de dispositif où l’ajout est réalisé de manière quasi instantanée, devront être tournés vers une simulation plus précise de la phase d’alimentation. Le chapitre suivant est dédié à l’application de la démarche d’implémentation des aspects chimiques à l’échelle industrielle du creuset froid.

6 | Application à l'élaboration en creuset froid

6.1	Description du déroulement de l'élaboration du verre	120
6.2	Résolution couplée des aspects chimiques et magnéto-thermo-hydrauliques . . .	121
6.2.1	Configuration étudiée	121
6.2.2	Paramètres numériques et stratégie de calcul	122
6.2.3	Conditions aux limites	123
6.2.4	Résultats de l'état stationnaire sans alimentation	125
6.2.5	État stationnaire en régime permanent d'alimentation	126
6.2.6	Effet du niveau de verre et des paramètres procédé	129
6.2.7	Bilan	134
6.3	Estimation des temps d'homogénéisation et de séjour de la matière dans le four .	135
6.4	Conclusion	137

Ce dernier chapitre s'intéresse à la mise en œuvre du couplage du modèle chimique avec les outils magnéto-thermo-hydrauliques (MTH) de l'élaboration du verre en creuset froid. L'objectif d'un tel couplage est de pouvoir prédire à cette échelle, où et quand ont lieu des réactions chimiques de décomposition thermo-activées ainsi que l'impact thermique sur le procédé. Dans un premier temps, afin de poser le cadre dans lequel s'inscrivent les résultats de simulations qui seront présentés, nous revenons plus en détail sur le déroulement de l'élaboration du verre en creuset froid. Le modèle MTH présenté dans le chapitre 4 sera ensuite utilisé en l'état pour la résolution des aspects chimiques ayant lieu lors de l'alimentation du bain de verre.

6.1 Description du déroulement de l'élaboration du verre

Le four est démarré avec une charge initiale de 200 kg de verre. Ce dernier étant isolant électrique lorsqu'il est froid, l'induction électromagnétique est initiée à l'aide d'un suscepteur métallique pour faire passer la charge à l'état liquide. Durant tout le démarrage, le calcinateur connecté au four est à ce moment-là en attente. Il est dans une phase dite de MAC : Mise en attente du calcinateur. Tout le long du procédé, le bain de verre est brassé mécaniquement grâce à un agitateur évoluant dans les conditions nominales à une vitesse de 60 tr/min. Un brassage supplémentaire du bain de verre est également apporté grâce au bullage réalisé par injection de l'air au travers de bulleurs. Dès lors que les conditions nominales de température et de brassage sont atteintes, les alimentations sont déclenchées. La solution de déchets est introduite dans le calcinateur avec les adjuvants de calcination. En sortie du calcinateur, le calcinat arrive de manière continue par gravité à la surface du bain de verre. Le bain de verre est également alimenté de façon discontinue en paillettes de fritte de verre afin d'apporter les éléments chimiques formateurs du réseau vitreux. Le débit de production du verre en régime nominal est de 36 kg/h.

Pour maintenir le bain de verre à la température d'élaboration choisie, la puissance Joule injectée dans le verre (PIV) est régulée de façon continue à travers le pilotage du générateur. Lorsque la charge atteint son niveau maximal correspondant à 400 kg, une coulée de 200 kg en conteneur est déclenchée.

La figure 6.1 illustre l'intérieur du four (vue de dessus) lors de l'élaboration à deux niveaux de verre : un niveau bas en fin de coulée (~ 200 kg) (figure 6.1-a) et un niveau haut avant le déclenchement de la coulée (~ 400 kg) (figure 6.1-b). La figure 6.1-c présente l'évolution de quelques grandeurs (masse, puissance injectée, température) suivies lors du procédé. Trois cycles d'élaboration sont représentés sur cette figure.

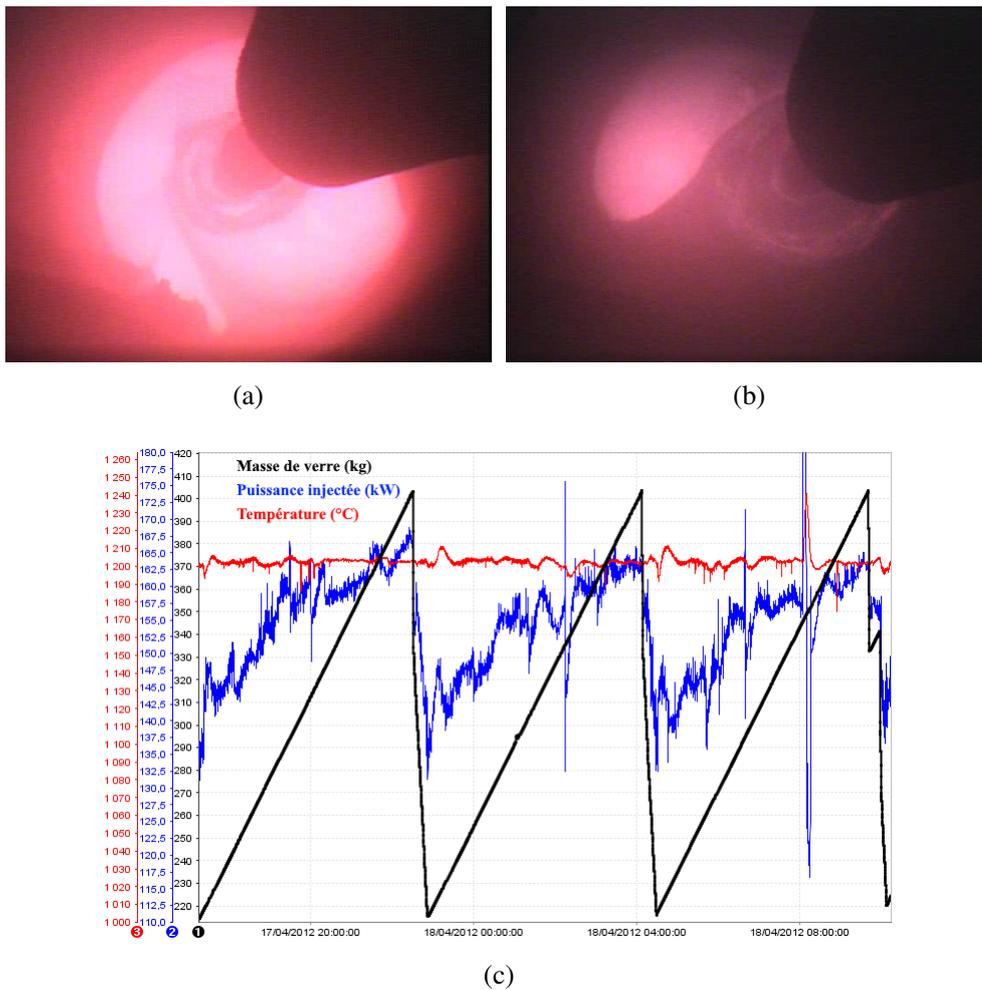


FIGURE 6.1 – Illustration de l’intérieur du creuset froid lors de l’élaboration du verre UOx sur le prototype PEV en fonctionnement au CEA Marcoule. Niveau de verre bas après coulée (a), niveau de verre haut avec une surface plus froide (b). Évolution de quelques grandeurs suivies (masse, température d’élaboration, puissance Joule injectée) pendant 3 cycles d’élaboration.

6.2 Résolution couplée des aspects chimiques et magnéto-thermo-hydrauliques

6.2.1 Configuration étudiée

Comme évoqué précédemment, le creuset froid lors de l’élaboration du verre se retrouve dans une configuration d’alimentation continue et de vidange discontinue. Ce qui entraîne une variation permanente du niveau de verre. Pour cette démonstration, nous nous plaçons à un niveau de verre constant où la fonte verrière est alimentée et coulée au même débit. Ceci permet de ne pas avoir à gérer numériquement la variation volumique du domaine de calcul qui conduirait à un état transitoire dont la résolution nécessiterait des temps de calcul très importants. L’utilisation d’une

méthode de type Volume Of Fluid serait également trop lourde [14].

La démarche est mise en application dans un premier temps pour une charge intermédiaire d’environ 300 kg correspondant à un niveau de verre de 0,34 m. Cette charge est alimentée et coulée à un débit nominal de 36 kg/h. La vitesse d’agitation considérée dans un premier temps est 60 tr/min et le débit d’injection de l’air dans les bulleurs est 5 mmol/s. L’effet du niveau de verre, de la vitesse d’agitation et du débit d’alimentation sera analysé par la suite. La zone d’arrivée de la matière (figure 6.2) est définie à partir des images de l’intérieur du four lors de l’élaboration. La surface de la zone d’entrée est définie de manière arbitraire avec un diamètre de 8 cm. La vanne de coulée (en rouge) a été simplifiée avec une forme circulaire de diamètre de 1 cm. Cette dimension correspond à l’ordre de grandeur du jet de coulée observé à ce débit.

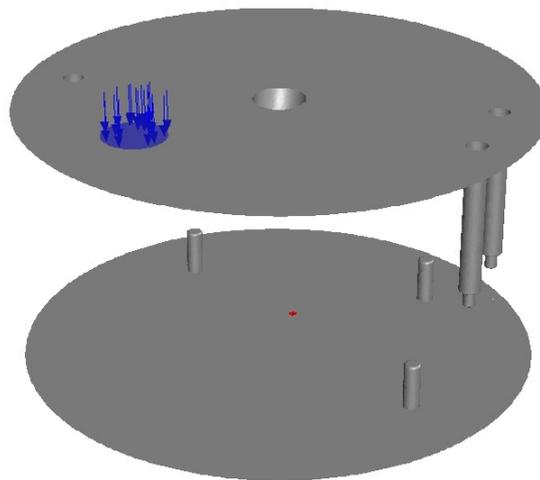


FIGURE 6.2 – Configuration étudiée : régime permanent avec alimentation et vidange à un débit identique. La zone d’entrée (en bleue) identifiée à partir des images de l’intérieur du four du procédé. la zone de sortie (en rouge) a été simplifiée avec une forme circulaire de diamètre de 1 cm.

6.2.2 Paramètres numériques et stratégie de calcul

Le maillage de la géométrie a été réalisé grâce à l’outil ANSYS Meshing® et est constitué d’éléments polyédriques. Dans cette étude, différents niveaux de verre seront étudiés. Le nombre de cellules dans le maillage varie et est globalement de l’ordre de 10^6 . La technique de subdivision du maillage en deux sous domaine pour la simulation de l’agitation mécanique est également appliquée. Tout le long de cette section, où la quasi-totalité des cas de simulation sont réalisés dans des conditions stationnaires, nous utiliserons l’approximation MRF pour la résolution du brassage mécanique.

Pour faciliter la convergence, la résolution des équations se fait en deux étapes :

- Résolution du modèle MTH sans entrée ni sortie de matière,
- Déclenchement de l'alimentation et de la coulée au travers de la modification des conditions aux limites dans la zone d'entrée et au niveau de la vanne de coulée.

Pour chaque étape de la résolution, le critère de convergence repose sur l'équilibre du bilan de puissance et l'égalité entre la température mesurée et la valeur cible ($T=1200^{\circ}\text{C}$). Cette égalité est obtenue à travers l'ajustement de l'intensité du champ magnétique imposée. Ce qui permet donc d'ajuster la puissance Joule injectée dans la charge pour pouvoir atteindre la température cible.

6.2.3 Conditions aux limites

Dans la première étape de calcul, les conditions aux limites sont maintenues identiques à celles de la dernière version du modèle MTH. Elles sont décrites de manière exhaustive dans les travaux de Barba Rossa [13]. Un bref rappel de ces conditions aux limites est proposé dans cette section.

6.2.3.1 Électromagnétisme

Les conditions aux limites électromagnétiques reposent sur l'hypothèse que la charge de verre se trouve dans un champ magnétique uniforme verticale. La méthode d'imposition du champ électromagnétique est résolue grâce des conditions aux limites sur les potentiels vecteur du champ magnétique (\vec{A}) et en potentiel scalaire électrique (V). Un potentiel vecteur orthoradial est imposé sur la face latérale du domaine. Des conditions de type Neumann homogène sont imposées aux frontières sauf pour la face dite «masse» où la condition de Dirichlet est imposé. Au niveau des interfaces refroidies, des conditions de Neumann inhomogènes sont imposées.

6.2.3.2 Thermohydraulique

D'un point de vue mécanique : La surface libre du bain de verre est supposée indéformable et soumis à l'effet Marangoni. Pour la vitesse, des conditions limites de type Dirichlet sont appliquées sur les autres frontières.

D'un point de vue thermique : Aux frontières du domaine les échanges s'écrivent sous la forme :

$$\vec{q} \cdot \vec{n} = h_{ext}(T - T_{ext}) + \epsilon_{ext}\sigma_{sb}(T^4 - T_{ext}^4) \quad (6.1)$$

Au niveau des parois refroidies, la formule du coefficient d'échange est donnée par l'équation 6.2

et découle d’un modèle de résistance de thermique illustré sur la figure 6.3.

$$h_{ext} = \frac{\sigma_{sb}\epsilon_{ext} (T^{+4} - T_{ext}^4)}{\frac{\lambda_f}{\lambda_e} (T_f - T_{ext}) - (T^+ - T_{ext})} \quad (6.2)$$

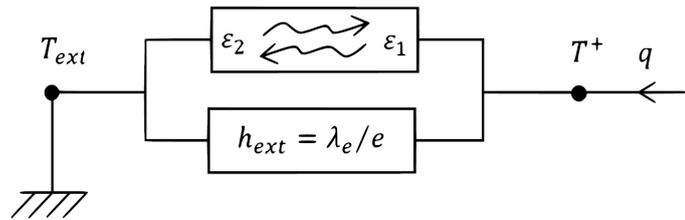


FIGURE 6.3 – Représentation schématique du modèle de couche isolante entre le verre en fusion et les parois refroidies.

Ce modèle est basé sur l’existence d’une couche de fritte de verre d’épaisseur e entre la frontière du fluide de température T^+ et la surface du domaine extérieur de température T_{ext} (avec $T_{ext} \leq T_f$, la température de coalescence égale ici à la température de transition vitreuse). Cette couche hétérogène de conductivité thermique effective λ_e et poreuse (de porosité n) est constituée de grains de fritte de verre solide et d’air de conductivité respective λ_f et λ_a . Sa conductivité effective λ_e peut s’écrire sous la forme :

$$\lambda_e = \frac{\lambda_f \lambda_a}{n \lambda_f + (1 - n) \lambda_a} \quad (6.3)$$

La température T_{ext} est fixée à 340 K. Le tableau 6.1 récapitule les valeurs des paramètres définies de manière semi-empiriques et utilisées dans la formulation de ces conditions aux limites.

TABLEAU 6.1 – Valeurs des paramètres utilisés dans la formulation de conditions aux limites du modèle MTH [13].

Frontières	ϵ_{ext}	$T_{ext}(K)$	$h_{ext}(W/m^2/K)$	$\lambda_f(W/m/K)$	$T_f(K)$	n
Surface libre	0,4	550	15	-	-	-
Sole et virole	0,34	340	-	1,0	820	0,45
Autres frontières	0,34	340	-	1,0	820	0,13

6.2.3.3 Modification des conditions limites pour la résolution des aspects chimiques

Dans la seconde étape de calcul, une modification des conditions aux limites est nécessaire pour la résolution de l’alimentation et des aspects chimiques.

6.2. Résolution couplée des aspects chimiques et magnéto-thermo-hydrauliques

- Dans la zone d'entrée, on considère une arrivée continue du calcinat. Ce qui nous amène à imposer de conditions de flux de matière entrant non réagi ($\alpha_i = 0$) à une température donnée. On considère ici la température d'entrée égale à la température maximale de calcination, soit $T_{in} = 450^\circ\text{C}$.
- Une condition de gradient de pression nulle est imposée au niveau de la vanne de coulée.
- Pour les variables chimiques (α_i), des conditions de flux nul sont imposées sur toutes les autres les frontières du domaine.

6.2.4 Résultats de l'état stationnaire sans alimentation

La figure 6.4 présente les distributions de la puissance Joule, de température, les champs de vitesse et les trains de bulles obtenus à partir du modèle MTH. Les différents modes de brassage permettent d'obtenir une bonne homogénéité thermique du bain de verre. La vitesse maximale d'environ 1m/s est observée aux extrémités de l'agitateur.

Pour atteindre la température d'élaboration, valeur mesurée aux extrémités des thermocouples, la puissance Joule injectée dans le verre (PIV) obtenue numériquement est de 154,2 kW. Lors d'un cycle d'élaboration (figure 6.1), la puissance Joule injectée dans le verre varie entre 130 et 170 kW. La valeur obtenue numériquement est donc en accord avec les données expérimentales. Néanmoins une comparaison quantitative plus poussée serait approximative car les champs thermiques expérimentaux correspondant à ce niveau de verre peuvent être différents, notamment la surface du bain de verre qui est refroidie avec l'effet de l'alimentation en précurseurs.

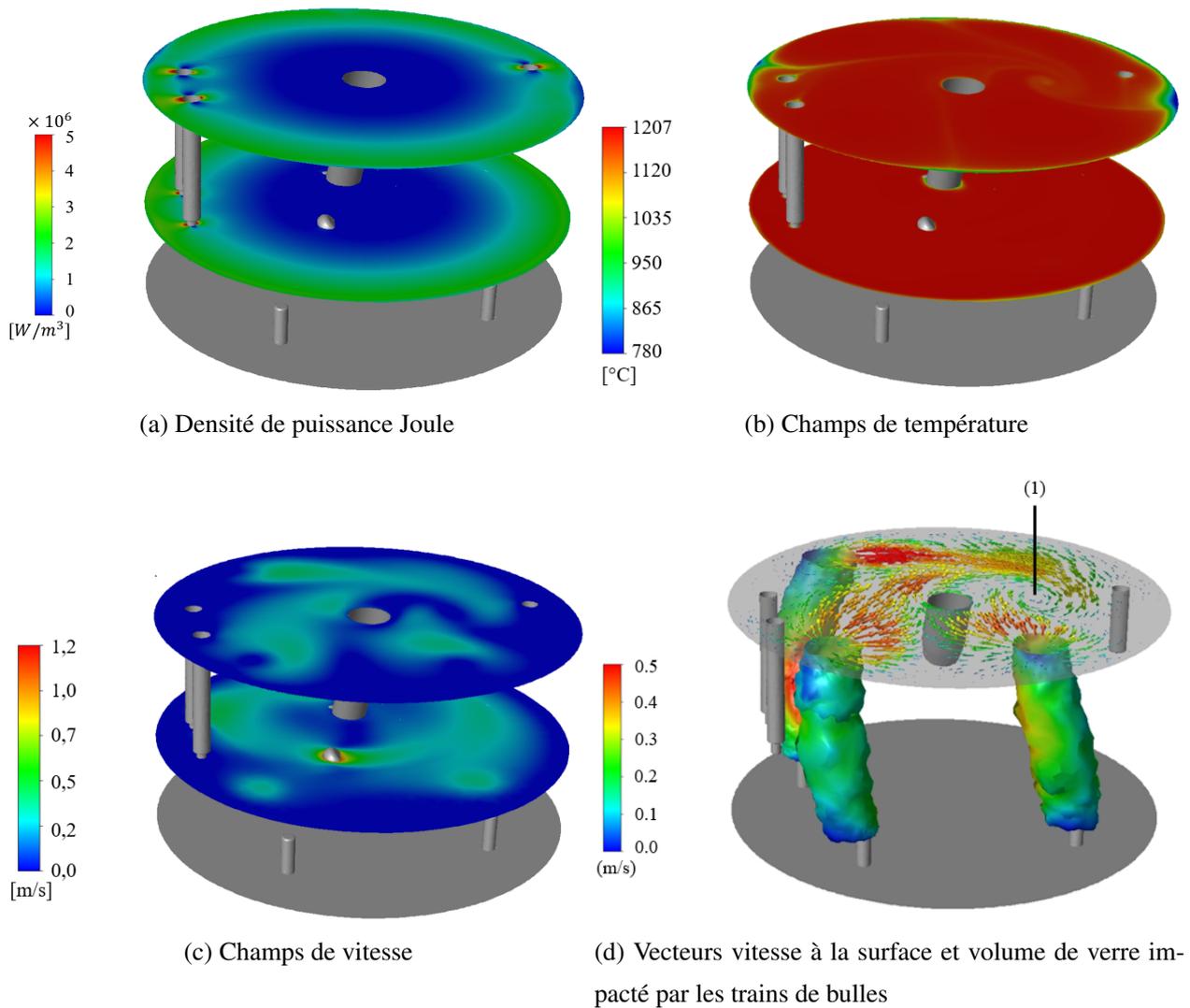


FIGURE 6.4 – Simulation de l'état stationnaire du bain de verre : Champs de température, de vitesse et colonne de bullage liée aux trois injecteurs situés sur la sole. Présence d'une zone de recirculation à la surface (1).

6.2.5 État stationnaire en régime permanent d'alimentation

Sur la base de cette solution stationnaire, l'alimentation ainsi que les aspects chimiques sont à présent résolus en conservant les mêmes critères de convergence. La figure 6.5 montre la progression de la matière introduite dans le domaine. La zone concernée, dans les conditions de brassage et de température d'élaboration simulées (agitation mécanique à 60 tr/min, $T_{elab}=1200\pm 0,5^{\circ}\text{C}$), est limitée à la surface du bain de verre et suit les lignes de courant. À la zone de recirculation, elle est drainée vers l'intérieur de la charge.

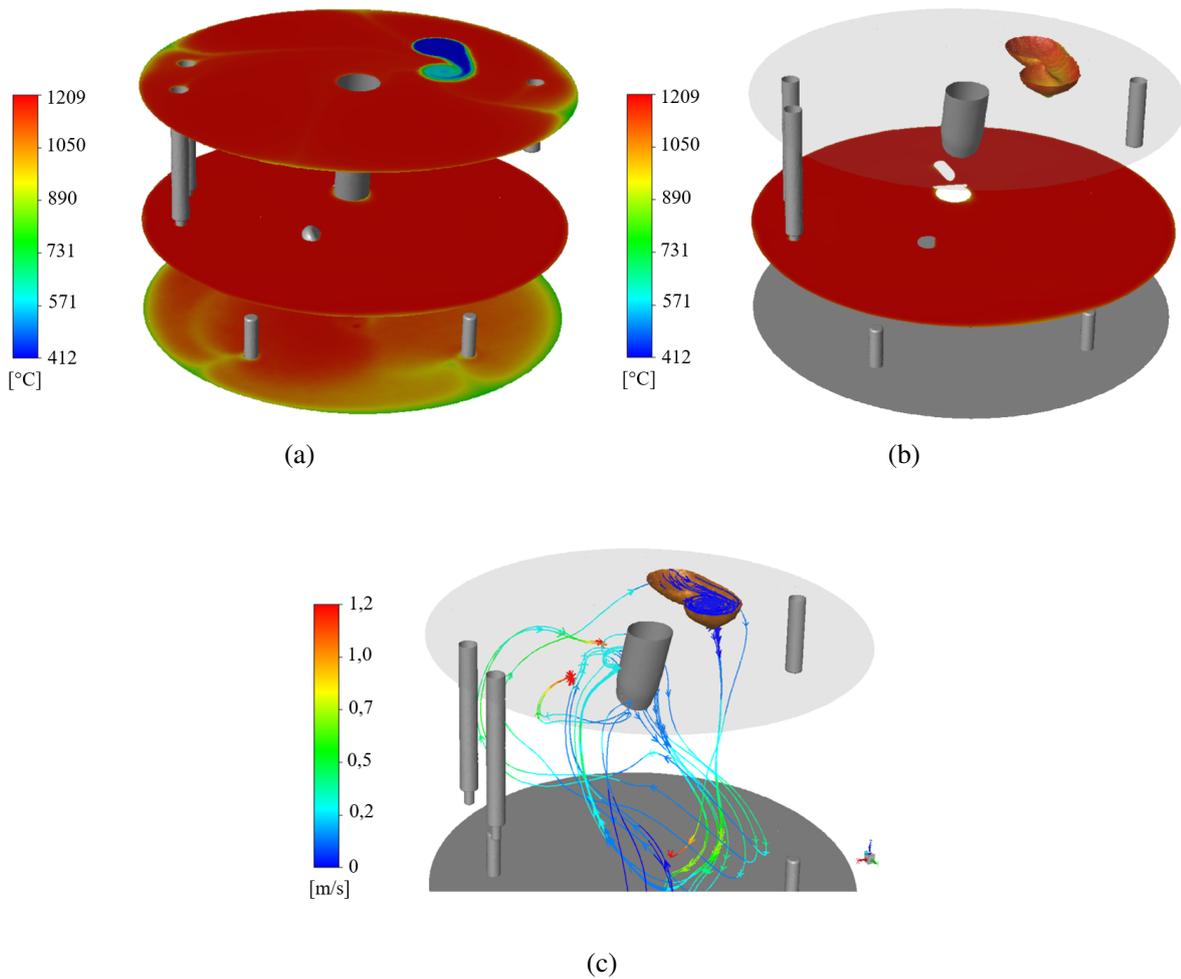


FIGURE 6.5 – Illustration de la carte thermique (a). Mise en évidence du front de réaction (iso-contour pour $\alpha = 0.999$) (b) et des lignes de courants (c). Alimentation à un débit de 36kg/h avec une température d'entrée de 450°C.

Bilan de puissance

La puissance Joule injectée pour maintenir la température d'élaboration à la valeur nominale est de 169,6 kW présentant ainsi un écart de 15,4 kW en comparaison avec la valeur simulée régime sans alimentation (régime MAC). Les valeurs de flux thermiques échangés au niveau des parois sont reportées dans le tableau 6.2 en comparaison avec les valeurs obtenues en régime MAC.

TABLEAU 6.2 – Bilan des flux thermiques reçus par les différents éléments refroidis et à la surface du bain de verre. Comparaison des résultats obtenus par simulation d’un régime permanent avec alimentation à 36 kg/h à $T = 450^{\circ}\text{C}$ et d’un régime stationnaire sans alimentation. Température d’élaboration $T_{elab}=1200\pm 0,5^{\circ}\text{C}$. (*) Il s’agit là de la partie immergée de la virole.

-	Puissance thermique (kW)	
	MAC	En alimentation
Eléments		
Agitateur	21,2	21,0
Cannes et bulleurs	11,7	11,5
Sole	28,3	28,5
Surface	34,8	33,6
Virole*	58,2	58,7
Puissance totale échangée ($\sum P_{TV}$)	154,2	153,3
PIV	154,2	169,6
P_{elab}	-	16,3

La puissance d’élaboration simulée P_{elab} est égale :

$$P_{elab} = PIV - \sum P_{TV} \quad (6.4)$$

La puissance d’élaboration simulée est donc de 16,3 kW. La puissance d’élaboration théorique P_{elab}^{th} est définie par :

$$P_{elab}^{th} = \dot{m} \left(\int_{T_{in}}^{T_{out}} C_p(T) dT + \Delta H \right) \quad (6.5)$$

Où \dot{m} désigne le débit d’alimentation.

Dans les conditions simulées où T_{in} la température d’entrée est 450°C , T_{out} la température de coulée obtenue en sortie de vanne 1198°C , $\dot{m} = 36\text{kg/h}$, et $\Delta H=382\text{ kJ/kg}$, la valeur théorique de la puissance d’élaboration attendue est de 15,8 kW. La valeur simulée est donc en accord avec la valeur théorique attendue (avec un écart d’environ 4%). Cette concordance souligne la bonne résolution des équations chimiques et de la rétroaction thermique. L’écart constaté peut être lié :

- au résidu sur la convergence du bilan de puissance thermique,
- à une «légère» modification du comportement magnéto-thermo-hydraulique du bain de verre

6.2. Résolution couplée des aspects chimiques et magnéto-thermo-hydrauliques

avec l'entrée de la matière froide non réagie qui refroidit la surface du bain de verre et donc limite les pertes thermiques, comme on peut le voir avec l'écart entre les valeurs de flux thermique à la surface.

Zone réactionnelle

La zone réactionnelle (figure 6.5) est limitée à la surface du bain de verre. Le front de réaction suit les lignes de courant et pénètre assez faiblement au cœur du bain de verre. Ce qui traduit le fait que les réactions de décomposition thermoactivée ont lieu dans les premiers instants lors du contact avec le bain de verre chaud. Nous verrons dans les sections suivantes que le profil du front de réaction varie fortement en fonction du niveau de verre et des paramètres du procédé (température d'élaboration, vitesse d'agitation)

6.2.6 Effet du niveau de verre et des paramètres procédé

6.2.6.1 Effet du niveau de verre

Comme évoqué dans la description du déroulement du procédé à l'échelle industrielle, le volume de verre évolue de manière continue le long du cycle d'élaboration. L'analyse du profil du front de réaction en régime permanent est à présent réalisée pour un niveau de verre correspondant à la charge maximale de 400 kg.

La figure 6.6 présente l'état stationnaire hors alimentation obtenu par résolution du modèle MTH. Pour atteindre la température nominale d'élaboration, dans cette configuration, la puissance joule injectée est de 174,7 kW. À titre de rappel, cette valeur est de 154,2 kW pour une charge de 300 kg. La puissance injectée dans le verre n'est donc pas directement proportionnelle à la masse de verre dans le four. Ceci s'explique par la modification du comportement magnéto-thermo-hydraulique du verre entre les deux niveaux. Le bilan des flux thermiques échangés aux parois récapitulé dans le tableau 6.3 souligne bien cette modification de comportement. En effet, on peut par exemple constater que le flux transmis à la sole diminue avec une puissance injectée dans le verre plus importante alors qu'une légère hausse est observée au niveau de l'agitateur. Cette tendance est en accord avec les observations faites à l'échelle du procédé où l'on constate respectivement une diminution et une augmentation de la puissance thermique reçue par la sole et par l'agitateur avec l'augmentation de la masse (figure 6.7).

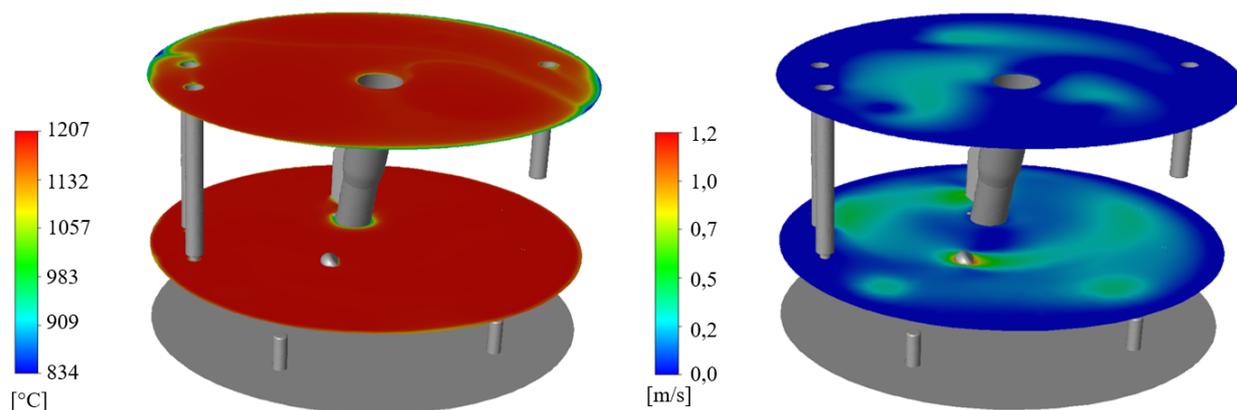


FIGURE 6.6 – Champs de température et de vitesse pour un niveau de verre correspondant à une charge de 400 kg.

TABLEAU 6.3 – Bilan de puissance thermique transmis par le verre aux parois et obtenu par simulation numérique dans les configurations avec et sans alimentation. Comparaison entre le niveau de verre correspondant à 300 kg et à 400 kg

-	Puissance thermique (kW)			
	MAC (0 kg/h)		En Alimentation (36 kg/h)	
	300 kg	400 kg	300 kg	400kg
Eléments				
Agitateur	21,2	23,5	21,0	23,5
Cannes et bulleurs	11,7	15,9	11,5	15,7
Sole	28,3	26,2	28,5	26,2
Surface	34,8	34,8	33,6	33,1
Virole	58,2	74,3	58,7	74,1
Puissance totale échangée ($\sum P_{TV}$)	154,2	174,7	153,3	172,6
PIV simulée	154,2	174,7	169,6	188,8
P_{elab}	-	-	16,3	16,2

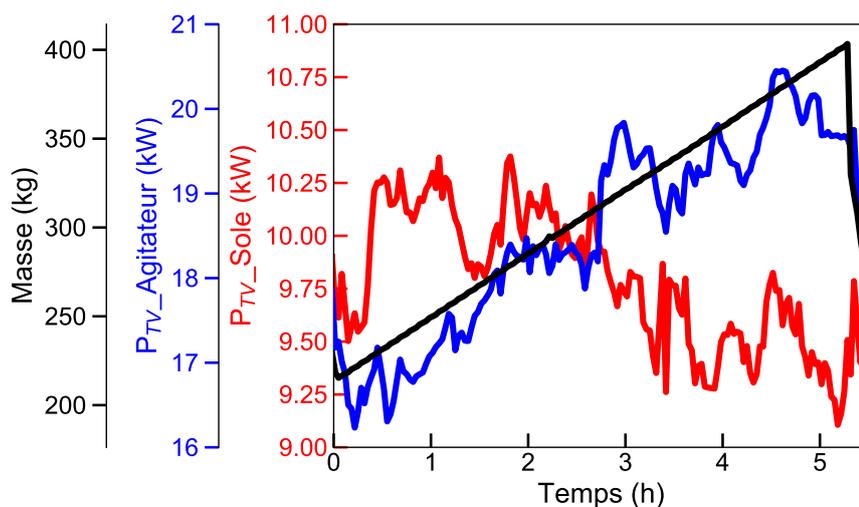


FIGURE 6.7 – Évolution de la puissance thermique reçue par la sole et l’agitateur lors d’un cycle d’élaboration sur le prototype PEV en fonctionnement au CEA Marcoule. Données issues de l’essai H12UOx21CV07.

La figure 6.8 montre le front de réaction obtenu pour la simulation du régime d’alimentation permanente. Ce résultat montre bien l’effet de la modification des lignes de courant sur le profil de la zone réactive. Néanmoins, le front de réaction reste toujours limité à la surface du bain de verre.

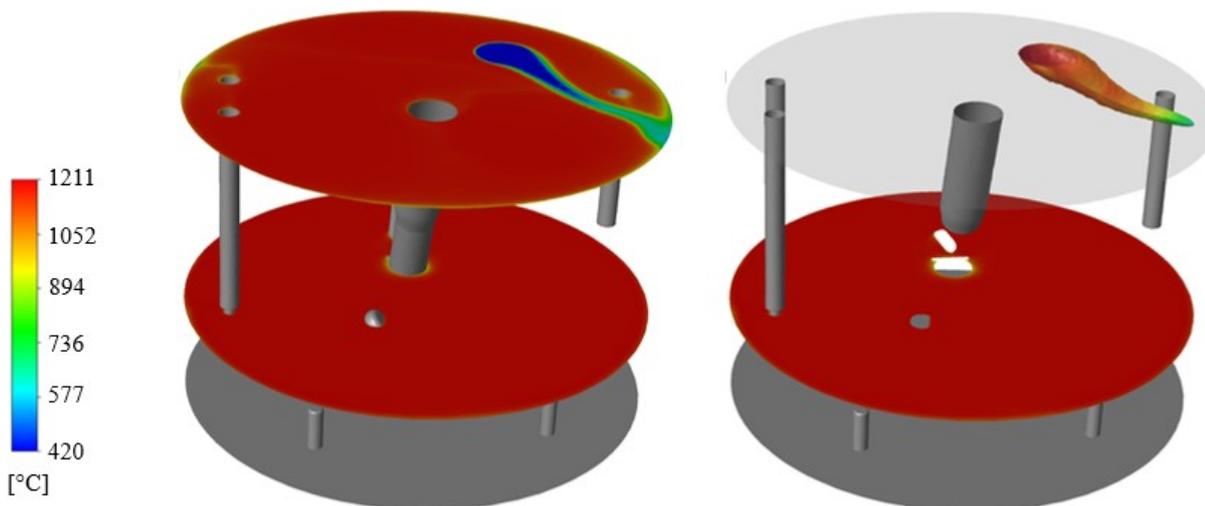


FIGURE 6.8 – Champ de température et front de réaction pour un niveau de verre correspondant à une charge de 400 kg.

6.2.6.2 Effet de la température d’élaboration et de la vitesse de brassage

Comme le montre la figure 6.9, la température d’élaboration ou encore la vitesse d’agitation sont des paramètres pouvant fortement impacter le profil des zones réactionnelles et cela pour un même

niveau de verre. Avec l’absence de la zone de recirculation pour ces conditions d’élaboration, la matière entrant dans le four est entraînée vers l’agitateur. Ces observations mettent entre autres en évidence la modification des lignes de courant à la surface du bain de verre avec la variation de la vitesse de brassage ou de la température d’élaboration.

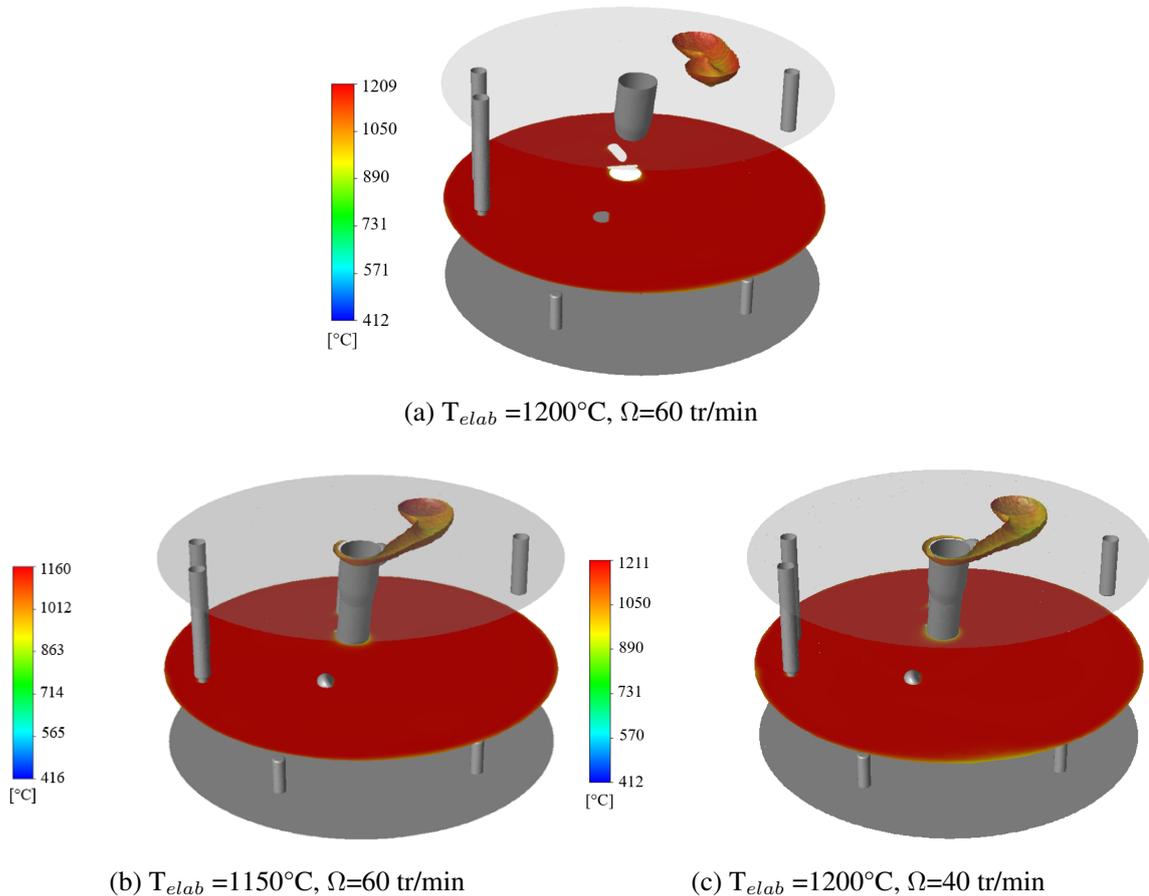


FIGURE 6.9 – Effet de la température d’élaboration et la vitesse de rotation sur la zone réactionnelle pour un niveau de verre correspondant à 300 kg.

6.2.6.3 Effet du débit d’alimentation

Une étude paramétrique portant sur l’impact du débit d’alimentation est réalisée à partir de ce nouvel outil MTH-Chimie. L’objectif ici d’analyser l’effet de cette variable sur le bilan thermique du four. Outre le débit d’alimentation nominal étudié précédemment, trois autres débits d’alimentation ont été investigués à savoir 28 kg/h, 44kg/h et 52 kg/h. On se place ici à un niveau de verre constant et correspondant à 300 kg avec des conditions de brassage identiques. Les résultats mettent en évidence une relation affine entre la puissance injectée dans le verre et le débit d’alimentation lorsque le niveau de verre est constant.

$$PIV = 0,433m + 154 \quad (6.6)$$

6.2. Résolution couplée des aspects chimiques et magnéto-thermo-hydrauliques

La pente de cette droite correspond à l'énergie d'élaboration soit 0,433 kW.h/kg \sim 1560 kJ/kg. Pour un débit nul, on retrouve bien la puissance Joule injectée en phase MAC.

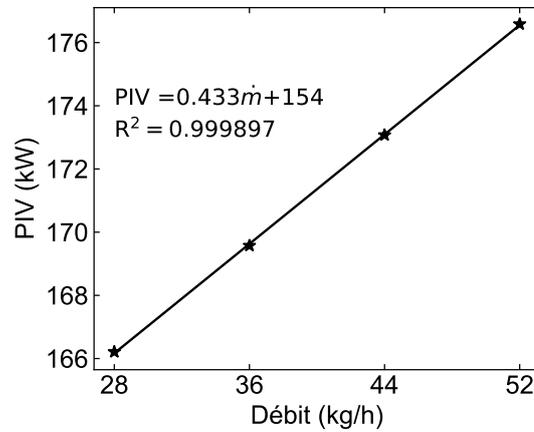


FIGURE 6.10 – Évolution de la puissance thermique injectée dans le bain de verre en fonction du débit d'alimentation.

Cette relation de proportionnalité entre la PIV et le débit d'alimentation s'explique par le fait que :

- D'une part, l'effet du débit sur la puissance thermique échangée sur les principales frontières du domaine du calcul (figure 6.11) reste faible. Néanmoins des tendances se dégagent. En effet, le flux thermique sortant au niveau de la surface baisse avec le débit, ce qui est cohérent avec l'accentuation du phénomène de refroidissement de la surface. Au niveau des parois, la puissance thermique échangée croît avec l'augmentation de la PIV.

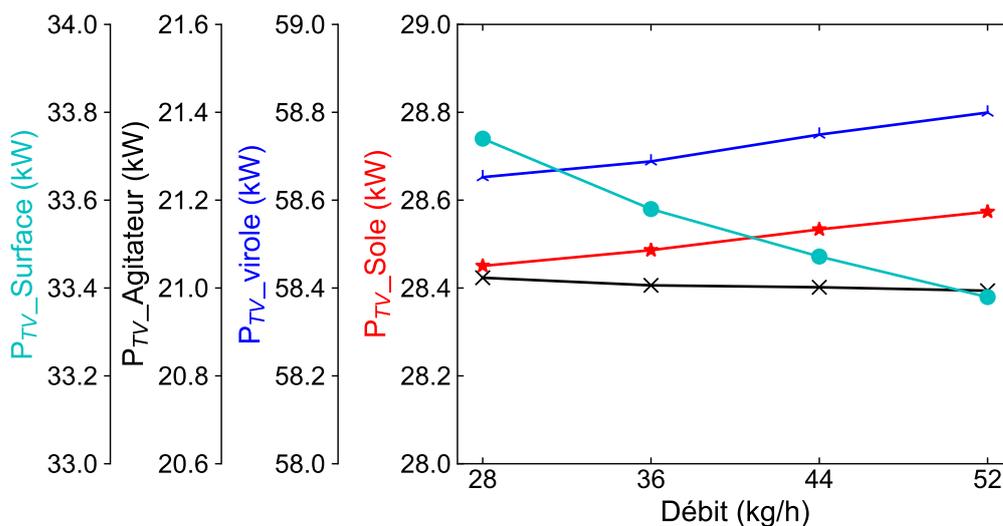


FIGURE 6.11 – Évolution de la puissance thermique échangée au niveau des principales frontières du domaine en fonction du débit d'élaboration.

- D'autre part, la puissance d'élaboration est proportionnelle au débit d'alimentation.

La figure 6.12 illustre l’évolution de la fraction volumique du verre non réagi. La fraction volumique concernée par les réactions chimiques augmente avec le débit mais reste globalement faible (< 0,5%) et le front de réaction reste toujours circonscrit à la surface du bain de verre. Les réactions de dénitruration ne semblent pas être une limite à l’augmentation de la capacité d’élaboration.

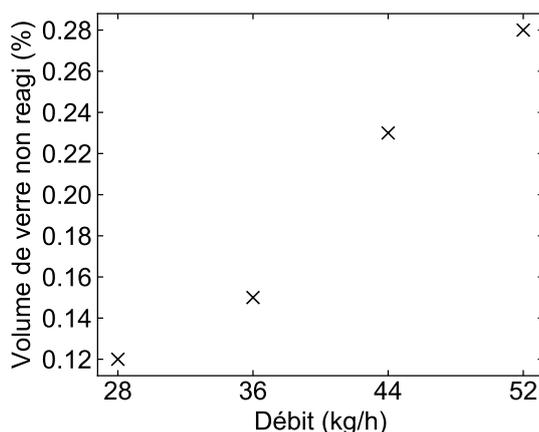


FIGURE 6.12 – Évolution de la fraction volumique non réagie en fonction du débit d’alimentation.

6.2.7 Bilan

Dans cette section nous avons essentiellement montré la faisabilité du couplage du modèle chimique avec les outils magnéto-thermo-hydrauliques de l’élaboration du verre en creuset froid. Le résultat de la puissance d’élaboration simulée est en accord avec la valeur théorique attendue, validant ainsi la bonne résolution des équations chimiques et de la rétroaction enthalpique.

Des difficultés de convergence ont été rencontrées. Ces difficultés sont liées au fort couplage entre l’ensemble des aspects physico-chimiques et ont été surmontées grâce à des stratégies numériques. L’ordre de grandeur de la puissance d’élaboration est également en adéquation avec les valeurs du procédé, constituant ainsi une validation de l’ordre de grandeur de l’enthalpie de réaction quantifiée par ATG/DSC. L’effet des paramètres procédé (niveau de verre, température d’élaboration, la vitesse de réaction) a été démontré. Dans l’ensemble des cas simulés, les réactions chimiques de décomposition thermo-activées ont lieu à la surface du bain de verre.

6.3 Estimation des temps d'homogénéisation et de séjour de la matière dans le four

L'estimation des temps d'homogénéisation et de séjour de la matière dans le four est une thématique à fort intérêt industriel. Des campagnes d'essais ont été réalisées à ce propos [38, 86]. Un des résultats de ces études est illustré sur la figure 6.13. Dans le cas présenté, afin d'étudier le comportement de la matière dans le four, une charge de 1 kg de fritte de verre élaborée avec l'isotope ^{10}B du Bore est envoyée au début de la coulée en plus des alimentations nominales qui contiennent du bore ^{11}B . L'évolution du rapport isotopique en sortie de four est suivie grâce à des prélèvements lors de la coulée et au travers d'analyses isotopiques sur les échantillons. Comme on peut le voir, l'évolution du rapport isotopique ^{10}B est en accord avec le profil calculé à partir d'un modèle théorique de réacteur parfaitement agité (RPA). De plus, il ressort de ces études que les temps d'homogénéisation sont courts (ici inférieur à 5 min) et le temps de séjour minimal est de l'ordre de la minute.

L'outil MTH-Chimie mis en place dans cette étude peut être utilisé pour une estimation de ces grandeurs (temps d'homogénéisation et distribution des temps de séjour de la matière).

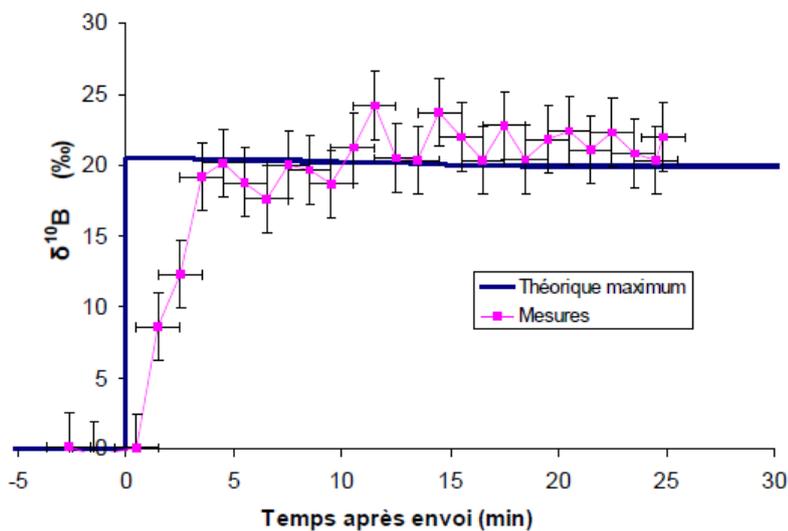


FIGURE 6.13 – Évolution du rapport isotopique du bore ^{10}B utilisé comme traceur et introduit en une fois à $t=0\text{s}$ (envoi Dirac) dans le four un peu avant la coulée. Mesures en sortie de four et prédictions théoriques à partir d'un modèle de réacteur parfaitement agité (RPA) [86].

Simulation numérique

Nous nous plaçons dans le cas du régime permanent avec alimentation résolu précédemment pour un niveau de verre correspondant à une charge de 400 kg (figure 6.8). À partir de la solution stationnaire, un calcul transitoire est initié. En plus des grandeurs chimiques résolues, un nouveau scalaire passif (égal à 1 en entrée) est introduit au début du traçage. La valeur de ce scalaire est initialement égale à 0 partout dans le domaine. Nous conservons l’approximation MRF du brassage mécanique. L’envoi de ce traceur est réalisé pendant 20 secondes à 36kg/h. Ce qui constitue un envoi d’une charge 200 g de traceur.

La figure 6.14 présente une visualisation de la concentration au cours du temps en élément traceur. Dans la configuration simulée, le temps d’homogénéisation complète est de l’ordre de deux minutes, temps au bout duquel la concentration en élément traceur à la sortie atteint son maximum (figure 6.15). Le temps de percée est d’environ 18 secondes. Ce temps correspond au début de la détection du traceur en sortie de four. Ces tendances observées au travers des simulations basées sur l’outil MTH-Chimie sont en adéquation avec les résultats expérimentaux. Les écarts observés pourraient être essentiellement liés à la simulation de l’incorporation de la matière. À l’échelle du procédé la matière envoyée en mode Dirac forme dans un laps de temps, un «talus» qui est ensuite dispersée.

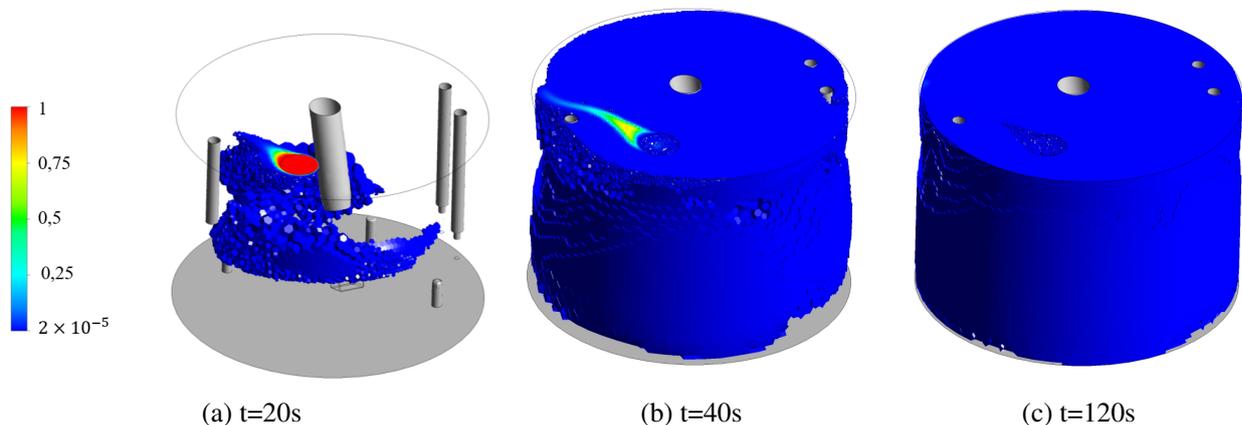


FIGURE 6.14 – Visualisation de la distribution de la concentration du traceur au cours du temps. Début et fin de l’introduction respectivement à $t = 0$ s et à $t = 20$ s.

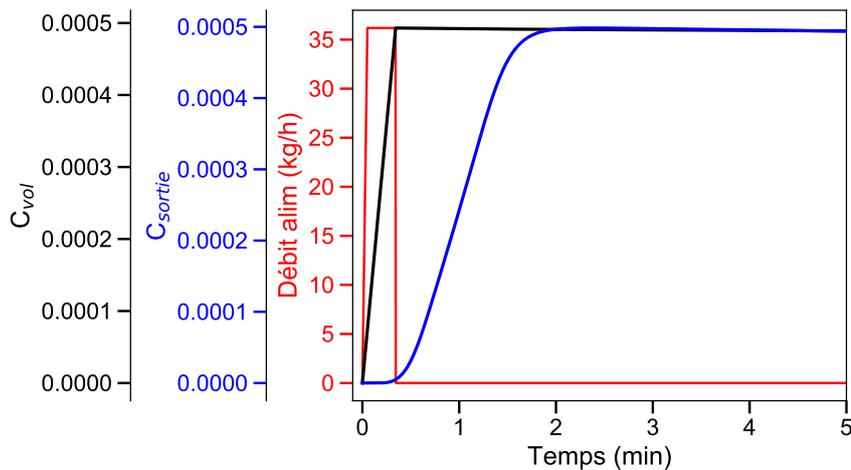


FIGURE 6.15 – Suivi de la concentration moyenne du traceur dans le four C_{vol} et en sortie C_{sortie} . Illustration du profil d'alimentation en élément traceur.

6.4 Conclusion

Dans ce dernier chapitre, le modèle chimique construit à partir des données d'analyses thermiques a été implémenté dans les simulations magnéto-thermo-hydrauliques de l'élaboration du verre en creuset froid. Ce couplage a permis de mettre en évidence les zones où ont lieu les réactions chimiques ainsi que l'impact sur le pilotage du procédé. Au travers d'une étude de sensibilité, nous avons montré l'effet du niveau de verre, de la température d'élaboration sur le profil du front de réaction, ainsi que l'effet du débit d'alimentation sur le procédé. Une étude des temps d'homogénéisation et de séjour de la matière alimentée dans le four a été réalisée. Les résultats sont en adéquation avec les données expérimentales et démontrent l'efficacité de ce nouvel outil. Ce dernier peut être utilisé par la suite pour réaliser d'autres études paramétriques, en l'occurrence l'effet du brassage par bullage.

Conclusion générale

Bilan des principales avancées

Les travaux présentés dans ce manuscrit s'inscrivent dans le cadre du développement des outils de simulation numérique du procédé de vitrification en creuset froid. Les principales avancées attendues consistent en la modélisation des réactions chimiques ayant lieu lors de l'alimentation du bain de verre et son implémentation dans les codes magnéto-thermo-hydrauliques utilisés pour la simulation de l'élaboration du verre dans ce type de four. Les différents points abordés dans la résolution d'une telle problématique ont porté à la fois sur des aspects chimiques, numériques et procédé ; Une transversalité qui souligne toute la complexité de la thématique.

Les travaux réalisés peuvent être résumés comme suit :

— Caractérisation des différents aspects chimiques

Dans la perspective d'un couplage avec les codes de calcul via la température, paramètre pilote du procédé, la caractérisation de la réactivité chimique s'est basée sur les techniques d'analyses thermiques (ATG/ATD, ATG/DSC) appliquées à un système chimique complexe (constitué de fritte de verre et de calcinat UOx) représentatif des verres élaborés à l'échelle industrielle. L'utilisation de ces techniques et de la méthode expérimentale «run rerun» inspirée de la littérature ont permis de suivre et de quantifier les effets thermiques, endothermiques et exothermiques, associés aux différentes réactions chimiques caractéristiques du mécanisme réactionnel. Avant de passer à la modélisation de la cinétique de ces événements, une attention particulière a été accordée à l'identification de la nature des réactions chimiques associées aux effets thermiques mis en évidence. Des techniques de caractérisation par imagerie (MEB, HSM), par diffraction aux rayons X en température (DRX-in situ) et par spectrométrie de masse ont été mises en œuvre. Elles ont permis d'associer les effets endothermiques à des réactions de décomposition thermo-activée avec essentiellement des émanations de vapeurs nitreuses et d'hydrates. Sous les effets exothermiques, ont été mises en évidence des réactions de formation et de dissolution des intermédiaires réactionnels mais également des phénomènes de moussage. Ces résultats ne sont pas nouveaux, mais

viennent conforter les conclusions des études de la phénoménologie qui pour la plupart se sont intéressées jusqu'à présent à des systèmes chimiques simplifiés.

— **Modélisation cinétique et enthalpique**

Dans ce travail, nous nous sommes focalisés sur les événements endothermiques. Une modélisation phénoménologique a été proposée permettant de décrire le mécanisme comme une somme pondérée de quatre réactions apparentes indépendantes les unes des autres. Nous avons montré que la cinétique de ces réactions apparentes peut être modélisée par une loi cinétique d'ordre n et la dépendance de leur constante de vitesse avec la température peut être capturée par la loi d'Arrhenius. Une méthode hybride couplant la méthode de Kissinger et la méthode des moindres carrés a été construite via un script python pour l'identification des paramètres cinétiques. Cette méthode dans sa construction est modulable en fonction du profil des courbes expérimentales et reste applicable à tout type de données issues d'analyses thermiques anisothermes à vitesse de chauffe constante.

— **Modélisation de la matière en cours de réaction et résolution des équations chimiques**

Partant de cette modélisation semi-empirique, une autre partie de ce travail a consisté à la construction d'une démarche numérique permettant son implémentation dans les codes de calcul type volume-finis utilisés pour la simulation de l'élaboration des verres. Nous avons opté pour une approche monophasique dans la description de la zone réactionnelle où les aspects chimiques sont résolus via les équations de transport-réaction. La rétroaction enthalpique est également intégrée dans les équations de chaleur. L'ensemble des termes sources associés aux aspects chimiques ont été implémentés via des sous-routines écrites en langage C.

— **Première simulation complète de l'élaboration des verres intégrant les aspects chimiques à l'échelle maquette puis industrielle**

Le couplage du modèle chimique avec les autres aspects physiques mis en jeu lors du procédé de vitrification a été réalisé. Dans un premier temps, un cas de simulation à l'échelle du four petit volume a été traité. La comparaison des résultats de simulation avec des données des essais d'élaboration réalisés durant cette thèse présente des accords satisfaisants.

La faisabilité du couplage avec l'outil magnéto-thermo-hydraulique du creuset froid a été par la suite démontrée, avec la mise en évidence des zones réactionnelles et la portée des impacts thermiques liés à la réactivité chimique. Des difficultés de convergence ont été rencontrées. Ces difficultés sont liées au couplage fort entre l'ensemble des aspects physico-chimiques et ont été surmontées grâce à des stratégies numériques. Au travers d'une étude de sensibilité, nous avons montré l'effet du niveau de verre, de la température d'élaboration ainsi que l'effet

du débit d'alimentation sur le profil du front de réaction en particulier et sur le procédé en général. Ce nouvel outil magnéto-thermo-hydro-chimique a été appliqué à la simulation des temps d'homogénéisation et de séjour de la matière dans le creuset froid. Les résultats sont également en adéquation avec les données expérimentales.

Perspectives

Les actions menées durant ces travaux de thèse ont permis de construire une démarche complète d'intégration des aspects chimiques dans les outils de simulation de l'élaboration des verres. Cette méthodologie reste sujette à plusieurs améliorations.

D'une part, la caractérisation de la réactivité s'est appuyée sur l'étude du système fritte de verre et calcinat. Il serait intéressant d'investiguer le mécanisme réactionnel entre le calcinat et le bain de verre. Une telle démarche pourra s'appuyer sur des techniques de type "drop" pouvant être implémentées sur certains types de DSC.

Ensuite, la modélisation proposée dans ce travail s'est focalisée sur les réactions chimiques endothermiques. Comme évoqué en tout début de ce manuscrit, lors du mécanisme réactionnel d'élaboration des verres, à l'issue des premières étapes de décomposition thermo-activée, la suite du processus est caractérisée par des mécanismes de formation et de dissolution des intermédiaires réactionnels. L'outil mis en place peut être complété de manière relativement simple par les modèles de formation et de dissolution des intermédiaires réactionnels. Ceci pourra permettre de prédire l'homogénéisation chimique du bain de verre.

D'autre part, d'un point de vue numérique, dans la perspective de pouvoir simuler des cycles complets d'élaboration à l'échelle du creuset froid, un effort important reste à réaliser. Il s'agira de simuler en plus des différentes équations du modèle, la variation du volume de verre comme constatée lors de l'élaboration du verre dans des conditions nominales. Une telle démarche pourra permettre d'obtenir l'évolution transitoire du comportement magnéto-thermo-hydro-chimique de la fonte verrière et pourra reposer la technique de maillage dynamique.

Bibliographie

- [1] M. Bourgeois, Retraitement du combustible - principales opérations., Techniques de l'Ingénieur, (2000).
- [2] M. Lecomte, B. Bonin, Traitement-recyclage du combustible nucléaire usé, E-den, Une monographie de la Direction de l'énergie nucléaire, CEA Saclay ; Groupe Moniteur, 2008.
- [3] A. Monteiro, Étude des mécanismes de réactivité chimique des précurseurs lors de l'élaboration d'un verre de confinement de déchet de haute activité : de l'expérimentation à la modélisation, Ph.D. thesis, thèse de doctorat dirigée par Toplis, Mickael Sciences de la terre et de l'environnement Toulouse 3 2012 (2012).
- [4] J. De Bonfils, Effets d'irradiations sur la structure de verres borosilicatés - Comportement à long terme des matrices vitreuses de stockage des déchets nucléaires, Theses, Université Claude Bernard - Lyon I (Sep. 2007).
- [5] E. Vernaz, B. Bonin, Conditionnement des déchets nucléaires, E-den, Une monographie de la Direction de l'énergie nucléaire, CEA Saclay ; Groupe Moniteur, 2008.
- [6] R. Didierlaurent, A. Rodrigues, A. Ledoux, S. Schuller, C. Veyer, Nuclear liquid wastes calcination :the high-level french experience – 17184,wm2017 conference, 2017.
- [7] S. Schuller, E. Regnier, V. Ansault, V. Lemaitre, B. Penelon, C. Vallat, D. Perret, M. Neyret, N. Massoni, L. Campayo, Étude de la réactivité chimique a haute température des precurseurs de la vitrification des verres uox, NT, SECM.2014.08 (Référence interne CEA) (2014).
- [8] E. Boue, Étude de la réactivité chimique entre les precurseurs lors de l'élaboration de verres nucleaires enrichis en molybdène, Ph.D. thesis, thèse de doctorat dirigée par Toplis, Michael J. Sciences de la terre et des planètes solides Toulouse 3 2017 (2017).
- [9] M. Roscini, Fusion de verres par induction : étude électromagnétique et thermohydraulique, Ph.D. thesis, Thèse I.N.P.G. (1990).

- [10] D. Saumabere, Modélisation numérique magnéto-thermique avec prise en compte du transfert radiatif dans les procédés d'élaboration des verres par induction en creuset froid, Ph.D. thesis, thèse de doctorat dirigée par Gagnoud, Annie Energétique physique Grenoble INPG 1994 (1994).
- [11] L. Jacoutot, Modélisation numérique de phénomènes couplés dans des bains de verre brassés mécaniquement et élaborés en creuset froid inductif, Ph.D. thesis, Institut national polytechnique de Grenoble (2006).
- [12] E. Sauvage, Modélisation numérique thermo-hydrodynamique et inductive d'une fonte verrière élaborée en creuset froid inductif, Ph.D. thesis, thèse de doctorat dirigée par Fautrelle, Yves Mécanique des fluides, énergétique, procédés Grenoble INPG 2007 (2007).
- [13] G. Barba Rossa, Modélisation multiphysique de l'élaboration de verre en creuset froid, Ph.D. thesis, thèse de doctorat dirigée par Gagnoud, Annie et Sauvage, Emilien Mécanique des fluides Energétique, Procédés Université Grenoble Alpes (ComUE) 2017 (2017).
- [14] M. Lima da Silva, Modélisation de la vidange d'une fonte verrière chauffée par induction, Ph.D. thesis, thèse de doctorat dirigée par Fautrelle, Yves et Gagnoud, Annie Mécanique des fluides, procédés, énergétique Grenoble 2014 (2014).
- [15] C. Di Nardo, Etude et contrôle des réactions d'oxydoréduction au cours de l'élaboration des matrices vitreuses de confinement des déchets nucléaires, Ph.D. thesis, thèse de doctorat dirigée par Phalippou, Jean Milieux denses et matériaux Montpellier 2 2002 (2002).
- [16] R. G. C. Beerkens, W. S. Kuhn, F. T. Lentjes, T. Backx, Melting and Fining, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2002, pp. 17–164.
- [17] A. Burnham, Global Chemical Kinetics of Fossil Fuels, 2017.
- [18] O. Verheijen, Thermal and chemical behavior of glass forming batches, Ph.D. thesis, Department of Chemical Engineering and Chemistry (2003).
- [19] K. Stern, High temperature properties and thermal decomposition of inorganic salts with Oxyanions (1st ed.), CRC Press, 2001.
- [20] C. M. d. O. Madivate, Calculation of the theoretical energy requirement for melting technical silicate glasses, Journal of the American Ceramic Society 81 (12) (1998) 3300–3306.
- [21] O. Delattre, Cristallisation de fontes verrières d'intérêt nucléaire en présence d'un gradient thermique : application aux auto-creusets produits en creuset froid, Ph.D. thesis, thèse de doctorat dirigée par Matzen, Guy Sciences des matériaux Orléans 2013 (2013).

- [22] J. Fournier-Renaud, Cinétiques de dissolution des cristaux dans les silicates fondus : contexte des verres nucléaires, Ph.D. thesis, thèse de doctorat dirigée par Pinet, Olivier et Faure, François Physique Montpellier 2017 (2017).
- [23] G. Suneel, S. Rajasekaran, J. Selvakumar, C. P. Kaushik, J. Gayen, K. Ravi, Determination of reaction kinetics during vitrification of radioactive liquid waste for different types of base glass, *Nuclear Engineering and Technology* 51 (3) (2019) 746 – 754.
- [24] B. P. McCarthy, J. L. George, D. R. Dixon, M. Wheeler, D. A. Cutforth, P. Hrma, D. Linn, J. Chun, M. Hujova, A. A. Kruger, R. Pokorny, Rheology of simulated radioactive waste slurry and cold cap during vitrification, *Journal of the American Ceramic Society* 101 (11) (2018) 5020–5029.
- [25] J. Chun, D. A. Pierce, R. Pokorny, P. Hrma, Cold-cap reactions in vitrification of nuclear waste glass : Experiments and modeling, *Thermochimica Acta* 559 (2013) 32 – 39.
- [26] S. Arrhenius, On the reaction velocity of the inversion of cane sugar by acids., *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 4 (1889) p. 226.
- [27] R. Pokorny, P. Hrma, Mathematical modeling of cold cap, *Journal of Nuclear Materials* 429 (1) (2012) 245 – 256.
- [28] S. H. Henager, P. Hrma, K. J. Swearingen, M. J. Schweiger, J. Marcial, N. E. TeGrotenhuis, Conversion of batch to molten glass, i : Volume expansion, *Journal of Non-Crystalline Solids* 357 (3) (2011) 829 – 835.
- [29] Z. Hilliard, P. Hrma, A method for determining bulk density, material density, and porosity of melter feed during nuclear waste vitrification, *Journal of the American Ceramic Society* 99 (1) (2016) 98–105.
- [30] J. A. Rice, R. Pokorny, M. J. Schweiger, P. Hrma, Determination of heat conductivity and thermal diffusivity of waste glass melter feed : Extension to high temperatures, *Journal of the American Ceramic Society* 97 (6) (2014) 1952–1958.
- [31] R. Pokorny, J. A. Rice, M. J. Schweiger, P. Hrma, Determination of temperature-dependent heat conductivity and thermal diffusivity of waste glass melter feed, *Journal of the American Ceramic Society* 96 (6) (2013) 1891–1898.
- [32] T. Jin, J. Chun, D. R. Dixon, D. Kim, J. V. Crum, C. C. Bonham, B. J. VanderVeer, C. P. Rodriguez, B. L. Weese, M. J. Schweiger, A. A. Kruger, P. Hrma, Melter feed viscosity

- during conversion to glass : Comparison between low-activity waste and high-level waste feeds, *Journal of the American Ceramic Society* 101 (5) (2018) 1880–1891.
- [33] J. Marcial, J. Chun, P. Hrma, M. Schweiger, Effect of bubbles and silica dissolution on melter feed rheology during conversion to glass, *Environmental Science & Technology* 48 (20) (2014) 12173–12180, pMID : 25229521.
- [34] R. Pokorny, Z. J. Hilliard, D. R. Dixon, M. J. Schweiger, D. P. Guillen, A. A. Kruger, P. Hrma, One-dimensional cold cap model for melters with bubblers, *Journal of the American Ceramic Society* 98 (10) (2015) 3112–3118.
- [35] D. P. Guillen, A. W. Abboud, R. Pokorny, W. C. Eaton, D. Dixon, K. Fox, A. A. Kruger, Development of a validation approach for an integrated waste glass melter model, *Nuclear Technology* 203 (3) (2018) 244–260.
- [36] N. Fowkes, C. Please, A. Hutchinson, G. Fareo, Mathematical simulation of a glass furnace, 2013.
- [37] R. Conradt, Some fundamental aspects of the relation between pull rate and energy consumption of glass furnaces (2000) 22–26.
- [38] E. Sauvage, Essai h11uox19cv05. etude couche réactionnelle. essai traceurs. conduite en puissance modulée, CE, SCDV.188 (Référence interne CEA) (2012).
- [39] R. Pokorny, P. Hrma, S. Lee, J. Klouzek, M. K. Choudhary, A. A. Kruger, Modeling batch melting : Roles of heat transfer and reaction kinetics, *Journal of the American Ceramic Society* 103 (2) (2020) 701–718.
- [40] Manuel de mise en service/maintenance TAG 24 (SETARAM).
- [41] K. Xu, D. A. Pierce, P. Hrma, M. J. Schweiger, A. A. Kruger, Rhenium volatilization in waste glasses, *Journal of Nuclear Materials* 464 (2015) 382–388.
- [42] L. Delorme, Mécanismes de volatilité des verres et des fontes borosilicates d'intérêt nucléaire - influence de la structure, Ph.D. thesis, Université d'Orléans, France (1998).
- [43] K. Kawai, T. Fukuda, Y. Nakano, K. Takeshita, Thermal decomposition analysis of simulated high-level liquid waste in cold-cap, *EPJ Nuclear Sci. Technol.* 2 (2016) 44.
- [44] T. Bauer, D. Laing, R. Tamme, Characterization of Sodium Nitrate as Phase Change Material, *International Journal of Thermophysics* 33 (1) (2012) 91–104.

- [45] R. W. Berg, D. H. Kerridge, P. H. Larsen, Nano2+nano3 phase diagram : New data from dsc and raman spectroscopy, *Journal of Chemical & Engineering Data* 51 (1) (2006) 34–39.
- [46] T. Advocat, S. Schuller, The formulation of new high level waste glasses with an increased waste loading charges, 2008.
- [47] M. Fathollahi, S. M. Pourmortazavi, S. G. Hosseini, Particle size effects on thermal decomposition of energetic material, *Journal of Energetic Materials* 26 (1) (2007) 52–69.
- [48] Q. Fu, Z. Cui, Y. Xue, Size dependence of the thermal decomposition kinetics of nano- CaC_2O_4 : A theoretical and experimental study, *European Physical Journal Plus* 130 (2015) 212.
- [49] S. Vyazovkin, A. K. Burnham, J. M. Criado, L. A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, N. Sbirrazzuoli, Ictac kinetics committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data, *Thermochimica Acta* 520 (1) (2011) 1 – 19.
- [50] Plateforme de mesure haute température THEMYS (KEP TECHNOLOGIES) - Présentation, mise en service, utilisation, maintenance.
- [51] R. Blaine, B. Hahn, Obtaining kinetic parameters by modulated thermogravimetry, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry - J THERM ANAL CALORIM* 54 (1998) 695–704.
- [52] B. Roduit, Prediction of the progress of solid-state reactions under different temperature modes, *Thermochimica Acta* 388 (2002) 377–387.
- [53] V. Mamleev, S. Bourbigot, Calculation of activation energies using the sinusoidally modulated temperature, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 70 (2) (2002) 565 – 579.
- [54] J. H. Flynn, The ‘temperature integral’ — its use and abuse, *Thermochimica Acta* 300 (1) (1997) 83 – 92, a Collection of Invited Papers in Celebration of Volume 300.
- [55] A. K. Galwey, M. E. Brown, A theoretical justification for the application of the arrhenius equation to kinetics of solid state reactions (mainly ionic crystals), *Proceedings of the Royal Society of London. Series A : Mathematical and Physical Sciences* 450 (1995) 501 – 512.
- [56] B. Batiot, T. Rogeume, F. Richard, J. Luche, A. Collin, E. Guillaume, J. L. Torero, Origin and justification of the use of the arrhenius relation to represent the reaction rate of the thermal decomposition of a solid, *Applied Sciences* 11 (9).
- [57] R. Pokorny, D. A. Pierce, P. Hrma, Melting of glass batch : Model for multiple overlapping gas-evolving reactions, *Thermochimica Acta* 541 (2012) 8 – 14.

- [58] J.-L. Dirion, Développement d'outils pour l'optimisation des procédés de valorisation thermique de la biomasse : de la conception d'expériences optimales en analyse thermique à la modélisation des fours tournants *hdr*, Tech. rep., Ecole des Mines d'Albi (2014).
- [59] M. Becidan, G. Várhegyi, J. Hustad, y. Skreiberg, Thermal decomposition of biomass wastes. a kinetic study, *Industrial & Engineering Chemistry Research - IND ENG CHEM RES* 46.
- [60] R. Cherbański, K. Wróblewski, E. Molga, Pyrolysis of waste tyres – the effect of reaction kinetics on the results of thermogravimetric analysis, *Inzynieria Chemiczna i Procesowa* 38.
- [61] J. J. Manyà, E. Velo, L. Puigjaner, Kinetics of biomass pyrolysis - a reformulated three-parallel-reactions model, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 42 (3) (2003) 434–441.
- [62] D. Y. C. Leung, C. L. Wang, Kinetic modeling of scrap tire pyrolysis, *Energy & Fuels* 13 (2) (1999) 421–427.
- [63] S. Perrin, Modélisation de la cinétique de transformations non isothermes et (ou) non isobares. Application à la déshydroxylation de la kaolinite et à la réduction de l'octooxyde de triuranium par l'hydrogène, *Theses*, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne (Dec. 2002).
- [64] R. L. Blaine, H. E. Kissinger, Homer kissinger and the kissinger equation, *Thermochemica Acta* 540 (2012) 1 – 6.
- [65] Y. Han, Theoretical study of thermal analysis kinetics, *Theses and Dissertations – Mechanical Engineering* 35.
- [66] P. Budrugaec, E. Segal, Applicability of the kissinger equation in thermal analysis, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 88 (3) (01 Jun. 2007) 703 – 707.
- [67] C. Doyle, Series approximations to the equation of thermogravimetric data, *Nature* 207 (1965) 290–291.
- [68] P. Murray, J. White, Kinetics of the thermal dehydration of clays. iv. interpretation of the differential thermal analysis of the clay minerals, *trans. brit. ceram.soc.* 54 (1955) 204–237.
- [69] G. Senum, R. T. Yang, Rational approximations of the integral of the arrhenius function, *Journal of thermal analysis* 11 (1977) 445–447.

- [70] H. Nonnet, A. Bonnetier, J. Dussossoy, S. Mure, Transfert thermique dans les bains de verre : principes théoriques et démarche expérimentale, NT, SCDV.2006.19 (Référence interne CEA) (2006).
- [71] H. Nonnet, J. Dussossoy, S. Mure, Bilan des études sur la conductivité thermique dans les verres uox2 élaborés en creuset froid : définition d'une loi de comportement et optimisation de la fritte réduite, NT, SECM.2008.026 (Référence interne CEA) (2008).
- [72] O. Pinet, B. Penelon, Incidence des platinoïdes sur le comportement des verres fondus r7t7 : mesures au laboratoire et interprétation des résultats, TC, SCDV.234 (Référence interne CEA) (2005).
- [73] H. Nonnet, Mesure de densité d'un verre uox dans la gamme de température 900-1300°C, TC, SCDV.257 (Référence interne CEA) (2007).
- [74] C. Simonet, Conductivité électrique des verres et fontes d'oxydes : Effet de l'incorporation de particules de ruo2., Ph.D. thesis, Thèse de Doctorat, Université de Montpellier II (2004.32).
- [75] G. Darricarrere, Contribution à l'étude des phénomènes de conductivité et de polarisation dans quelques verres oxydes ioniques, Ph.D. thesis, thèse de doctorat dirigée par Henn, François Chimie des matériaux Montpellier 2 2006 (2006).
- [76] ANSYS R Fluent, Release 2020 R2, Theory Guide, ANSYS, Inc.
- [77] <https://www.ansys.com>.
- [78] H. Nonnet, S. Mure, C. Vallat, Mesure de la conductivité thermique de verre et de mélange (verre-calcinat) dans la gamme 300-800°C, CE, LDMC.2015.21 (Référence interne CEA) (2015).
- [79] M. Pascual, A. Duran, M. Prado, A new method for determining fixed viscosity points of glasses, European Journal of Glass Science and Technology Part B Physics and Chemistry of Glasses 46 (2005) 512–520.
- [80] F. Stabile, M. Piccico, M. Serra, M. Rafti, G. Suárez, N. Rendtorff, Viscosity and thermal evolution of density and wetting angle of a commercial glaze by means of hot stage microscopy, Procedia Materials Science 9 (2015) 563 – 570, international Congress of Science and Technology of Metallurgy and Materials, SAM CONAMET 2014.
- [81] S. Nagata, Mixing, principles and applications, Halsted Press,, (1975).

- [82] Kotrasova, Kamila, Michalcova, Vladimira, The study of the numerical diffusion in computational calculation, MATEC Web Conf. 310 (2020) 00039.
- [83] Guide d'utilisation Altair Flux, Vol. Volume 3, 2019.
- [84] Electrical resistivity vs temperature graph for platinum « <http://www.pgmdatabase.com> », consulté le 26.06.2020.
- [85] S. Whitaker, Fundamental Principles of Heat Transfer - Part II, 1977.
- [86] E. Sauvage, Gt3-uox-creuset froid : Couche réactionnelle, caractérisation et temps de séjour. scdv/lpdv (référence interne cea), NT (2015).

Table des figures

1.1	Principe du confinement des produits de fission [5].	5
1.2	Procédé de vitrification continu en deux étapes mis en œuvre à l'échelle industrielle en France.	8
1.3	Principe de fonctionnement du creuset froid.	9
1.4	Représentation schématisée de l'état du four lors de l'alimentation dans une situation où le calcinat et la fritte de verre arrivent simultanément à la surface du bain de verre.	11
1.5	Évolution de la masse et du flux de chaleur associée à la réactivité chimique entre les précurseurs du verre UOx (fritte de verre et calcinat simplifié (Na ₂ O,Al ₂ O ₃ ,MoO ₃)) lors d'un traitement thermique à 10°C/min. Le calcinat 2 désigne un calcinat simplifié, composé de deux oxydes (Na ₂ O (20% massique) et Al ₂ O ₃ (80% massique)) [3].	12
1.6	Champs de vitesse (a) et de température (b) lors de simulation numérique du creuset froid sans alimentation [13].	14
1.7	Illustration de la couche réactionnelle présente dans les fours de vitrification céramiques alimentés en liquide [24].	19
1.8	Caractérisation du flux de chaleur net associé aux réactions chimiques à partir de la technique calorimétrique différentielle couplée à la thermogravimétrie. Illustration de la méthode «run rerun» [25].	20
2.1	Illustration des différentes étapes de préparation du mélange de fritte de verre et de calcinat en vue des études de réactivité.	28
2.2	Dispositif d'analyses thermogravimétriques et différentielles (ATG/ATD) SETARAM-TAG 2400 [40].	29
2.3	Illustration du profil du traitement thermique adopté et basé sur la méthode «run rerun». La notation T_{amb} désigne la température ambiante et β la vitesse de chauffe.	30
2.4	Profils des signaux bruts extraits du dispositif ATD/ATG lors de la procédure run/rerun à 10 °C/min sur un mélange de fritte de verre et de calcinat.	31

2.5	Évolution du flux de chaleur massique (a) et de la masse relative (b) associés aux phases run et rerun lors du traitement thermique d'un mélange de fritte de verre et de calcinat à 10°C/min. Illustration du flux de chaleur net associé aux réactions chimiques (c).	32
2.6	Principe de fonctionnement du couplage de la thermogravimétrie avec un spectromètre de masse. Méthode utilisée pour l'analyse des gaz émis lors d'un traitement thermique d'un mélange fritte de verre et calcinat.	34
2.7	Évolution de la perte de masse et sa dérivée en fonction de la température (a). Évolution de l'intensité des gaz détectés par spectrométrie de masse (b). Analyse thermique réalisée sur mélange fritte de verre et calcinat à 30°C/min.	35
2.8	Evolution de l'intensité des composés (RbReO_3 , RbReO_4 , B_2O) détectés lors d'un traitement thermique du mélange fritte de verre et calcinat à 30°C/min.	35
2.9	Différents points d'arrêt du mécanisme réactionnel lors d'un traitement thermique à 10°C/min en vue des analyses MEB.	36
2.10	Images MEB de l'état du mélange réactionnel à 300°C et à 450°C lors d'un traitement thermique à 10 °C/min. Les indices 1, 2 désignent respectivement la fritte de verre, le calcinat.	37
2.11	Images MEB de l'état du mélange réactionnel à 650°C et à 800°C lors d'un traitement thermique à 10°C/min. l'indice 3 désigne la trace des bulles	37
2.12	Images MEB de l'état du mélange réactionnel à 950°C lors d'un traitement thermique à 10°C/min. Présence de sursaturation locale en éléments du calcinat et de bulles résiduelles.	38
2.13	Images MEB de l'état du mélange réactionnel à 1100°C lors d'un traitement thermique à 10°C/min. Matrice quasi homogène avec présence de cristaux d'intermédiaires réactionnels de type RuO_2 (Zone 1) et de billes riches en palladium (Zone 2 : Forte concentration autour d'une grosse bulle résiduelle).	38
2.14	Image MEB à 1200°C du mélange réactionnel lors d'un traitement thermique à 10°C/min. Matrice homogène avec présence de particules de platinoïdes insolubles dans le verre.	38
2.15	Température de transition vitreuse de la fritte de verre déterminée par ATD à 10°C/min et pour une granulométrie inférieure à 63 μm	39

2.16	Évolution morphologique d'une pastille de fritte de verre et de calcinat au cours du temps lors d'un traitement thermique à 10°C/min. Suivi des grandeurs caractéristiques de la pastille en fonction de la température.	40
2.17	Illustration de l'échantillon avant (a) et après (b) analyse DRX-in situ du mélange fritte de verre et calcinat.	42
2.18	Diffractionogramme du mélange de fritte de verre et de calcinat avant le traitement thermique.	42
2.19	Diffractionogrammes du mélange de fritte de verre et de calcinat pour des températures allant de 100 à 700°C lors d'un traitement thermique à 10°C/min	44
2.20	Diffractionogrammes du mélange de fritte de verre et de calcinat pour des températures allant de 800 à 1100°C lors d'un traitement thermique à 10°C/min.	45
2.21	Diffractionogramme du mélange de fritte de verre et de calcinat après traitement thermique à 10°C/min jusqu'à 1100°C puis refroidissement jusqu'à la température ambiante.	46
2.22	Illustration du spectre granulométrique d'un calcinat.	47
2.23	Effet de la granulométrie du mélange fritte de verre et calcinat sur l'évolution thermique et massique lors d'un traitement thermique à 10°C/min.	47
2.24	Impact de la granulométrie du calcinat (a) et de la fritte de verre (b) sur le mécanisme de décomposition.	48
3.1	Évolution thermique du flux de chaleur net (a) et de la perte de masse relative (b) en fonction de la température pour différentes vitesses de chauffe.	53
3.2	Flux de chaleur massique net associé aux effets endothermiques (a) et sa normalisation par rapport à la vitesse de chauffe (b).	54
3.3	Vitesse de réaction (a) et sa normée par rapport à la vitesse de chauffe (b) pour les différentes rampes de montée en température.	56
3.4	Inventaire des paramètres cinétiques apparents du modèle.	60
3.5	Mise en évidence des quatre réactions apparentes identifiées	61
3.6	Représentation graphique de la méthode de Kissinger utilisée pour la détermination de l'énergie d'activation apparente des réactions 1, 3 et 4. La régression linéaire est représentée par les lignes continues.	62
3.7	Effet de l'ordre de réaction sur la vitesse de réaction pour des valeurs de l'énergie d'activation et du facteur pré-exponentiel constantes ($E_1=96,4$ kJ/mol ; $\ln A_1=15,5$ s ⁻¹)	64

3.8	Comparaison des données expérimentales (exp.) et modélisées (mod.) pour les différentes vitesses de chauffe. Illustration des pics de déconvolution. Les paramètres issus des fits sont listés dans le tableau 3.4.	66
3.9	Fits des données expérimentales avec comme seule variable le facteur de poids des réactions apparentes. Les autres variables du modèle sont supposées constantes et égales à leur valeur moyenne mentionnée dans le tableau 3.4.	69
3.10	Fit des données expérimentales ATG/DSC à partir des paramètres cinétiques constants et indépendants de la vitesse de chauffe.	70
4.1	Variations des propriétés physiques du verre UOx avec la température et modélisations utilisées dans les outils de simulations numériques de l'élaboration du verre.	76
4.2	Subdivision du domaine de calcul en sous-domaines pour résolution du brassage mécanique.	82
4.3	Évolution du rapport entre les temps caractéristiques d'advection (t_{ad}) et de réaction (t_r). Analyse réalisée avec la constante de vitesse de réaction majeure (pic n°4, $E_4 = 154kJ/mol$, $A_4 = 3,3.10^6 s^{-1}$) représentant environ 70% du mécanisme global. Ici $U = 0,2m/s$, ordre de grandeur de la vitesse moyenne dans le bain de verre et $L = 0,65m$ représentant le diamètre du creuset froid.	86
4.4	Conditions aux limites de résolution du modèle chimique dans des conditions statiques dans ANSYS Fluent®. Reproduction des expérimentations DSC/ATG.	86
4.5	Vitesse de réaction globale modélisée sous Python 3.1 et résultat de l'implémentation dans Fluent.	87
4.6	Couplage entre les différents phénomènes physico-chimiques considérés dans les simulations numériques de l'élaboration du verre avec prise en compte de la réactivité chimique ($\alpha_i, \Delta H$).	88
4.7	Comparaison de l'évolution de la conductivité thermique d'un verre UOx avec celle d'un mélange réactionnel constitué de fritte de verre et de calcinat [78].	89
4.8	Évolution de la viscosité d'une pastille constituée d'un mélange de fritte de verre et du calcinat UOx déterminée à partir des données HSM. Comparaison avec le modèle VFT basé sur des mesures rhéométriques sur le verre UOx.	90

5.1	Photo du four Mappy sans implémentation de l'agitateur et des thermocouples (a). Croquis annoté d'une vue en coupe (b).	95
5.2	Configuration spécifique mise en place pour la réalisation des essais d'élaboration du verre à l'échelle du four Mappy.	96
5.3	Photos de la surface du bain après ajout de 10 g d'un mélange de fritte de verre et calcinat sur un bain de verre UOx agité à 600 tr/min.	99
5.4	Évolution du profil thermique au niveau des deux thermocouples après ajout de 10 g de mélange de fritte de verre et calcinat sur un bain de verre UOx agité à 600 tr/min. Deux essais identiques et successifs sont réalisés pour l'analyse de la répétabilité.	100
5.5	Analyse de l'effet thermique lié à la réactivité chimique. Comparaison des profils de température obtenus pour 10 g de mélange réactionnel et pour 10 g de verre déjà élaboré et broyé.	101
5.6	Comportement de matière à la surface du bain lors de l'ajout de 10g de verre déjà élaboré puis broyé. Entraînement plus rapide de la matière autour de l'agitateur comparativement à l'ajout d'un mélange de précurseurs (figure 5.3).	102
5.7	Modélisation 3D du dispositif et maillage réalisés respectivement à l'aide des mo- dules Design Modeler et Meshing de la suite ANSYS Workbench®.	103
5.8	Évolution des conductivités thermique et électrique du platine en fonction de la température [84].	105
5.9	Représentation schématique des différents échanges thermiques au niveau des frontières du domaine de calcul.	106
5.10	Répartition de la densité de courant (a) et de puissance Joule (b).	108
5.11	Champs de température dans le creuset platine (a) et à la surface du bain de verre (b). Comparaison avec une image de caméra thermique capturée lors de l'expéri- mentation (c). Les températures aux points M1, M2, M3 sont estimées respective- ment à environ 830°C, 1000°C, 1140°C	109
5.12	Champs de température au niveau du contact verre/creuset platine.	110

5.13	Champs de vitesse dans le plan de l'agitateur (a) et à la surface du bain de verre (b) pour une vitesse d'agitation de 600 tr/min.	111
5.14	Image de la surface du bain de verre dans les premiers instants après ajout des précurseurs (a). Modélisation de la zone réactive après ajout du mélange de précurseurs en utilisant la technique du patch (b,c).	112
5.15	Évolutions temporelle et spatiale de la zone réactive : volume avec un degré d'avancement global inférieur à 1.	114
5.16	Évolution de la puissance thermique sortant de la surface du bain de verre. Illustration de l'effet du refroidissement de la surface induit par l'ajout de précurseurs.	115
5.17	Évolution des profils de température expérimentaux et simulés au niveau des thermocouples immergés dans le bain de verre, proche de la surface (Tc1) et au coeur du bain (Tc2).	116
5.18	Impact de la définition de la zone réactive sur les profils de température.	117
5.19	Evolution des profils de température simulés avec et sans prise en compte de l'enthalpie de réaction dans l'équation de conservation de l'énergie.	118
6.1	Illustration de l'intérieur du creuset froid lors de l'élaboration du verre UOx sur le prototype PEV en fonctionnement au CEA Marcoule. Niveau de verre bas après coulée (a), niveau de verre haut avec une surface plus froide (b). Évolution de quelques grandeurs suivies (masse, température d'élaboration, puissance Joule injectée) pendant 3 cycles d'élaboration.	121
6.2	Configuration étudiée : régime permanent avec alimentation et vidange à un débit identique. La zone d'entrée (en bleue) identifiée à partir des images de l'intérieur du four du procédé. la zone de sortie (en rouge) a été simplifiée avec une forme circulaire de diamètre de 1 cm.	122
6.3	Représentation schématique du modèle de couche isolante entre le verre en fusion et les parois refroidies.	124
6.4	Simulation de l'état stationnaire du bain de verre : Champs de température, de vitesse et colonne de bullage liée aux trois injecteurs situés sur la sole. Présence d'une zone de recirculation à la surface (1).	126
6.5	Illustration de la carte thermique (a). Mise en évidence du front de réaction (iso-contour pour $\alpha = 0.999$) (b) et des lignes de courants (c). Alimentation à un débit de 36kg/h avec une température d'entrée de 450°C.	127
6.6	Champs de température et de vitesse pour un niveau de verre correspondant à une charge de 400 kg.	130

6.7	Évolution de la puissance thermique reçue par la sole et l'agitateur lors d'un cycle d'élaboration sur le prototype PEV en fonctionnement au CEA Marcoule. Données issues de l'essai H12UOx21CV07.	131
6.8	Champ de température et front de réaction pour un niveau de verre correspondant à une charge de 400 kg.	131
6.9	Effet de la température d'élaboration et la vitesse de rotation sur la zone réactionnelle pour un niveau de verre correspondant à 300 kg.	132
6.10	Évolution de la puissance thermique injectée dans le bain de verre en fonction du débit d'alimentation.	133
6.11	Évolution de la puissance thermique échangée au niveau des principales frontières du domaine en fonction du débit d'élaboration.	133
6.12	Évolution de la fraction volumique non réagie en fonction du débit d'alimentation.	134
6.13	Évolution du rapport isotopique du bore ^{10}B utilisé comme traceur et introduit en une fois à $t=0\text{s}$ (envoi Dirac) dans le four un peu avant la coulée. Mesures en sortie de four et prédictions théoriques à partir d'un modèle de réacteur parfaitement agité (RPA) [86].	135
6.14	Visualisation de la distribution de la concentration du traceur au cours du temps. Début et fin de l'introduction respectivement à $t = 0\text{ s}$ et à $t = 20\text{ s}$	136
6.15	Suivi de la concentration moyenne du traceur dans le four C_{vol} et en sortie C_{sortie} . Illustration du profil d'alimentation en élément traceur.	137

Liste des tableaux

1.1	Domaine de composition chimique des verres R7T7 [5].	6
1.2	Récapitulatif des travaux abordant la thématique de cinétique chimique dans le cadre des verres UOx	18
2.1	Compositions chimique et massique du calcinat et de la fritte de verre utilisée dans cette étude. La composition du calcinat est indiquée en équivalent oxyde. F/V représente le ratio massique entre la fritte de verre et le verre final obtenu . . .	27
3.1	Valeurs de l'enthalpie de réaction pour les différentes vitesses de montée en température.	55
3.2	Quelques lois cinétiques $f(\alpha)$ utilisées pour la modélisation des réactions thermo-activées en milieu hétérogène et leur forme intégrale $g(\alpha)$. n et C sont des constantes [58].	58
3.3	Températures caractéristiques des pics 1, 3 et 4 en fonction de la vitesse de chauffe identifiées grâce aux minima locaux.	62
3.4	Valeurs des paramètres cinétiques apparents pour les quatre pics à différentes vitesses de montée en température.	67
3.5	Valeurs du facteur de poids de chaque réaction apparente (w_i) issues du second fit en supposant les autres paramètres cinétiques constants et égaux à leur valeur moyenne mentionnée dans le tableau 3.4.	68
3.6	Paramètres cinétiques moyens utilisés pour la modélisation des réactions chimiques endothermiques et exportés vers les outils de simulation.	71
4.1	Ordre de grandeur des propriétés physiques du verre UOx à 1200°C [13].	75
4.2	Quelques nombres adimensionnels typiques de l'élaboration de verre en creuset froid. [13]	79
4.3	Températures et viscosités caractéristiques du mélange fritte de verre et de calcinat issues des expériences HSM. Valeurs de viscosité proposées par Pascual et al. [79].	90

5.1	Caractéristiques et paramètres géométriques du four Mappy dans la configuration mise en place dans le cadre de cette étude. * L'axe de l'agitateur est incliné d'environ 8° par souci d'encombrement.	96
5.2	Schémas numériques de discrétisation spatiale des différentes équations du système.	108
5.3	Valeur de la puissance Joule dissipée dans le creuset en platine et dans le bain de verre. Comparaison avec la puissance électrique expérimentale injectée. *Les pertes au niveau du transformateur ne sont pas prises en compte dans la valeur expérimentale mesurée.	110
5.4	Valeurs des températures simulées au niveau des thermocouples. Comparaison avec les données expérimentales.	110
6.1	Valeurs des paramètres utilisés dans la formulation de conditions aux limites du modèle MTH [13].	124
6.2	Bilan des flux thermiques reçus par les différents éléments refroidis et à la surface du bain de verre. Comparaison des résultats obtenus par simulation d'un régime permanent avec alimentation à 36 kg/h à $T = 450^{\circ}\text{C}$ et d'un régime stationnaire sans alimentation. Température d'élaboration $T_{elab}=1200\pm 0,5^{\circ}\text{C}$. (*) Il s'agit là de la partie immergée de la virole.	128
6.3	Bilan de puissance thermique transmis par le verre aux parois et obtenu par simulation numérique dans les configurations avec et sans alimentation. Comparaison entre le niveau de verre correspondant à 300 kg et à 400 kg	130

Modélisation et simulation numérique de l'élaboration du verre dans les procédés de vitrification des déchets nucléaires de haute activité

Résumé

Le procédé de calcination-vitrification est la solution utilisée en France depuis plus de 30 ans pour le conditionnement des déchets nucléaires de haute activité issus du retraitement des combustibles usés. L'utilisation des outils numériques s'est rapidement révélée indispensable dans la démarche de compréhension et d'amélioration continue du procédé. Depuis une dizaine d'années, des travaux de simulation numérique des aspects thermiques, hydrauliques et électromagnétiques des fours de vitrification ont été réalisés notamment dans le cadre du développement du creuset froid, un nouveau type de four mis en service en 2010. Dans la continuité de ces travaux, il s'agit dans cette étude d'ajouter aux simulations existantes, les aspects chimiques se déroulant lors de l'élaboration du verre notamment lors de l'alimentation du bain de verre en précurseurs (fritte de verre et déchets calcinés). En ce sens, une modélisation d'un point de vue cinétique et enthalpique du mécanisme réactionnel a été proposée à partir des données d'analyses thermiques. Le couplage de ce modèle avec les outils de simulations magnéto-thermo-hydrauliques a été mis en œuvre et validé à partir des essais réalisés à l'échelle maquette et sur la base des données existantes à l'échelle industrielle. Une attention particulière a été accordée à l'identification de la nature des réactions chimiques.

Mots clés : Procédé de vitrification, réactivité chimique, analyses thermiques, modélisation, simulations numériques CFD

Modeling and simulation of high level nuclear waste vitrification

Abstract

The calcination-vitrification process has been used in France for over 30 years for the containment of high level nuclear waste arising from the spent fuel reprocessing. The use of numerical tools has proved to be essential for the process understanding and optimization. In the past ten years, numerical simulation works on the thermal, hydraulic and electromagnetic aspects involved in the vitrification process have been carried out in the context of the cold crucible development, a new type of furnace commissioned in 2010. As a continuation of these studies, the objective of the phd work is to add to the existing simulations, a modeling of the chemical aspects taking place during the nuclear glass synthesis, especially during the feeding with glass frit and calcine. In this perspective, a kinetic modeling of the reaction mechanism has been proposed based on data from thermal analyses. The coupling of this model with the magneto-thermo-hydraulic simulation tools was implemented and validated based on tests carried out at the mock-up scale and data from the industrial scale. Particular attention has been paid to identifying the nature of chemical reactions.

Keywords : Vitrification process, chemical reactivity, thermal analyses, modeling, CFD numerical simulations