



HAL
open science

Étude et modélisation des fours tournants de défluoration et réduction du difluorure d'uranyle

Marie Debacq

► **To cite this version:**

Marie Debacq. Étude et modélisation des fours tournants de défluoration et réduction du difluorure d'uranyle. Génie des procédés. Institut National Polytechnique de Lorraine - INPL, 2001. Français. NNT : 2001INPL003N . tel-01752272v2

HAL Id: tel-01752272

<https://theses.hal.science/tel-01752272v2>

Submitted on 6 Apr 2014

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.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

Institut National Polytechnique de Lorraine

ÉTUDE ET MODÉLISATION
DES FOURS TOURNANTS
DE DÉFLUORATION ET RÉDUCTION
DU DIFLUORURE D'URANYLE

THÈSE

présentée devant l'Institut National Polytechnique de Lorraine
pour l'obtention du titre de

Docteur de l'INPL
(Génie des Procédés)

par

Marie DEBACQ
ingénieur ENSIC

soutenue le 4 janvier 2001 devant la commission d'examen

JURY

Rapporteurs Jean-Bernard GUILLOT
Hani HENEIN
Michel SOUSTELLE
Examineurs André FEUGIER
Didier HARTMANN
Denis ABLITZER
Jean-Léon HOUZELOT

Deux plus deux égale cinq pour de grandes valeurs de deux.
D. Kohner "La règle de trois n'aura pas lieu"

avant-propos

Ce travail est le fruit d'une étroite collaboration entre le Laboratoire des Sciences du Génie Chimique de l'ENSIC et le Laboratoire de Science et Génie des Matériaux Métalliques de l'École des Mines de Nancy.

Je remercie Messieurs les Professeurs Jean-Bernard GUILLOT, Hani HENEIN et Michel SOUSTELLE de l'honneur qu'ils me font en acceptant d'examiner ce mémoire et d'en être les rapporteurs.

J'exprime ma profonde reconnaissance à mes directeurs de thèse, Messieurs les Professeurs Denis ABLITZER et Jean-Léon HOUZELOT, pour la confiance qu'ils m'ont témoignée et leurs compétences si complémentaires.

Ce travail a reçu le soutien financier de COGEMA et FBFC. Je remercie chaleureusement André FEUGIER, qui a su me faire partager un peu de son immense connaissance du procédé. Un grand merci aussi pour son soutien toujours optimiste. Durant ces trois années, j'ai beaucoup apprécié l'enthousiasme et la persévérance avec lesquelles Didier HARTMANN a assuré la lourde responsabilité des très nombreux essais réalisés sur le site de Pierrelatte. Je tiens également à le remercier ici de sa sympathie et de ses encouragements.

Je remercie très sincèrement Fabrice PATISSON de m'avoir fait bénéficier de sa grande compétence sur les réactions gaz / solide, pour sa rigueur et l'acuité de ses remarques.

Sandrine BOUTIN a largement contribué au bon démarrage de ma thèse. Je la remercie de son amitié et de son implication dans ce travail.

J'ai bénéficié des grandes compétences de Françoise MORATO, Célia LEPEYTRE et Robert FOURCADE pour l'étude cinétique. Je les remercie tous trois de leur dynamisme et de leur amitié.

Je remercie Christine DESSAUVAGES, François NICOLAS, Christian COMBETTE et Jacques LAFORET du Service Recherche de COMURHEX pour la ténacité dont ils ont fait preuve lors des essais cinétiques et thermiques.

Je remercie vivement Jean-François FOURNIÉ, Édouard HUTER et Jean-François FIDENTI, qui ont mené avec dynamisme et sagacité les essais au Laboratoire COGEMA.

Je remercie Dominique LORIDAN, Jean-Marc GIULIANO, Jean-Luc REGE, les chefs de quart, Jacques MORIN, Daniel VALETTE, Emmanuel BERTRAN DE BALANDA, Jean-Louis BOTTERO et tout le personnel de l'atelier W de COGEMA Pierrelatte pour leur patience et leur efficacité lors des essais sur les fours.

Un grand merci également à Christophe VERGNE, Patricia GIRARD, Pascal ROUQUETTE, et à tout le personnel de l'atelier de conversion de FBFC pour les essais réalisés sur le four 7.

Je remercie Alain CHENU du LSGC de s'être occupé du dispositif d'acquisition de températures. Je remercie également Alain HAZOTTE du LSG2M pour sa disponibilité et son aide précieuse en traitement d'image.

Arnaud DELPLANQUE, Daniel LE MER et Philippe LERAT, Sébastien CHARLES, Guillaume MEUNIER et Noëlia PEREZ ont participé efficacement à la réalisation de ce travail par le biais de leurs projets.

Un immense merci à Bernard et Philippe pour leur active contribution à la rédaction de ce mémoire.

Qu'enfin tous les autres trouvent ici l'expression de ma gratitude : Anny, Alain, Arnaud, Charles-André, Hervé, Jean, Jean-Pierre, Jérôme, Laurence, Laurent, Pierre, Savine, Stéphane, Thierry, Valérie, Yannick.

Et pour leur soutien et leur confiance infailibles, Annick, Jean-Louis et Nicolas.

sommaire

introduction

Chapitre 1 : étude dynamique

Chapitre 2 : étude cinétique

Chapitre 3 : étude thermique

Chapitre 4 : modélisation

conclusion

Annexe A : propriétés

Annexe B : détails du code de calcul

Annexe C : calculs géométriques

introduction

Pendant les cent cinquante ans qui suivirent la découverte de l'uranium, en 1789, par l'apothicaire allemand Martin Heinrich Klaproth, on lui trouva peu d'applications. Les sels et les oxydes d'uranium étant nombreux et très colorés, ils furent utilisés essentiellement par les verriers, céramistes et porcelainiers de Bohême et de Saxe pour colorer leurs œuvres, qui firent la splendeur des tables royales du monde entier. Eugène Melchior Péligot montra, en 1841, que la substance isolée par Klaproth était en réalité l'oxyde UO_2 et prépara l'uranium métallique par réduction du tétrachlorure UCl_4 à l'aide de potassium. Henri Becquerel observa en 1896 que certains minerais contenant de l'uranium avaient la propriété d'émettre un rayonnement. En 1911, Ernest Rutherford découvrit le noyau nucléaire, puis proposa, avec son assistant Niels Bohr, un modèle théorique de l'atome. En 1919, il découvrit les réactions nucléaires. Les recherches menées parallèlement par Pierre et Marie Curie, puis par Frédéric Joliot et Irène Curie sur la radioactivité conduisirent alors à la découverte expérimentale du neutron dont l'existence fut établie par sir James Chadwick.

En 1938, Otto Hahn et Fritz Strassmann découvrirent que sous l'impact d'un neutron, le noyau d'uranium éclatait en noyaux plus légers en libérant une énergie considérable. La découverte de ce phénomène appelé fission fut à l'origine des recherches les plus intenses jamais effectuées sur un élément chimique. Après plusieurs décennies de recherches sur la constitution de la matière, cette découverte marqua véritablement le début de l'énergie nucléaire : l'éclatement du noyau libérait une quantité d'énergie des millions de fois supérieure à celle produite par les atomes lors de réactions chimiques. Il fut mis en évidence peu après qu'au cours de l'éclatement deux ou trois neutrons étaient émis, qui étaient capables de produire à leur tour la fission d'un atome d'uranium 235, dont il fut démontré par ailleurs qu'il était le seul isotope fissile. Irène Curie et Frédéric Joliot surent alors prévoir la possibilité de réactions en chaîne. Ainsi, des brevets déposés par Frédéric Joliot, avec Hans Halban, Lew Kowarsky et Francis Perrin, établirent dès 1939, les conditions de fonctionnement et de

régulation d'un réacteur nucléaire. Les travaux de ces expérimentateurs géniaux et tenaces aboutirent le 2 décembre 1942 à l'université de Chicago, à la mise en œuvre de la première réaction nucléaire en chaîne par Enrico Fermi, dans le cadre du programme Manhattan. Les applications militaires suivirent très rapidement, avec notamment les explosions d'Hiroshima et Nagasaki les 6 et 9 août 1945, puis le développement par les grandes puissances d'un arsenal nucléaire considérable.

L'utilisation de la fission pour la production d'énergie commença dès la création du Commissariat à l'Énergie Atomique. Frédéric Joliot y fit réaliser la première pile française, Zoé, qui divergea* le 15 décembre 1948. Les débuts furent difficiles : il fallut surmonter de nombreux obstacles pour mettre au point les centrales nucléaires. Parallèlement d'importantes ressources de combustibles classiques apparurent, et les prévisions des besoins en énergie électrique furent à plusieurs reprises revues à la baisse. La production d'uranium enrichi paraissait à l'époque difficile pour un pays de taille moyenne, aussi les responsables français choisirent-ils de développer l'énergie nucléaire par la filière utilisant l'uranium naturel avec un modérateur en graphite. En revanche, les États-Unis optèrent d'emblée pour le réacteur à combustible faiblement enrichi et modérateur à l'eau ordinaire sous pression. Le premier réacteur Westinghouse commença à produire de l'électricité en décembre 1957 aux États-Unis. La France acquit la licence de cette technologie en 1958. Après la période de gestation qui suivit la guerre, l'énergie nucléaire prit son essor à partir des années 1960. La France décida alors d'un ambitieux programme d'équipement. Aujourd'hui l'électricité nucléaire est une réalité industrielle : en 1980, 25 % de l'électricité consommée en France était d'origine nucléaire, 70 % en 1990, et près de 80 % aujourd'hui.

Après un programme d'équipement très actif, l'énergie nucléaire s'est cependant heurtée à une opposition plus ou moins vigoureuse selon les pays, qui a conduit, dans certains d'entre eux, à l'arrêt de son développement, parfois même à l'abandon complet de la production de cette énergie. Au-delà de la puissance effrayante que continue de représenter dans la conscience des peuples la bombe atomique, restent les incidents et accidents tels ceux de Three Mile Island aux États-Unis ou Tchernobyl en Ukraine, qui ont sensibilisé l'opinion au danger que peut représenter une centrale insuffisamment contrôlée. D'autant que l'opinion publique est toujours suspicieuse vis à vis du secret qui entoura longtemps l'industrie nucléaire, pourtant justifié, en ce qui concerne les détails des procédés et de leur mise en œuvre, par le risque de prolifération de l'arme nucléaire. Au risque radiologique s'ajoute, pour les opposants, la crainte que le commerce de l'électronucléaire ne facilite la prolifération des armes. Mais la

* La divergence correspond à la première réaction nucléaire, prélude de la montée en puissance du réacteur.

préoccupation majeure actuelle est sans doute le devenir des déchets ultimes fortement radioactifs.

Aujourd'hui, une croissance des besoins d'énergie électrique semble se dessiner, due à l'accroissement de la population mondiale, à l'augmentation de la consommation des pays en développement et à la substitution progressive de l'électricité aux énergies fossiles dans certains domaines. À cet effet quantitatif s'ajoutent des facteurs militant largement en faveur de l'électricité nucléaire : la raréfaction des sources pétrolières bon marché, la faible puissance que représentent pour l'instant les énergies nouvelles (hydraulique, solaire, géothermique, éolienne et marémotrice) et un souci de protection de l'environnement. En effet, et contrairement aux combustibles tels que le bois, le charbon et les hydrocarbures, le combustible nucléaire ne produit pas de dioxyde de carbone, dont le taux dans l'atmosphère a crû de 25 % depuis le début du siècle, et qui est probablement le principal responsable de l'accroissement de l'effet de serre. Seule la cogénération risque de représenter à l'avenir un concurrent au nucléaire en terme de renouvellement des centrales.

Aussi l'avenir du nucléaire se joue-t-il désormais pour une grande part dans sa capacité à se faire accepter par le public et à le convaincre de ses atouts. Pour parfaire la totale maîtrise de cette activité, il s'agit de confirmer le devenir du plutonium, et son éventuelle utilisation sûre et économique dans les surgénérateurs*, et de confiner les déchets ultimes de façon à démontrer leur innocuité sur le court, le moyen et le long terme.

LE CYCLE DU COMBUSTIBLE NUCLÉAIRE

Il ne suffit pas d'extraire l'uranium de son minerai pour le mettre dans un réacteur, car la fission nucléaire et la réaction en chaîne générant la chaleur qui permet la production d'électricité ne sont possibles qu'avec l'uranium 235 qui n'est présent qu'à 0,71 % en moyenne dans l'uranium naturel. Or la plupart des réacteurs nucléaires en fonctionnement ou en construction actuellement utilisent comme combustible un uranium contenant entre 3 et 5 % d'isotope 235. Pour pouvoir être utilisé dans ces centrales, l'uranium naturel doit donc être enrichi avant la fabrication du combustible. En outre, les procédés d'enrichissement actuels devant être mis en œuvre en phase gazeuse, le minerai d'uranium doit être converti en hexafluorure, seul dérivé connu de l'uranium qui soit gazeux à température raisonnable [65 °C]

* Les réacteurs à neutrons rapides fonctionnent avec un combustible constitué d'un mélange de dioxyde de plutonium et de dioxyde d'uranium : la fission du plutonium au cœur du réacteur permet de bombarder l'uranium 238 disposé autour et de le transformer à son tour en plutonium, il se crée ainsi dans la gaine périphérique environ 1,2 fois plus de plutonium qu'il ne s'en consomme au cœur du réacteur, soit un facteur de **surgénération** de 1,2.

sous la pression atmosphérique. Enfin, le minerai contient généralement seulement 1 à 5 kg d'uranium par tonne, il doit donc être concentré avant la phase de préparation de l' UF_6 , d'autant que les impuretés présentes dans le minerai risqueraient, en absorbant les neutrons, de nuire au bon déroulement de la réaction en chaîne.

Ces considérations conduisent logiquement à l'ensemble des opérations nécessaires pour approvisionner en combustible les réacteurs nucléaires : c'est le cycle du combustible nucléaire, représenté sur la Figure 1. L'uranium extrait de la mine est raffiné, puis converti en hexafluorure d'uranium avant d'être enrichi et élaboré en combustible. Après son utilisation dans les réacteurs nucléaires pour la production d'électricité, le combustible utilisé est retraité en vue de son recyclage et du conditionnement des déchets ultimes. La part économique de ce cycle dans le coût du kilowattheure nucléaire est d'environ un tiers, dont la moitié est utilisée pour les deux phases essentielles que sont l'enrichissement et le retraitement.

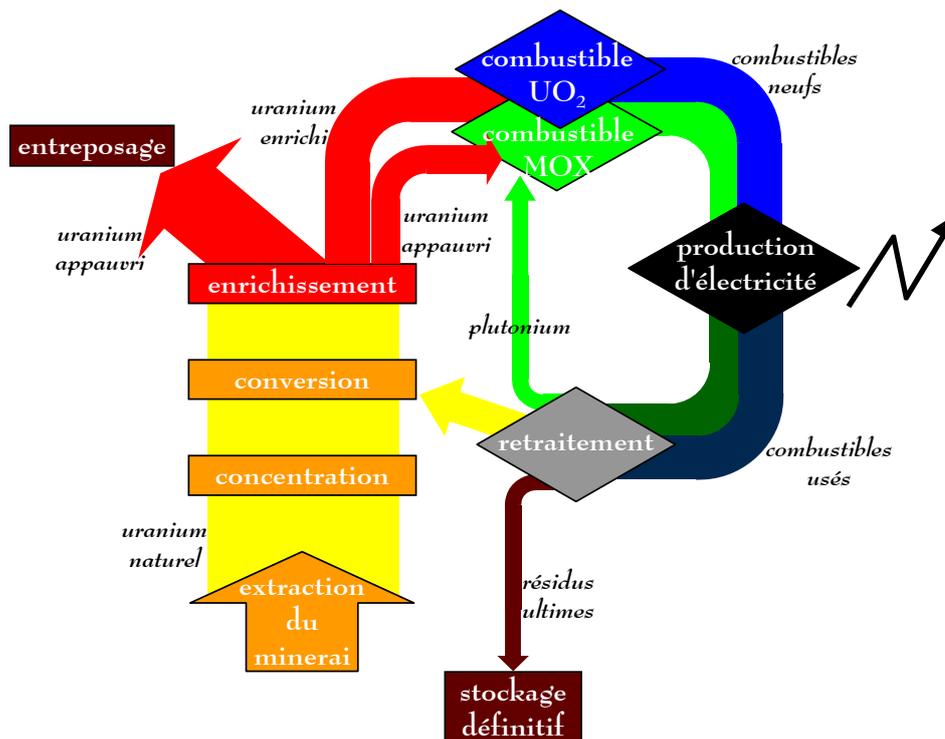


Figure 1 : Le cycle du combustible nucléaire.

1. l'exploitation minière

L'uranium est relativement répandu dans l'écorce terrestre, à raison de trois grammes par tonne en moyenne, toutefois seuls les gisements à concentration élevée peuvent justifier l'exploitation. À ciel ouvert ou dans des mines souterraines, l'abattage du minerai d'uranium s'effectue le plus souvent selon les méthodes classiques des mines métallifères, avec cependant des mesures de radioprotection vis à vis des poussières et du gaz radon dans les mines souterraines.

2. la concentration du minerai

Afin d'éviter le transport inutile de tonnages importants sur de longues distances, l'uranium est extrait de la roche et débarrassé d'un maximum d'impuretés sur place. Le minerai est concassé et finement broyé, puis traité chimiquement par attaque alcaline ou acide permettant la mise en solution de l'uranium. Cette solution uranifère est séparée des résidus solides, puis l'uranium est précipité. Après séchage, ces concentrés miniers ont l'aspect d'une poudre jaune vif, appelée yellow cake, qui contient environ 750 kg d'uranium par tonne.

3. la conversion

L'hexafluorure d'uranium, seul composé qui se prête à l'enrichissement, est préparé en deux étapes principales à partir des concentrés miniers raffinés.

La première étape consiste à mettre en solution les concentrés miniers dans de l'acide nitrique pour obtenir du nitrate d'uranyle, qui est purifié dans des colonnes d'extraction au tributylphosphate puis concentré. À ce stade, la solution de nitrate d'uranyle a la pureté requise pour l'utilisation dans les centrales. Le diuranate d'ammonium est précipité par injection d'ammoniac gazeux, puis filtré, séché et calciné pour obtenir du trioxyde d'uranium UO_3 , qui est alors compacté. Dans un four à lit coulant, l' UO_3 est réduit en dioxyde UO_2 , lui-même transformé en tétrafluorure UF_4 par hydrofluoration dans un contre-courant d'acide fluorhydrique gazeux.

La seconde étape de la conversion permet d'obtenir l'hexafluorure d'uranium par combustion du tétrafluorure avec du fluor pur dans un réacteur à flamme, le fluor étant élaboré par électrolyse du sel ($KF, 2HF$).

4. l'enrichissement

L'enrichissement consiste à augmenter la proportion d'uranium 235 de 0,71 à 4 %. Les procédés d'enrichissement actuels s'appuient sur la très faible différence de masse entre les isotopes 235 et 238 de l'uranium.

La **diffusion gazeuse** est l'un des plus anciens procédés de séparation isotopique. Il tire parti du passage préférentiel des molécules les plus légères contenant l'uranium 235 à travers une paroi poreuse, grâce à la différence de pression appliquée de part et d'autre de celle-ci. Ces molécules, légèrement moins lourdes, diffusent légèrement plus vite que celles contenant l'isotope 238 à travers la paroi, l'hexafluorure d'uranium gazeux s'enrichit ainsi de manière infime en uranium 235. Pour atteindre la teneur en isotope 235 souhaitée, l'opération est renouvelée plusieurs milliers de fois dans une série d'étages de diffusion, formant la cascade d'enrichissement.

L'**ultracentrifugation** est actuellement le procédé concurrent de la diffusion gazeuse, car il est plus économique, mais il reste utilisé à moins grande échelle. À l'intérieur d'un bol tournant à

grande vitesse, un champ centrifuge est appliqué à l' UF_6 , afin de séparer, compte tenu de leur différence de masse, les isotopes 238 et 235. Un effet de cascade est obtenu au moyen d'une circulation à contre-courant à l'intérieur même de la machine, afin d'atteindre le facteur d'enrichissement souhaité.

Les procédés de **séparation par laser** actuellement à l'étude utilisent la différence entre les fréquences d'excitation des couches d'électrons des isotopes d'un même élément. Le procédé français SILVA est fondé sur l'excitation sélective de l'un des isotopes de l'uranium par des rayonnements lumineux, émis au moyen d'un laser, et exactement accordés sur une des fréquences qui excite puis ionise l'isotope choisi, en l'occurrence l'uranium 235. Contrairement aux procédés classiques, il y a un changement d'état physique de cet isotope, dont les ions sont ensuite séparés de façon très sélective en une seule étape, par un simple champ électrique.

Tout procédé d'enrichissement génère, outre le flux d' UF_6 enrichi destiné à la fabrication du combustible, un flux d' UF_6 appauvri à des teneurs en uranium 235 comprises entre 0,2 et 0,5 %, ce qui représente 85 à 90 % en masse du débit d'alimentation. Or l' UF_6 doit impérativement être conservé à l'abri de l'humidité de l'air, car en cas de fuite, il réagit instantanément pour former du difluorure d'uranyle UO_2F_2 et de l'acide fluorhydrique. L' UO_2F_2 est un aérosol qui peut être inhalé et provoquer des intoxications à l'uranium, qui est un métal lourd, il est en outre parfaitement soluble dans l'eau et peut donc s'infiltrer dans les sols et les nappes phréatiques. L' HF quant à lui, attaque violemment les tissus vivants et y pénètre très profondément du fait de son caractère très hydrophile.

En France, pour écarter le danger chimique et celui de contamination, l'uranium appauvri est entreposé sous la forme d'un oxyde chimiquement stable, insoluble et non agressif : le sesquioxyde d'uranium U_3O_8 . La conversion de l' UF_6 en U_3O_8 est réalisée dans des fours tournants, qui font l'objet de l'étude présentée dans ce mémoire et dont les détails de procédés seront exposés plus loin. En fonction du niveau de prix du marché de l'uranium naturel, l' U_3O_8 pourra ultérieurement être reconverti en UF_6 afin d'être réenrichi lorsque des procédés d'enrichissement plus sélectifs que la diffusion gazeuse auront été industrialisés à grande échelle.

5. la fabrication du combustible

Les réacteurs à eau sous pression sont aujourd'hui les plus utilisés, avec deux types de combustibles : le combustible classique, composé de dioxyde d'uranium enrichi à environ 4 %, et le combustible MOX, mélange de dioxyde de plutonium et de dioxyde d'uranium appauvri. Pour produire le dioxyde d'uranium, la défluoruration et la réduction de l'hexafluorure d'uranium en provenance de l'usine d'enrichissement sont réalisées dans des fours tournants. Ils font eux

aussi l'objet de la présente étude et seront présentés en détails dans la suite de cette introduction.

La poudre de dioxyde d'uranium UO_2 ainsi produite est comprimée pour former de petites pastilles cylindriques d'environ 7 à 8 grammes. Ces pastilles sont ensuite traitées thermiquement par frittage conformément aux techniques classiques d'élaboration des matériaux céramiques. Après rectification et contrôle, les pastilles sont introduites dans des gaines en alliage de zirconium pour constituer les crayons, eux-mêmes réunis et maintenus à l'aide de grilles en "fagots" de section carrée appelés assemblages combustibles, qui seront disposés au cœur des réacteurs des centrales.

Attendre l'industrialisation des surgénérateurs conduirait à une croissance importante du stock. Il a donc été décidé d'utiliser dès à présent le plutonium sous forme de combustible MOX dans les réacteurs à eau sous pression, d'autant que le plutonium résiduel pourra, le moment venu, être recyclé dans les réacteurs à neutrons rapides. Les assemblages de combustible MOX sont préparés de la même façon que dans le cas du combustible classique.

6. la production d'électricité

Un réacteur de 1300 MW contient 193 assemblages, soit 104 tonnes d'uranium sous forme de quelques 16 millions de pastilles réparties dans 51 000 crayons.

L'énergie libérée sous forme de chaleur par la fission dans le cœur du réacteur est transportée par un premier fluide caloporteur, de l'eau sous pression, qui en restant sous forme liquide, assure un meilleur échange thermique. L'eau de ce circuit primaire vient vaporiser l'eau du circuit secondaire dans un échangeur tubulaire. Un ensemble de tuyauteries conduit la vapeur formée à l'extérieur de l'enceinte de confinement où elle actionne une turbine, transformant la majeure partie de l'énergie interne de la vapeur sous pression en énergie mécanique. À la sortie de la turbine, la vapeur est condensée et renvoyée vers l'échangeur. Le refroidissement du condenseur est assuré par un troisième circuit, alimenté le plus souvent en eau de mer ou de rivière. Lorsque l'eau du milieu n'est pas assez abondante, la chaleur résiduelle est évacuée grâce à des tours de refroidissement (ou aëroréfrigérants). L'énergie mécanique de la turbine entraîne un alternateur, qui produit une énergie électrique sous moyenne tension. Après passage dans un transformateur, l'énergie électrique est transportée dans les lignes à haute tension.

Au fil du temps, le combustible subit des transformations qui le rendent moins performant : l'uranium 235 est peu à peu consommé, diminuant la teneur en matière fissile, et les produits de fission formés ont tendance à absorber les neutrons. Au bout de 3 à 5 ans, le combustible utilisé ne peut plus entretenir la réaction nucléaire et doit être remplacé.

7. le retraitement du combustible usé

Une fois retiré du réacteur, le combustible trop épuisé pour entretenir la réaction nucléaire, contient néanmoins de grandes quantités de matières énergétiques récupérables.

Les assemblages issus des réacteurs sont tout d'abord désactivés* en piscine. Le matériau nucléaire est ensuite mis à nu en le découpant au moyen de cisailles. Il subit alors une série de traitements chimiques dont le premier est la dissolution sélective dans de l'acide nitrique bouillant. Les dépôts insolubles sont éliminés par filtration ou centrifugation, puis compactés et conditionnés pour être stockés. Le traitement chimique suivant consiste à obtenir une séparation de l'uranium, du plutonium et des déchets non valorisables par extractions liquide-liquide successives au tributylphosphate en colonnes pulsées. À chaque étape, le solvant est traité, régénéré et recyclé.

8. le recyclage des matières réutilisables

Environ 97 % de matières énergétiques encore contenues dans le combustible usé (95 % d'uranium 238, 1 % d'uranium 235 et 1 % de plutonium) sont ainsi recyclés. Le nitrate d'uranyle issu du retraitement présente une radioactivité proche de l'uranium naturel. Il est converti en oxyde en vue d'un entreposage, ou bien en tétrafluorure puis en hexafluorure d'uranium pour permettre son réenrichissement, afin d'entrer dans la fabrication de nouveaux éléments combustibles. Le plutonium fissile est quant à lui précipité sous forme d'oxalate puis décomposé par calcination. La poudre de PuO_2 est alors prête à être utilisée avec l'uranium appauvri pour la fabrication du combustible MOX.

9. le conditionnement et l'entreposage des déchets ultimes

Les solutions nitriques de produits de fission sont concentrées dans des évaporateurs à dénitrification formique et stockées en cuve durant quelques années avant d'être calcinées et vitrifiées par incorporation à des matrices de verre, et coulées dans des conteneurs étanches en acier inoxydable. Ces conteneurs sont entreposés de façon provisoire dans des puits souterrains refroidis par ventilation, dans l'attente d'une solution pour le stockage définitif.

La loi du 30 décembre 1991, relative aux recherches sur la gestion des déchets radioactifs à haute activité et à vie longue, prévoit que des travaux seront menés simultanément pour la recherche de solutions à l'horizon 2006 : l'étude de la faisabilité de la séparation et la transmutation, l'étude des possibilités de stockage réversible ou irréversible en couches géologiques profondes, et l'étude de procédés d'entreposage de longue durée en surface.

* La désactivation correspond à la décroissance d'une fraction importante de la radioactivité des produits de fission et à la diminution de leur température.

I. LES INSTALLATIONS INDUSTRIELLES

De la cascade de diffusion gazeuse, sortent deux flux d' UF_6 : l'un enrichi est destiné à la fabrication du combustible UO_2 , l'autre appauvri est en faible partie utilisé pour la fabrication du combustible MOX, le reste étant entreposé sous forme d' U_3O_8 en attendant son utilisation ultérieure, lorsque les technologies des procédés d'enrichissement seront suffisamment rentables pour envisager le réenrichissement de l'uranium appauvri. Quelle que soit sa destination, l' UF_6 subit un traitement tout à fait similaire puisque l' U_3O_8 est un produit intermédiaire de la transformation de UF_6 en UO_2 .

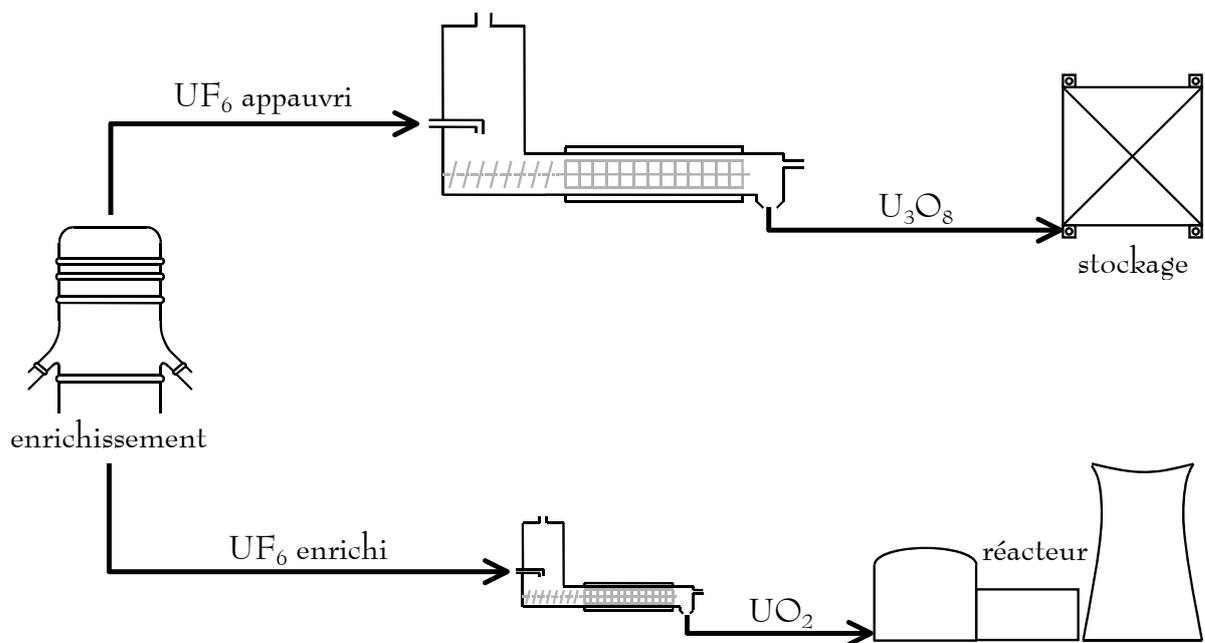


Figure 2 : Les fours tournants dans le cycle du combustible nucléaire.

Les premières études de procédés de fabrication de dioxyde d'uranium à partir de l'hexafluorure datent des années 1940 lorsque fut construite la première pile atomique à Chicago. Les procédés développés ensuite en Europe et aux États-Unis furent essentiellement des procédés en voie humide, où l' UF_6 était traité par une solution d'ammoniac ou de carbonate d'ammonium. Le précipité obtenu était filtré, séché puis calciné sous vide. L'oxyde UO_3 était ensuite réduit en UO_2 . Ces procédés présentaient l'inconvénient de devoir être conduits de façon discontinue et de produire des effluents liquides qu'il était nécessaire de traiter. De plus, pour éviter les problèmes de criticité, ils ne pouvaient être utilisés que sur de petites unités.

À partir des années 1960, la mise au point des réacteurs à eau ordinaire et les besoins plus importants en combustible conduisirent à privilégier les procédés en voie sèche (lits fluidisés, fours tournants), où l' UF_6 est hydrolysé en phase gazeuse pour produire de la poudre d' UO_2F_2 , qui est ensuite défluorée puis réduite en UO_2 .

Dans les réacteurs à **lits fluidisés**, l' UF_6 est hydrolysé dans un premier lit fluidisé, puis l' UO_2F_2 formé est réduit en UO_2 dans une cascade de lits fluidisés. Ce procédé permet de produire, de manière discontinue, une poudre d' UO_2F_2 coulable et de granulométrie relativement ajustable. En revanche, la défluoration et la réduction de cet UO_2F_2 doivent être conduites à de faibles températures afin d'éviter les problèmes d'agglomération ou de début de frittage voire de prise en masse dus aux points chauds qui peuvent apparaître lors de la transformation exothermique de U_3O_8 en UO_2 . Les temps de réaction pour ces faibles températures sont d'une quinzaine d'heures, et la taille des agglomérats est très difficile à maîtriser, rendant la poudre peu apte au frittage.

Les **fours tournants** sont plus simples, fonctionnent en continu, et sont moins soumis au risque de criticité. Ils sont les plus intéressants du point de vue économique et sont les plus utilisés à l'échelle industrielle. La poudre d' UO_2 obtenue est très frittée, très pauvre en fluor et stable vis à vis de l'oxydation spontanée, mais elle est peu coulable, ce qui oblige à une étape supplémentaire de granulation avant la fabrication des pastilles de combustible.

Dans les **réacteurs à flamme**, l' UF_6 est injecté avec de l'oxygène et de l'hydrogène dans une chambre de réaction à 1000 °C. Une série de réactions conduit à la formation d'un mélange d'oxydes UO_2 , UO_3 et U_3O_8 qui est ensuite réduit par l'hydrogène. Ces réacteurs ont une faible capacité (moins de 10 kg d' UF_6 par heure) et produisent une poudre de qualité médiocre qu'il est nécessaire de défluorer en four tournant puis de granuler. Ils ne sont pas utilisés à l'échelle industrielle.

Divers **autres procédés** (procédé sol-gel, réacteur à lit coulant, procédés à lit pulsé, procédés de traitement thermique par micro-ondes, etc...) ont été étudiés. Ils sont parfois utilisés pour des fabrications marginales, de faibles capacités, comme par exemple le traitement d' UF_6 très enrichi, ou pour la fabrication d' UO_2 à partir d'autres composés que l' UF_6 (uranate d'ammonium, uranium métal, etc...).

Pour combiner judicieusement les avantages des réacteurs à lit fluidisé et ceux des fours tournants et ainsi produire une poudre ayant les qualités requises pour permettre la fabrication des pastilles dans de bonnes conditions, un **procédé mixte*** a été proposé et développé à l'échelle industrielle par SIEMENS.

* Les réactions $\text{UF}_6 \rightarrow \text{UO}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8$ sont réalisées en lit fluidisé, puis la réduction $\text{U}_3\text{O}_8 \rightarrow \text{UO}_2$ est menée en four tournant.

les fours de conversion : aspects technologiques

Le traitement de l' UF_6 appauvri est réalisé par Compagnie Générale des Matières Nucléaires (COGEMA), à l'usine W de Pierrelatte. La fabrication de la poudre d' UO_2 destinée aux réacteurs des centrales nucléaires est réalisée par la Franco-Belge de Fabrication de Combustible (FBFC) à Romans.

L' UF_6 est tout d'abord hydrolysé en phase gazeuse dans un réacteur vertical. La poudre d' UO_2F_2 formée est ensuite pyrohydrolysée dans un four tournant. Dans le cas de l' UF_6 appauvri, le produit final est U_3O_8 . Lorsqu'il s'agit d'une poudre destinée à la fabrication de combustible MOX, la teneur résiduelle en UO_2F_2 doit être de quelques ppm, tandis que dans une poudre destinée à l'entreposage, elle peut être de quelques pour-cent. Dans le cas du produit enrichi, l'introduction d'hydrogène permet de mener la conversion jusqu'à UO_2 .

Les fours de conversion de l'hexafluorure d'uranium peuvent par conséquent être décomposés en deux parties principales : le réacteur d'hydrolyse, siège de la réaction (a), et le four tournant, où l' UO_2F_2 est transformé en U_3O_8 ou en UO_2 selon les réactions globales (b) ou (c). Seuls les fours tournants font l'objet de la présente étude.



La Figure 3 présente un schéma simplifié d'un four de conversion. L' UF_6 contenu dans les cylindres livrés par l'usine d'enrichissement est vaporisé dans des **étuves** ou des **autoclaves**, puis acheminé par un **collecteur** jusqu'au réacteur d'hydrolyse, dans lequel il est introduit en même temps que la vapeur d'eau au moyen d'un **injecteur** (buse tritubulaire coaxiale), avec un flux intermédiaire d'azote. En présence d'un excès de vapeur d'eau, la réaction est instantanée et totale, et conduit à la formation d'un panache de fines particules d' UO_2F_2 qui ont tendance à s'agglomérer.

L' UO_2F_2 est transporté à l'aide d'une **vis d'Archimède** vers le four tournant, où il réagit progressivement avec le mélange gazeux circulant à contre-courant. Le four tournant est constitué d'un **tube** métallique légèrement incliné par rapport à l'horizontale, et chauffé à l'aide de **résistances chauffantes**. Il est muni de **releveurs** qui favorisent le contact gaz / solide, et éventuellement de **chicanes** censées améliorer le mélange gazeux. Enfin le four tournant est

mis en vibration par périodes rapprochées à l'aide de **marteaux**, afin de décrocher la poudre qui a tendance à s'accumuler sur les parois du four.

Les gaz sortent du four par la partie supérieure de la chambre d'hydrolyse en traversant des **bougies de filtration** qui retiennent la poudre à l'intérieur du réacteur. Le passage dans un **condenseur** permet de récupérer une solution d'acide fluorhydrique. Le procédé de traitement des gaz non condensés est ensuite différent sur les deux installations industrielles. Dans le cas des fours COGEMA, l'azote pollué est purifié une première fois à l'aide d'une solution diluée d'HF dans un **hydroéjecteur**, puis une seconde fois par absorption dans une **colonne de lavage** à l'eau. Le gaz ainsi rejeté dans l'atmosphère contient moins de 3 ppm d'HF. La solution aqueuse légèrement acidulée qui s'écoule au pied de la colonne de lavage est recyclée, ainsi aucun effluent liquide n'est généré. La solution aqueuse d'HF produite parallèlement titre à plus de 70 %. Dans le cas des fours FBFC, les gaz non condensés sont lavés dans une **colonne à la potasse**, puis rejetés dans l'atmosphère. Périodiquement, le mélange KOH – KF est traité à la chaux : le précipité de CaF_2 est séparé par centrifugation et stocké, et la potasse est recyclée.

La poudre produite est déchargée dans la **boîte de sortie** du four. Dans le cas des fours COGEMA, un double sas évacue l' U_3O_8 par séquences : un **transport pneumatique** achemine la poudre vers une **trémie tampon** qui alimente un **compacteur** destiné à augmenter la masse volumique de la poudre avant le remplissage des **cubes de stockage**, contenant en moyenne 10,5 tonnes de poudre. Dans le cas des fours FBFC, l' UO_2 se déverse dans un **pot de refroidissement** ou pot de contrôle, qui est ensuite déversé dans un **homogénéiseur**, puis conduit vers la zone de fabrication des pastilles de combustible.

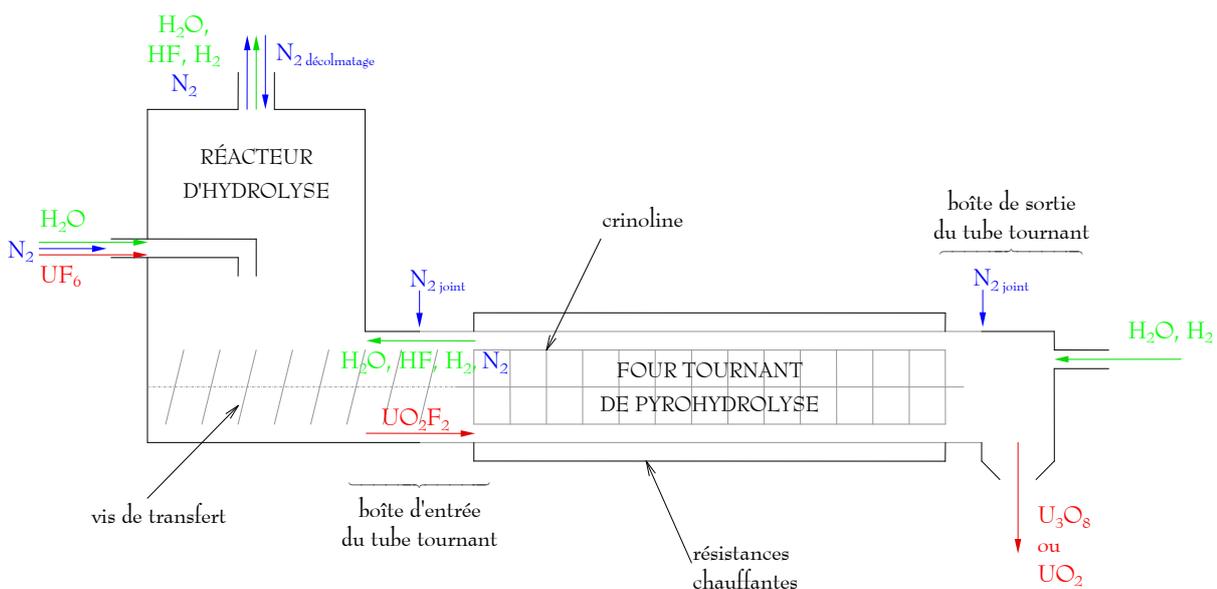


Figure 3 : Schéma simplifié des fours de conversion.

Les fours COGEMA et FBFC diffèrent principalement par leur capacité de production, leurs dimensions, la nature et la destination de l'oxyde d'uranium produit, et enfin par les objectifs de production.

1- les fours COGEMA

Sur le site de COGEMA Pierrelatte, quatre* fours réalisent la défluoration de l'hexafluorure d'uranium appauvri.

1. caractéristiques géométriques

➤ le tube tournant.

Le tube tournant (également appelé virole) a un diamètre de 750 mm, une longueur totale de 10,24 m, il est incliné de 2,5 % par rapport à l'horizontale. Il est construit en Hasteloy S dans sa partie centrale (entre les cotes 3,068 et 6,468 m) afin d'offrir une meilleure résistance à la corrosion, et en Inconel 625 aux extrémités. L'épaisseur d'une paroi neuve est de 9,5 mm ; mais au fil du temps, la corrosion peut ramener cette épaisseur à environ 3 mm aux points les plus corrodés.

➤ les équipements internes

Ce tube est muni de 9 anneaux (ou cerces), soutenus par 4 rayons, et au centre desquels se trouve un fourreau (ou diabololo) permettant le passage de la canne de thermocouples et de la canne d'injection d'hydrogène. Ces anneaux sont reliés entre eux par 4 pièces appelées "tirants plats" assurant la rigidité de l'ensemble et évitant les déformations par dilatation. Sur chaque anneau sont soudés 6 releveurs longitudinaux, constitués chacun de deux plaques de 60 mm de largeur formant entre elles, et avec la paroi, un angle de 90° comme illustré sur la Figure 4. L'ensemble des équipements internes est solidaire du tube tournant et tourne par conséquent à la même vitesse de rotation. Tout comme le tube, l'ensemble est construit en Hasteloy S dans la partie centrale et en Inconel 625 aux extrémités.

* Deux premiers fours identiques ont été mis en service en 1984, puis deux autres en 1993, très similaires aux deux premiers.

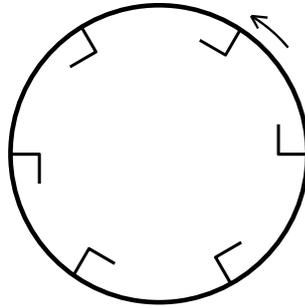


Figure 4 : Les relevés dans les fours COGEMA.

➤ le système de chauffe et le calorifuge

Le calorifuge du tube tournant est constitué d'un empilement de plaques de fibre de céramiques d'une épaisseur totale de 35 cm, le tout étant recouvert d'une tôle.

Les résistances électriques sont fixées uniquement sous le tube, et sont séparées en 4 séries correspondant à 4 zones de chauffe distinctes. Un muret de calorifuge sépare les zones 1 et 2, ainsi que les zones 3 et 4, mais il n'existe pas de séparation physique entre les zones 2 et 3.

Deux séries de 4 thermocouples sont disposées à environ 1 cm au-dessus du tube tournant au milieu de chacune des zones de chauffe. La première série sert à la mesure de température, et la seconde à la régulation.

➤ les injecteurs de gaz réactifs et la canne de thermocouples

La vapeur d'eau est introduite à la cote 7,6 m par l'intermédiaire d'un conduit percé de plusieurs trous sur 20 cm.

L'alimentation en hydrogène est dite étendue, car elle se fait par l'intermédiaire d'une canne percée de 8 paires de trous répartis entre les cotes 3,8 et 6 m. Cependant la répartition effective du flux total d'hydrogène entre ces trous reste inconnue à ce jour.

Dans un tube fermé, disposé au-dessus de la canne d'injection de l'hydrogène, sont placés 4 thermocouples mesurant une température interne au milieu de chaque zone de chauffe.

➤ schéma d'un four COGEMA

Sur la Figure 5, les dimensions sont données en vert, les positions des thermocouples en bleu et les positions d'injection de l'hydrogène en rouge (par rapport à la cote zéro située à l'extrémité du four tournant, côté boîte d'entrée).

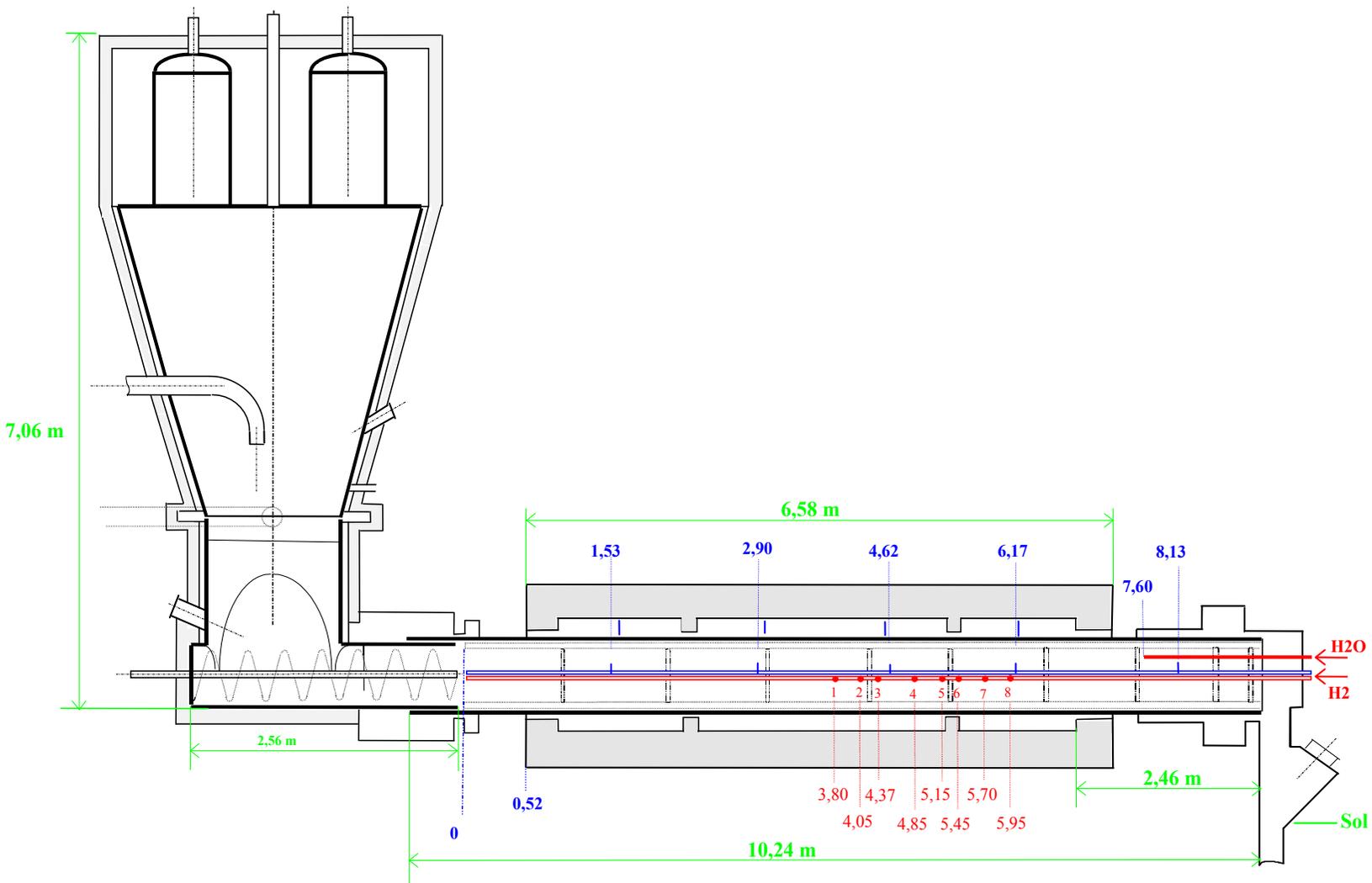


Figure 5 : Schéma coté d'un four COGEMA.

2. les régimes de fonctionnement

➤ le fonctionnement nominal

Le débit nominal par four est de 860 kg_{UF₆}/h. Les débits des autres gaz réactifs sont calculés à partir de ce débit. La quantité de vapeur injectée au niveau du réacteur d'hydrolyse correspond à 1,03 fois la quantité stœchiométrique (soit 91 kg/h), 3,4 fois pour la vapeur injectée en sortie du four tournant (soit 100 kg/h), et 0,99 fois pour l'hydrogène (soit 18 Nm³/h). La quantité totale d'azote injecté, au niveau de l'injecteur, des points d'étanchéité et des bougies de filtration, est de 26,5 Nm³/h.

La vitesse de rotation du tube est de 2 tr/min.

La pression dans le four tournant est d'environ 1050 mbar.

Les températures de chauffe des 4 zones successives sont respectivement 750, 900, 900 et 780 °C.

La composition pondérale moyenne du mélange gazeux en sortie du four est la suivante: 53 à 55 % d'HF, 18 à 20 % d'H₂O et 26 à 27 % de N₂. La solution aqueuse d'HF produite titre en moyenne à 74,5 %.

La poudre produite contient une quantité d'UO₂F₂ résiduel d'environ 5 %.

➤ le fonctionnement spécifique (pour la production de type MOX)

Le débit réduit par four est de 500 kg_{UF₆}/h. Les débits des autres gaz réactifs sont calculés à partir de ce débit. La quantité de vapeur injectée au niveau du réacteur d'hydrolyse correspond à 1,15 fois la quantité stœchiométrique (soit 59 kg/h), 3,64 fois pour la vapeur injectée en sortie du four tournant (soit 62 kg/h), et 1,15 fois pour l'hydrogène (soit 11 Nm³/h).

La solution aqueuse d'HF produite titre en moyenne à 68 %.

La poudre produite contient en moyenne 24 ppm de fluor, soit environ 0,03 % d'UO₂F₂.

2- les fours FBFC

FBFC exploite actuellement 7 fours de conversion sur son site de Romans. C'est essentiellement sur le plus récent (numéro 7) que portera cette étude, mais les résultats pourraient être étendus aux six autres fours.

1. caractéristiques géométriques

➤ le tube tournant

Le tube tournant a un diamètre de 348 mm, une longueur totale de 5,34 m, il est incliné de 2,5 % par rapport à l'horizontale. Il est construit en Inconel 600 de 6 mm d'épaisseur.

➤ les équipements internes

Ce tube est muni de 14 anneaux, au centre desquels se trouve un fourreau (ou cône guide) permettant le passage de la canne de thermocouples. Chaque anneau est équipé de 4 ailettes formant chacune un secteur de 90°, dont une moitié se trouve dans le plan perpendiculaire à l'axe du four, et l'autre moitié est décalée de 30° par rapport à ce plan. Les secteurs sont ouverts dans le sens de l'écoulement du gaz. L'ensemble de l'anneau et de ses 4 secteurs forme une chicane, dont une photographie est donnée Figure 6. Sur chaque chicane sont soudés 4 releveurs longitudinaux, du même type que ceux de COGEMA, et de dimensions 35 et 30 mm (respectivement pour la partie orthogonale et pour la partie parallèle à la paroi)*. L'ensemble des équipements internes est solidaire du tube tournant et tourne par conséquent à la même vitesse de rotation. Le tout est construit en Inconel 600.

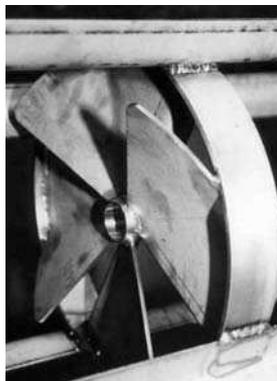


Figure 6 : Une chicane de four FBFC.

➤ le système de chauffe et le calorifuge

Le calorifuge du tube tournant est constitué d'un empilement de 5 plaques de fibre de céramiques d'une épaisseur totale de 25 cm.

Les résistances électriques, réparties en 6 zones de chauffe indépendantes, sont fixées à l'intérieur de ce calorifuge au-dessus et au-dessous du tube, à une distance maximale de 3 cm. Ces zones ne sont pas séparées physiquement.

* Les releveurs sont été montés à l'envers sur le four utilisé pour les essais. Aussi, seule la partie du releveur orthogonale à la paroi est efficace pour relever la poudre.

Trois séries de 6 thermocouples sont disposées à moins d'un centimètre de la paroi au milieu de chacune des zones de chauffe. La première série sert à la régulation et se trouve dans le plan médian du four, la deuxième série sert à la mesure et se trouve également dans le plan médian du four du côté opposé, et la troisième série est située sous le tube et déclenche le cas échéant les systèmes de sécurité.

➤ les injecteurs de gaz réactifs et la canne de thermocouples

La vapeur d'eau est introduite à la cote 4,43 m par l'intermédiaire d'un conduit débouchant. L'hydrogène est introduit dans la boîte de sortie.

➤ schéma d'un four FBFC

Sur la Figure 7, les dimensions sont données en vert et les positions des thermocouples en bleu (par rapport à la cote zéro située à l'extrémité du four tournant, côté boîte d'entrée).

2. les régimes de fonctionnement

Le débit nominal par four est de $80 \text{ kg}_{\text{UF}_6}/\text{h}$. Le débit de vapeur injectée au niveau du réacteur d'hydrolyse est de $12 \text{ kg}/\text{h}$, $18 \text{ kg}/\text{h}$ pour la vapeur injectée en sortie du four tournant, et $12 \text{ Nm}^3/\text{h}$ pour l'hydrogène. La quantité totale d'azote injecté, au niveau de l'injecteur, des points d'étanchéité et des bougies de filtration, est de $5,25 \text{ Nm}^3/\text{h}$.

La vitesse de rotation du tube est de $7 \text{ tr}/\text{min}$.

La pression dans le four tournant est d'environ 1100 mbar .

Les températures de chauffe des 6 zones successives sont respectivement 700 , 730 , 740 , 710 , 650 et $630 \text{ }^\circ\text{C}$.

La solution aqueuse d'HF produite titre à environ 50% .

La poudre ne contient plus que des traces de fluor (2 à 5 ppm). Elle est caractérisée par un rapport $\text{O}/\text{U} = 2,03$ et une surface spécifique d'environ $2,5 \text{ m}^2/\text{g}$.

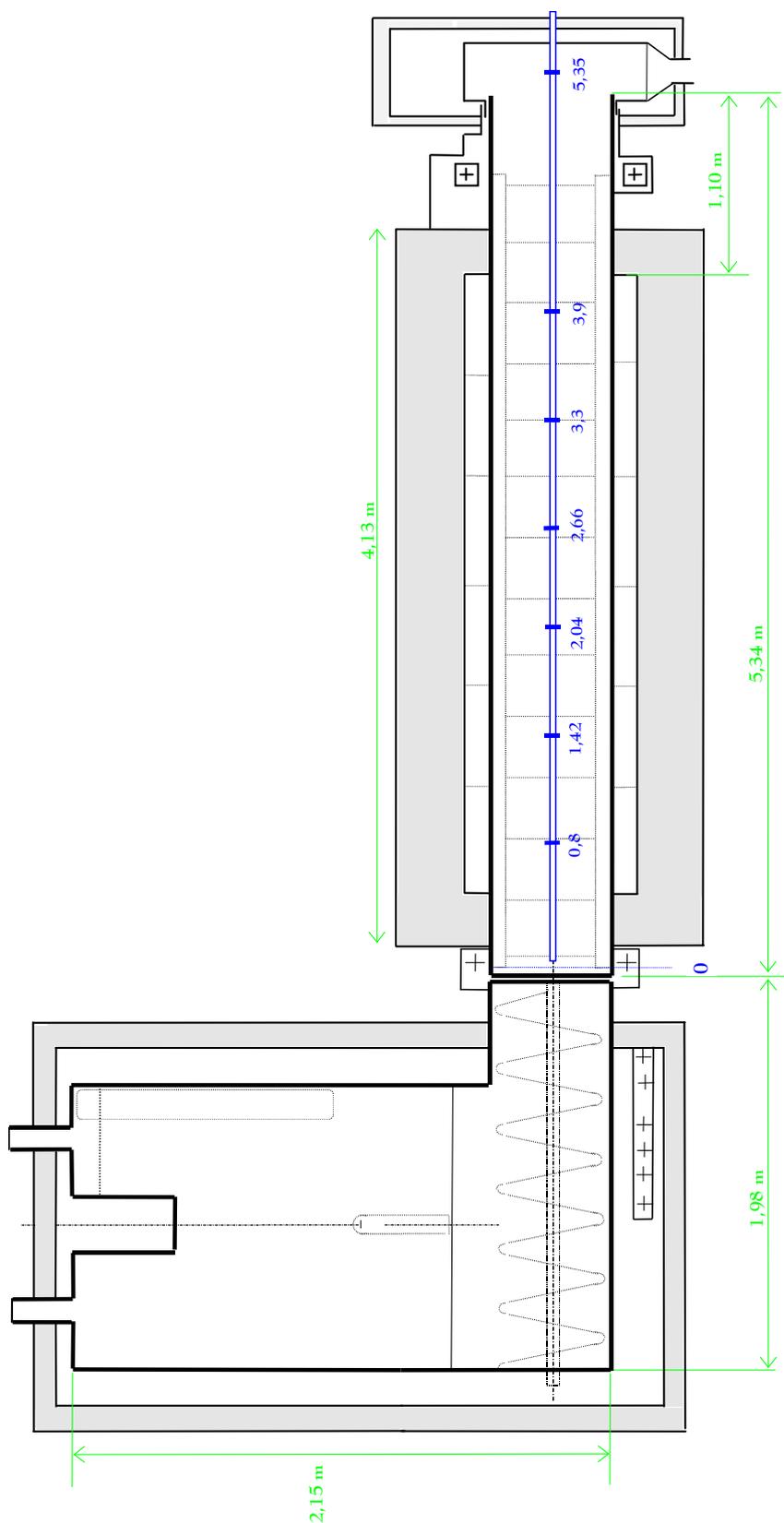


Figure 7 : Schéma coté d'un four FBFC.

3- résumé

Le Tableau 1 récapitule et compare les conditions de fonctionnement des deux fours.

		COGEMA	FBFC
géométrie	diamètre	750 mm	348 mm
	longueur	10,24 m	5,34 m
	inclinaison	2,5 %	2,5 %
	releveurs	6 cornières (6 cm)	4 plats (3 cm)
	équipements	anneaux, tirants	12 chicanes
	injection d'H ₂	étendue	ponctuelle
conditions de fonctionnement	UF ₆	860 kg/h	80 kg/h
	H ₂ O hydro	91 kg/h	12 kg/h
	H ₂ O pyro	100 kg/h	18 kg/h
	H ₂	18 Nm ³ /h	12 Nm ³ /h
	vitesse rotation	2 tr/min	7 tr/min
énergie	zones de chauffe	4	6
	températures	750 ; 900 ; 900 ; 780 °C	700 ; 730 ; 740 ; 710 ; 650 ; 630 °C
production	HF produit	74,5 %	50%
	UO ₂ F ₂ résiduel	4%	3 ppm

Tableau 1 : Comparatif des conditions de fonctionnement des deux fours.

II. CARACTÉRISATION DES POUDRES

L'interprétation des mesures qui seront effectuées, ainsi que la mise en place du modèle, s'appuient sur la connaissance des caractéristiques des poudres mises en œuvre dans les fours tournants.

1/ UO_2F_2

Le difluorure d'uranyle UO_2F_2 , issu de la réaction (a), est le produit initial des transformations qui ont lieu dans le four tournant, c'est pourquoi il était important de pouvoir le caractériser précisément. Cependant, le réacteur d'hydrolyse et le four tournant n'étant pas dissociés, il n'est pas directement accessible. Un dispositif a donc été spécialement conçu afin de prélever de la poudre d' UO_2F_2 dans les fours industriels en fonctionnement.



Le SEPA de Bessines a conçu et réalisé un système d'échantillonnage pour un four COGEMA. Il tire parti de la différence de pression entre le réacteur d'hydrolyse et les bougies de filtration pour aspirer de la poudre par l'intermédiaire d'une sonde de prélèvement. Celle-ci est implantée à la base du réacteur d'hydrolyse et son extrémité se situe exactement à l'aplomb de l'injecteur. Cette sonde permet, grâce à une surpression de 200 mbars, de prélever environ 70 grammes de poudre en 5 à 10 minutes dans une cartouche filtrante en Inconel de faible porosité. Dès la fin du prélèvement, l'échantillon est inerté et refroidi à l'aide d'un balayage d'azote.

Les 9 échantillons d' UO_2F_2 obtenus pour diverses conditions de fonctionnement du four* ont été caractérisés à l'aide :

- ◆ de leur composition chimique,
- ◆ de leur spectre de diffraction des rayons X,
- ◆ de leur surface spécifique,
- ◆ de leur granulométrie,
- ◆ de leur masse volumique,
- ◆ de leur porosité,
- ◆ et de clichés MEB.

La somme de toutes ces informations et leur comparaison permet de se faire une bonne idée de la morphologie des poudres.

Les prélèvements effectués sur l'un des fours FBFC en fonctionnement n'ont malheureusement pas permis d'obtenir des quantités de poudres suffisantes pour effectuer une caractérisation fiable. Ces essais n'ont pas encore pu être répétés étant données les contraintes de production.

La poudre d' UO_2F_2 est très pulvérulente, de couleur jaune pâle, très cohésive, et elle adhère énormément aux objets avec lesquels elle entre en contact.

1. composition chimique

Le Laboratoire Principal de COGEMA Pierrelatte a mesuré les teneurs en uranium par gravimétrie, les teneurs en fluor par potentiométrie après distillation, et enfin l'humidité résiduelle par perte à l'étuve à 110 °C pendant 4 heures. Ces analyses permettent de déterminer les compositions $\text{UO}_a\text{F}_b \cdot c\text{H}_2\text{O}$ des 9 échantillons : elles sont très proches. La composition de l'échantillon utilisé par la suite pour les essais thermogravimétriques est $\text{UO}_2\text{F}_{1,93} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

2. spectre de diffraction des rayons X

Françoise Morato† du LAMMI à Montpellier a obtenu les diffractogrammes des 9 échantillons, dont un exemple est montré Figure 8. Les échantillons sont tous constitués très

* Voir le rapport complet de la campagne de prélèvement et des analyses : "Modélisation des fours tournants de W", Didier Hartmann, SQE/LB/1998/0618.

† "Prélèvements dans le chambre d'hydrolyse du four 30 de W – Caractérisation par diffraction des rayons X", Françoise Morato, Robert Fourcade, 28 novembre 1998

majoritairement d' UO_2F_2 , sous forme anhydre ou hydratée* ou encore sous forme d'un mélange. La plupart sont exempts de toute impureté cristallisée, et le relevé des raies de diffraction est exactement conforme aux valeurs de référence (fiche JCPDS 25-1115).

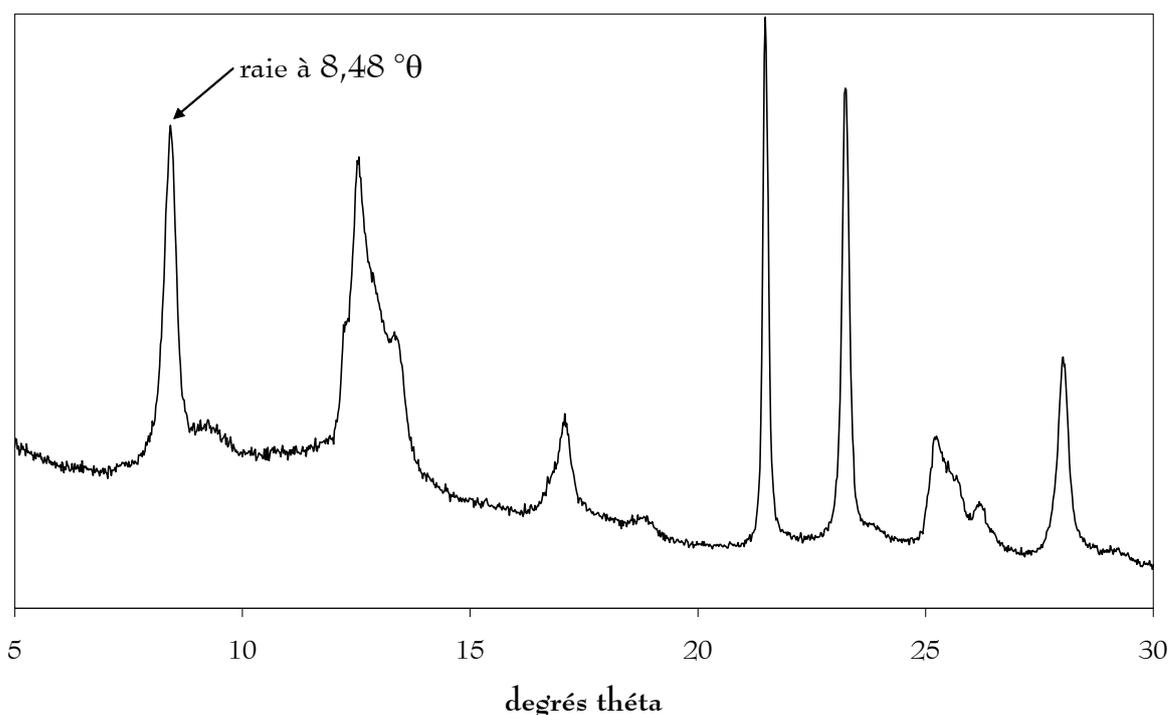


Figure 8 : Diffractogramme d' UO_2F_2 anhydre.

3. surface spécifique

Le Laboratoire Principal de COGEMA Pierrelatte a analysé les échantillons par la méthode B.E.T. monopoint, avec dégazage pendant 30 minutes à température ambiante, puis pendant 2 heures à 150 °C, sous vide secondaire (10^{-4} à 10^{-3} mbar). Les échantillons présentent des surfaces spécifiques d'environ $20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Ces valeurs ont été confirmées par les mesures de SERMA Technologies† à Marseille.

* Il s'agit du mono- ou du dihydrate, $\text{UO}_2\text{F}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ou $\text{UO}_2\text{F}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

† Rapport d'analyse 99MA0036.

4. granulométrie

Les 9 échantillons ont été analysés par le Service Laboratoire de COMURHEX Pierrelatte, à la fois par voie sèche et dans le chloroforme. Il y a de gros écarts entre les deux méthodes, comme illustré sur la Figure 9. Pour les mesures dans le chloroforme, la distribution de taille de particules est bimodale, avec une population de particules vers $20\ \mu\text{m}$ et une autre, plus importante, vers $300\ \mu\text{m}$; mais la distribution s'étale plus largement entre 2 et $1500\ \mu\text{m}$. Lors des mesures par voie sèche, les échantillons remplissent une trémie et sont acheminés à l'aide d'une vis jusqu'à la cellule de mesure, ce qui a tendance à favoriser l'agglomération : les échantillons montrent en effet tous une population supplémentaire vers $1\ \text{mm}$; de plus la dispersion s'étend jusqu'à des particules de quelques centaines de nanomètres.

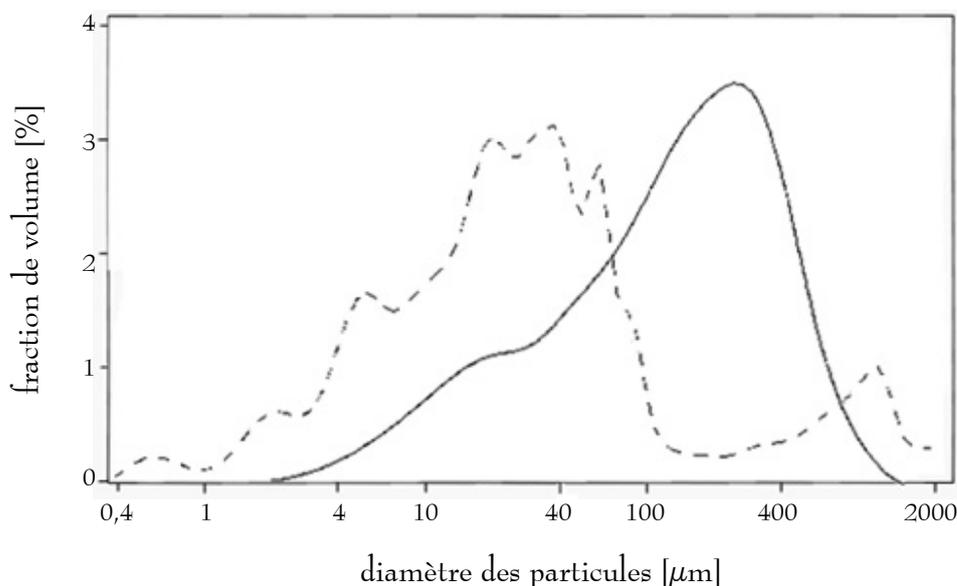


Figure 9 : Distribution granulométrique pour UO_2F_2 .
(en pointillés par voie sèche et en trait continu dans le chloroforme)

5. masses volumiques

La masse volumique apparente et la masse volumique dite "tassée" des poudres d' UO_2F_2 ont été mesurées en éprouvette selon les méthodes normalisées du Laboratoire Principal de COGEMA Pierrelatte. Les masses volumiques apparentes mesurées sont en moyenne de $400\ \text{kg m}^{-3}$, les masses volumiques tassées se situent autour de $500\ \text{kg m}^{-3}$.

Des mesures complémentaires ont été effectuées sur des lits de poudres de hauteurs plus importantes, toujours dans des éprouvettes [Annexe A]. Elles ont permis de déterminer la masse volumique apparente d'un lit de poudre d' UO_2F_2 , soit $443\ \text{kg m}^{-3}$ en moyenne.

La masse volumique théorique de l' UO_2F_2 étant de $6370\ \text{kg m}^{-3}$, la porosité totale d'un lit d' UO_2F_2 est donc de l'ordre de 88 %.

Les indices de Carr calculés à partir de ces mesures de masse volumique apparente et de masse volumique tassée permettent de diagnostiquer une mauvaise aptitude à l'écoulement des poudres d' UO_2F_2 .

6. porosité

Des mesures de porosité au mercure ont été effectuées au Service Recherche de COMURHEX Pierrelatte sur deux échantillons. Elles permettent de mettre en évidence une importante porosité interparticulaire entre 10 et 150 μm , et une porosité intergranulaire vers 60 nm, très peu décelable aux pressions utilisées.

D'autres mesures ont été effectuées par SERMA Technologies* à Marseille, par intrusion puis extrusion. Elles montrent une macroporosité vers 70 nm (cohérente avec les mesures précédentes) et une importante microporosité vers 4 nm (non décelable avec la gamme de pression utilisée à COMURHEX).

Les masses volumiques apparentes déduites des mesures de COMURHEX sont supérieures aux mesures de masse volumique données plus haut, de l'ordre de 550 kg m^{-3} . Ceci est probablement dû à la gamme de pressions utilisée, qui ne permet pas de déceler les micropores révélés par la mesure de SERMA Technologies.

7. caractérisation au MEB

Pour l'un des échantillons de poudre d' UO_2F_2 prélevés dans le four COGEMA en fonctionnement, des clichés ont été pris au microscope à émission de champ au CEA de Cadarache†. Ils montrent des agrégats de forme irrégulière et de taille comprise entre 10 et 200 μm , constitués de cristallites de taille inférieure à 100 nm et de forme type "rose des sables".

L'examen des clichés [Figure 10] disponibles révèle que la poudre d' UO_2F_2 contient quelques fines de 5 à 10 μm , de nombreux agrégats de taille comprise entre 30 et 60 μm , et enfin quelques très grosses particules d'environ 300 à 400 μm . Ces observations sont tout à fait cohérentes avec les distributions granulométriques obtenues [voir page 24].

* Rapport d'analyse 99MA0036.

† Fiche de résultats F.R. LCU 036.

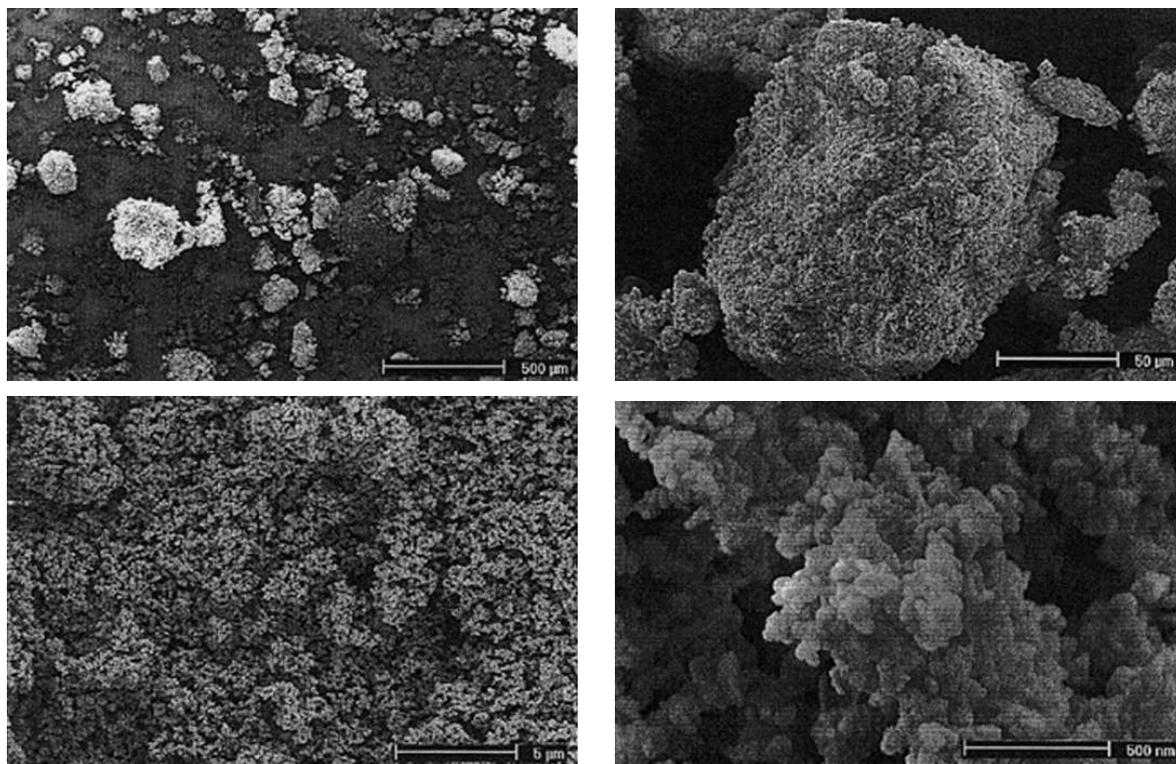


Figure 10 : Clichés MEB d' UO_2F_2 .
grossissements $\times 50$, $\times 500$, $\times 5000$ et $\times 60000$

Dans l'hypothèse de cristallites en forme de plaquettes, les mesures de surface spécifique a_s permettent de calculer l'ordre de grandeur de l'épaisseur de ces plaquettes et donc de vérifier la cohérence des caractérisations effectuées. Ainsi, pour un disque d'épaisseur e , le rapport surface-sur-volume est environ $2/e$; l'épaisseur e peut par conséquent être évaluée à l'aide de la relation (1). Ceci conduit, pour une surface spécifique de $20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, et en tenant compte de la masse volumique théorique de 6370 kg m^{-3} , à une épaisseur des plaquettes de l'ordre de 15 nm , ce qui semble cohérent avec les observations faites au MEB.

$$e = \frac{2}{a_s \cdot \rho_{\text{théo}}} \quad (1)$$

8. conclusion

La poudre d' $\text{UO}_2\text{F}_{1,93}$ monohydratée, est formée de cristallites de type "rose des sables" et de taille inférieure à 100 nm . Ces cristallites forment des agrégats de tailles variées entre 30 et $100 \mu\text{m}$, et pouvant aller jusqu'à plusieurs centaines de micromètres. Cette morphologie permet de développer une très importante porosité (88%), et une grande surface spécifique ($20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

2/ U_3O_8

Lors de la campagne de prélèvement d' UO_2F_2 , des échantillons d' U_3O_8 ont également été prélevés en sortie de four, et ont ensuite été caractérisés.

Cette poudre de couleur olive noire se présente sous la forme de mottes, ce qui révèle son caractère cohésif.

1. composition chimique

La détermination de la composition chimique des échantillons a été effectuée par le Laboratoire Principal de COGEMA Pierrelatte.

Le taux d' UO_2F_2 dans le produit final dépend considérablement des conditions de fonctionnement des fours. Des hétérogénéités sont de plus constatées au niveau des échantillons eux-mêmes, qui présentent des blocs de couleur claire de plusieurs millimètres, probablement riches en UO_2F_2 . Lors des essais en régime réduit (type MOX), le produit final contient environ 0,01 à 0,03 % d' UO_2F_2 . En fonctionnement nominal, la teneur en UO_2F_2 est de l'ordre de 3 %.

La détermination précise de la teneur en U par gravimétrie, ajoutée à la connaissance des teneurs en UO_2F_2 , permet de calculer pour chaque échantillon la proportion relative des trois espèces U_3O_8 , UO_2F_2 et UO_2 . La teneur en UO_2 est généralement très faible.

2. spectre de diffraction des rayons X

Françoise MORATO du LAMMI à Montpellier a obtenu les diffractogrammes d'échantillons prélevés en sortie des fours COGEMA. Un exemple de ces spectres est donné Figure 11. Les échantillons sont constitués très majoritairement d' U_3O_8 .

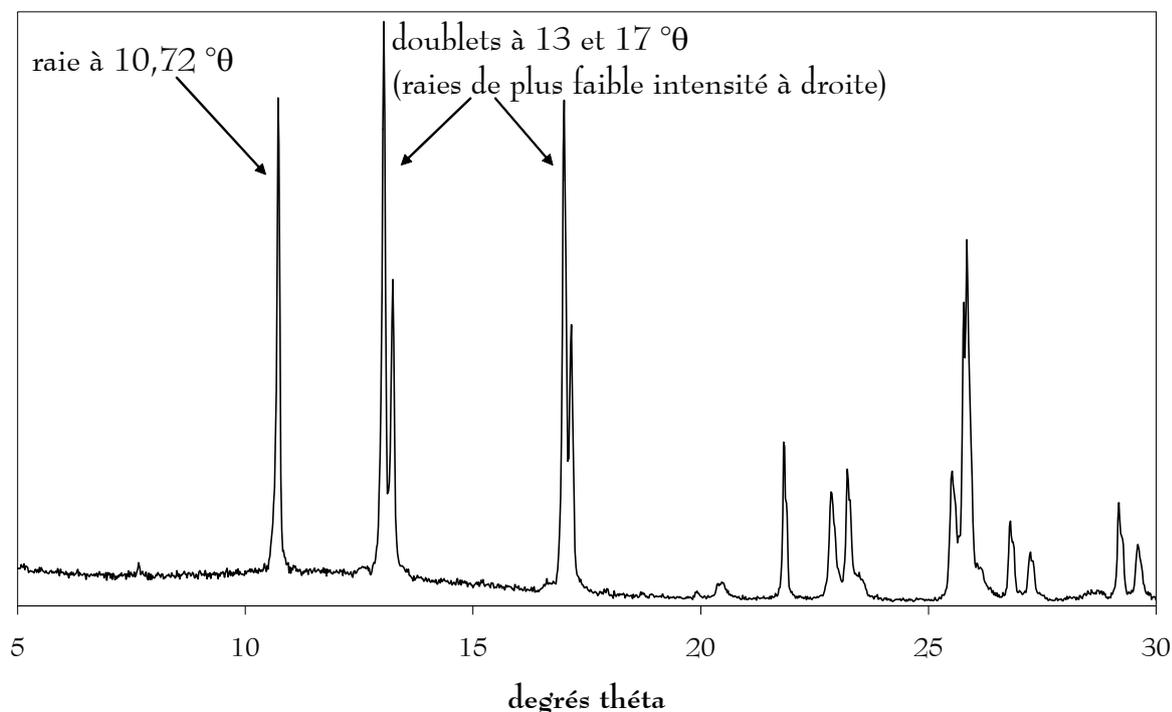


Figure 11 : Diffractogramme d' U_3O_8 pur.

3. masse volumique

Les masses volumiques apparentes et les masses volumiques tassées des échantillons d' U_3O_8 ont été mesurées au Laboratoire Principal de COGEMA Pierrelatte, comme pour les échantillons d' UO_2F_2 . Les masses volumiques apparentes sont cette fois de l'ordre de 1000 kg m^{-3} . Les masses volumiques tassées sont de l'ordre de 1300 kg m^{-3} .

Comme précédemment, des mesures complémentaires sur des lits de poudres de hauteurs plus importantes ont été effectuées. Elles ont permis de déterminer la masse volumique apparente d'un lit de poudre d' U_3O_8 , soit 1618 kg m^{-3} en moyenne. La masse volumique théorique de l' U_3O_8 étant d'environ 8350 kg m^{-3} , la porosité totale d'un lit d' U_3O_8 est donc de 81 %.

L'indice de Carr calculé à partir de ces valeurs permet de diagnostiquer une aptitude médiocre à l'écoulement.

4. granulométrie

Les distributions granulométriques de tous les échantillons ont été déterminées par granulométrie laser au Laboratoire Principal de COGEMA Pierrelatte. La Figure 12 montre qu'il s'agit d'une distribution bimodale, avec une population de particules autour de $8 \mu\text{m}$, et une autre vers $40 \mu\text{m}$. La distribution s'étale de $0,4$ à $100 \mu\text{m}$. Pour les poudres à forte teneur

en UO_2F_2 , une tendance à l'augmentation des diamètres de particules avec le taux résiduel d' UO_2F_2 semble se dessiner.

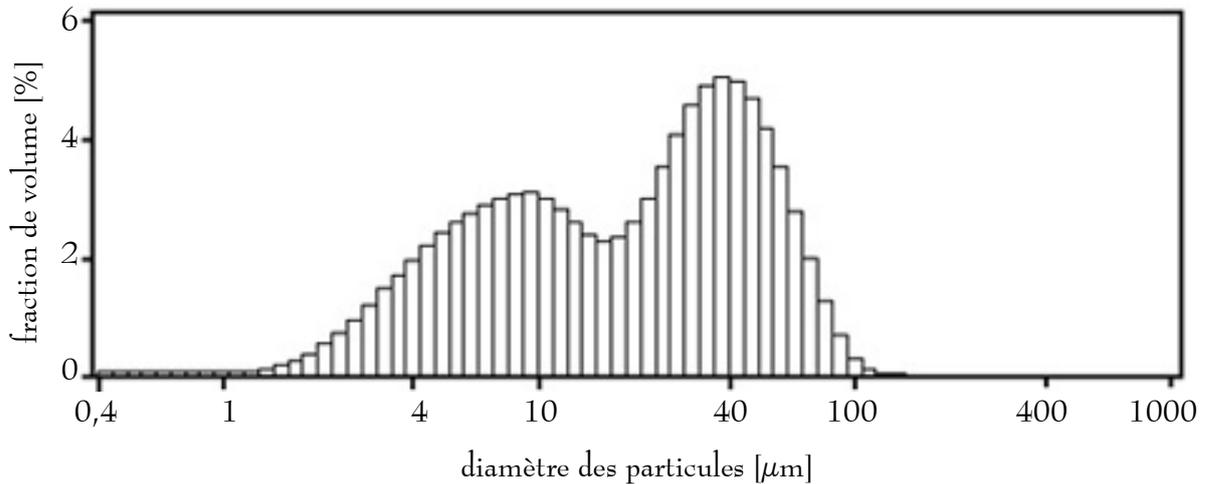


Figure 12 : Distribution granulométrique pour U_3O_8 .

5. surface spécifique

Des mesures de surfaces spécifiques ont été effectuées sur une autre série de prélèvements de poudre d' U_3O_8 en sortie du four COGEMA. L'appareil utilisé est un Gemini 2360 de marque Micromeritics. Le dégazage est effectué pendant 2 heures à 150°C sous vide primaire. Les surfaces spécifiques mesurées sont données dans le Tableau 2. Les valeurs obtenues par les deux méthodes mono- et multipoint sont tout à fait similaires, et elles varient proportionnellement à la teneur résiduelle en UO_2F_2 dans l'échantillon.

teneur en UO_2F_2	BET monopoint [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]	BET multipoint [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]
0,0143	0,564	0,568
1,6	0,88	0,91
3,5	1,78	1,78
3,5	1,93	1,94
8,2	2,89	2,95

Tableau 2 : Surfaces spécifique d' U_3O_8 en fonction de la teneur résiduelle en UO_2F_2 .

6. caractérisation au MEB

Des clichés au MEB à émission de champ ont été réalisés par SERMA Technologies* à Pessac. Trois échantillons d' U_3O_8 ont été étudiés, comportant respectivement une teneur moyenne en UO_2F_2 (3,5 %), une forte teneur en UO_2F_2 (8,2 %) et une très faible teneur en UO_2F_2 (0,0143 %).

Comme le montre la Figure 13, l'échantillon à teneur moyenne en UO_2F_2 est formé de particules cristallines de forme géométrique, aux contours tantôt anguleux, tantôt émousés, de dimensions 0,5 à 10 μm . Des microparticules de 50 à 600 nm adhèrent aux grains plus massifs sur lesquels aucune microporosité n'est observée.

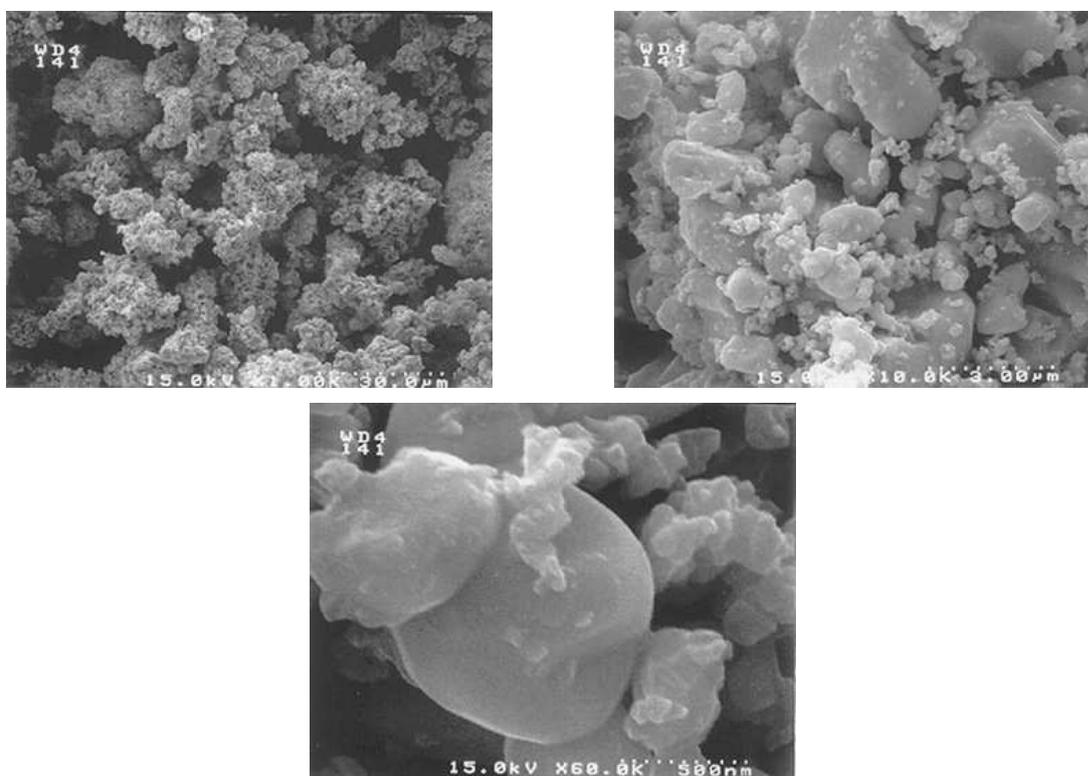


Figure 13 : Clichés MEB d'un échantillon d' U_3O_8 contenant 3,5 % d' UO_2F_2 .
× 1000 ; × 10000 ; × 60000

* Rapport SERMA Technologies numéro M00P0293, 7 août 2000

L'échantillon à forte teneur en UO_2F_2 est similaire, comme le montre la Figure 14, et le nombre de microparticules semble plus important que dans le cas précédent.

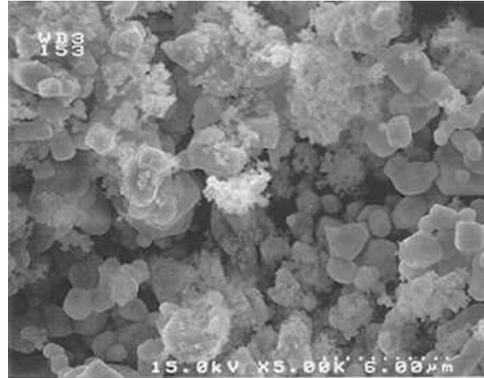


Figure 14 : Cliché MEB d'un échantillon d' U_3O_8 contenant 8,2 % d' UO_2F_2 .
× 5000

Les clichés de l'échantillon ne contenant pratiquement plus d' UO_2F_2 sont montrés Figure 15. La région étudiée comporte des particules cristallines anguleuses à émoussées, qui ne présentent aucune microporosité et sont rassemblées en agrégats de 0,5 à 3 μm . Les microparticules observées précédemment sont absentes.

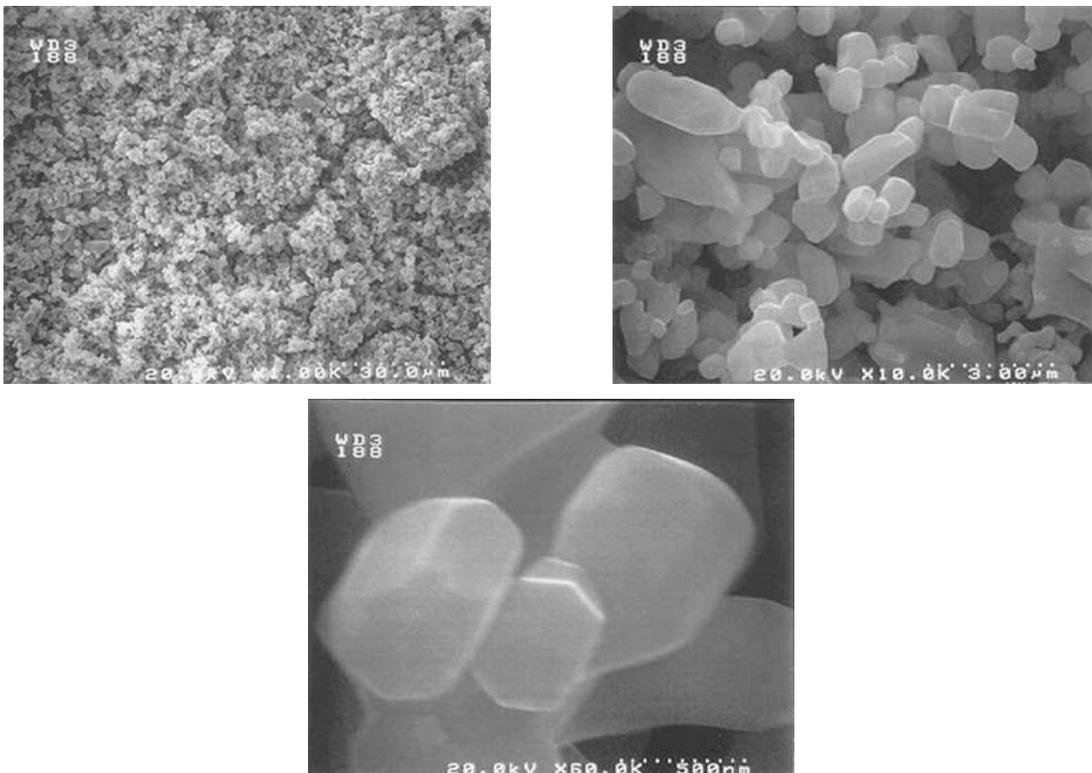


Figure 15 : Clichés MEB d'un échantillon d' U_3O_8 contenant 0,0143 % d' UO_2F_2 .
× 1000 ; × 10000 ; × 60000

Comme précédemment, il est possible de vérifier la cohérence des caractérisations effectuées en calculant l'ordre de grandeur de la taille des particules d' U_3O_8 à partir des mesures de surface spécifique.

Dans l'hypothèse de particules sphériques, le diamètre peut être calculé à l'aide de la relation (2). La surface spécifique du produit sortant des fours de production COGEMA vaut généralement de 1 à 2 $m^2 g^{-1}$ [Tableau 2] et la masse volumique théorique de l' U_3O_8 est de 8350 $kg m^{-3}$. Ces valeurs conduisent à une taille de particules de l'ordre de 400 nm, ce qui semble cohérent avec les clichés MEB ci-dessus.

$$d = \frac{6}{a_s \cdot \rho_{théo}} \quad (2)$$

7. conclusion

La comparaison des clichés d' UO_2F_2 et d' U_3O_8 montre une évolution morphologique notable des cristallites (en forme et en taille). La réaction de pyrohydrolyse est probablement responsable de cette évolution. Il est possible qu'au cours de la réaction, quelques cristallites d' UO_2F_2 s'assemblent pour former un cristallite d' U_3O_8 plus gros (environ 500 nm), plus dense et présentant par conséquent une surface spécifique nettement plus faible.

Une particule blanche d' UO_2F_2 a été isolée et examinée en particulier : elle présente les mêmes caractéristiques que celles évoquées page 25, à propos de la caractérisation d' UO_2F_2 . Il semblerait donc que la morphologie d' UO_2F_2 , lorsqu'il n'est pas converti, n'évolue pas notablement lors de son transfert à travers le four tournant.

III. OBJECTIFS

Les objectifs industriels à moyen terme sont les suivants :

Pour COGEMA, il s'agit tout d'abord de limiter la corrosion afin d'augmenter la durée de vie du tube tournant, par exemple en optimisant les débits des réactifs, et en particulier leur position d'injection, ou encore en ajustant le profil de température de chauffe. Il s'agit ensuite d'optimiser le fonctionnement du four afin d'obtenir une poudre de bonne qualité pour le stockage, en particulier une poudre finale à faible teneur en UO_2F_2 (inférieure à 3 %), avec des caractéristiques physico-chimiques permettant un compactage maximum. Il s'agit également d'améliorer la maîtrise du titre de l'HF produit, afin d'éviter la sur-qualité coûteuse. Il s'agit enfin d'avoir une connaissance détaillée du procédé.

Les contraintes sont d'une part de conserver la capacité de l'installation en terme de débit d' UF_6 traité, et d'autre part de maintenir le titre de l'HF produit supérieur à 70 %.

Pour FBFC, il s'agit de chercher les limites de fonctionnement des fours en terme de capacité, l'objectif étant de passer de 80 à 150 $\text{kg}_{\text{UF}_6}/\text{h}$. Pour cela, il faut disposer d'un outil, le modèle de simulation des fours, permettant de limiter le nombre d'essais à réaliser : par souci budgétaire d'une part (un essai consommant environ 15 à 20 tonnes d'un produit qui n'appartient pas à FBFC et qui vaut environ 4 000 F le kilogramme), et d'autre part pour ne pas alourdir le planning de production déjà bien chargé. Il s'agit également d'améliorer la connaissance des schémas réactionnels et de la cinétique des réactions en présence d'hydrogène. Enfin, après la vente de la technologie actuelle, il s'agit de reprendre de l'avance sur la concurrence.

La contrainte majeure est bien sûr de continuer de produire une poudre d' UO_2 apte à subir convenablement les traitements ultérieurs que sont la compression, le frittage et la mise en œuvre dans les centrales nucléaires.

IV. DÉMARCHE

La démarche générale de cette étude consiste à étudier expérimentalement les différents aspects du procédé : aspects dynamiques d'une part, avec en particulier l'écoulement de la poudre sous l'action des releveurs, aspects cinétiques également, et notamment la réaction de pyrohydrolyse de UO_2F_2 en présence d' H_2 , aspects thermiques enfin, avec l'étude détaillée des bilans thermiques. Les résultats expérimentaux ainsi obtenus, confortés par une étude plus théorique du procédé, seront utilisés pour établir un modèle représentant de façon globale le fonctionnement des fours de défluoration et de réduction du difluorure d'uranyle. Ce modèle sera en mesure de simuler le procédé, et pourra être utilisé pour tester des améliorations de fonctionnement.

L'articulation des chapitres du présent mémoire découle directement de cette démarche. Le premier chapitre concerne l'étude des aspects hydrodynamiques : mouvement transversal et axial de la poudre, dans les fours tournants munis de releveurs. Le deuxième chapitre présente les aspects cinétiques, avec l'étude expérimentale des réactions $\text{UO}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8$ et $\text{U}_3\text{O}_8 \rightarrow \text{UO}_2$, puis la mise en œuvre d'un modèle cinétique. Le troisième chapitre aborde les aspects thermiques comprenant la mesure des grandeurs caractéristiques et l'écriture des bilans thermiques détaillés. Enfin le quatrième chapitre présente le modèle global des fours, les résultats obtenus lors des simulations et les premières validations.

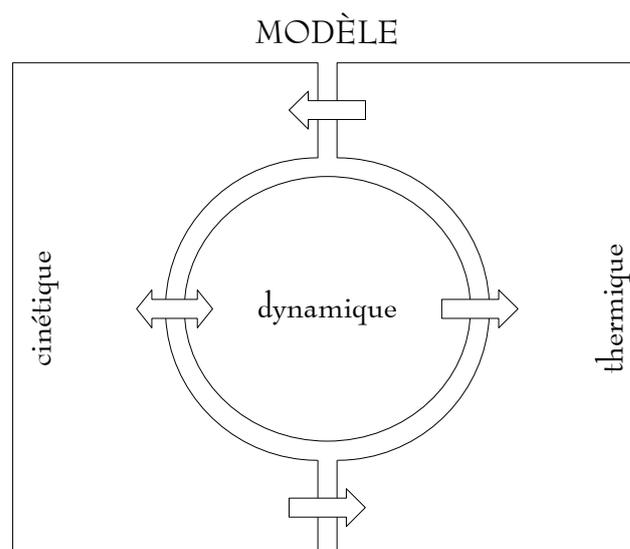


Figure 16 : Interactions entre les trois aspects du modèle.

DOCUMENTS DE RÉFÉRENCES

Encyclopædia Universalis, CD-Rom version 5, articles "NUCLÉAIRE (ÉNERGIE)" et "NUCLÉAIRE (INDUSTRIE)"

sites web de COGEMA, EDF et FRAMATOME

documents confidentiels :

Sandrine Boutin (1997) "Procédés de production de poudre de dioxyde d'uranium", Direction Technique FBFC, note de synthèse DT-SB-97/094

Pierre Ayme (1997) Procédé de défluoration de l' UF_6 , usine W, dossier de formation, COGEMA Pierrelatte

Sandrine Boutin (1997) "Recueil de données : four de l'usine W2 de COGEMA Pierrelatte ; four 7 de l'usine FBFC Romans", Secteur Laboratoire COGEMA, note SQE/LB/1997/0664

Chapitre 1 : étude dynamique

Les phénomènes cinétiques et thermiques mis en jeu dans les fours tournants dépendent dans une large mesure du mouvement de la charge solide. Celui-ci conditionne en effet à la fois les contacts gaz / solide, essentiels du point de vue cinétique, et les échanges solide / paroi, primordiaux du point de vue thermique.

De ce fait, il est nécessaire de mener une étude dynamique détaillée des fours tournants de défluoration et réduction du difluorure d'uranyle, d'autant que ces fours sont munis de releveurs au sujet desquels peu d'études sont rapportées dans la littérature.

I.	mouvement transversal de la charge solide	39
	1/ bibliographie	39
	2/ loi de déchargement des releveurs	43
	3/ chute de la poudre à travers le flux gazeux	66
	4/ répartition moyenne de la poudre	73
II.	mouvement axial de la charge solide	79
	1/ bibliographie	79
	2/ Distribution des Temps de Séjour	82
	3/ profil de chargement et chargement total	94

I. MOUVEMENT TRANSVERSAL de la charge solide

L'étude précise du mouvement transversal de la poudre dans les fours industriels vise essentiellement à obtenir une méthode de calcul de la répartition moyenne de cette poudre dans une section droite de four. Il s'agit d'être capable, pour un taux de remplissage et une vitesse de rotation donnés, de déterminer la fraction moyenne de poudre η_G se trouvant dans la phase gazeuse, la fraction moyenne de poudre η_R relevée par l'ensemble des releveurs, et enfin la fraction moyenne de poudre η_F restant dans le fond du four, comme illustré sur la Figure I- 1.

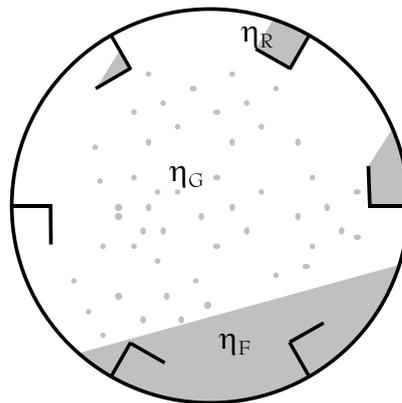


Figure I- 1 : Répartition de la poudre dans une section droite de four.

Cette répartition permettra d'accéder aux surfaces de contact gaz / solide et aux profondeurs de lits de poudre, autant d'informations nécessaires aux calculs cinétiques. Elle permettra également de déterminer toutes les surfaces d'échange, indispensables à l'établissement des bilans thermiques.

1/ bibliographie

1- cas des fours dépourvus d'équipements internes

Des études détaillées du mouvement transversal de la charge solide dans des fours sans équipements internes ont été menées par Cross (1979), Henein (1983), Chatterjee (1983), Woodle (1993), Blumberg (1995, I) et Boateng (1997). Henein décrit six types de

mouvements en fonction des valeurs de la vitesse de rotation et du diamètre du four, du taux de remplissage, des frottements lit / paroi, et des caractéristiques des particules :

- En **régime de glissement** [Figure I- 2, a], le lit se comporte comme un solide indéformable au sein duquel les particules ne bougent pas les unes par rapport aux autres : le lit glisse contre la paroi avec une vitesse de rotation différente de celle du tube tournant.
- En **régime d'avalanches** [Figure I- 2, b], une partie du solide ■ se détache périodiquement du lit et tombe en bas du talus ■. Ce détachement se produit chaque fois que l'inclinaison du lit dépasse l'angle de talus du solide. Le reste du solide □ continue de se comporter comme un solide indéformable.
- En **régime de roulement** [Figure I- 2, c], les avalanches périodiques font place à un mouvement continu de particules en surface du lit ■ (ruissellement), constamment alimenté par du solide venant du sein du lit □, qui tourne à la même vitesse que le tube. La surface du lit est plane et garde une inclinaison constante par rapport à l'horizontale (correspondant à l'angle dynamique de repos). C'est le type de mouvement transversal le plus souvent rencontré dans les fours tournants sans équipements internes, car il est le plus favorable aux échanges de matière et de chaleur.
- En **régime de cascade** [Figure I- 2, d], le solide se trouvant à l'apex du lit a tendance à s'élever au-dessus de celui-ci, la surface n'étant ainsi plus plane.
- En **régime de cataracte** [Figure I- 2, e], le solide fini par se détacher et dévale la pente.
- Lorsque les forces centrifuges compensent le poids, le solide se répartit sur tout le tube, c'est le **régime de centrifugation** [Figure I- 2, f].

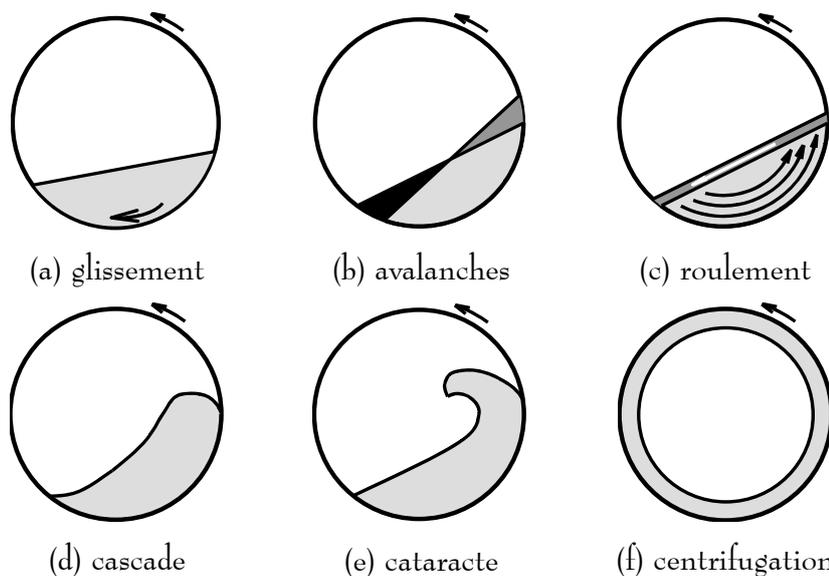


Figure I- 2 : Régimes d'écoulement transversal en l'absence de releveur.

à propos du mélange

Le mélange d'une charge initialement totalement hétérogène a été étudié en détail dans les fours tournants par Carley-Macarly (1962), Cahn (1967), Hogg (1972) et Woodle (1993). Le résultat essentiel et unanime est que, dans une section droite de four tournant, un mélange homogène est atteint en seulement quelques révolutions. Ces auteurs notent également que lorsque le taux de remplissage dépasse 50 %, il persiste un "cœur inerte" non mélangé autour de l'axe du four.

à propos de la ségrégation

Alonso (1991) rappelle que la ségrégation recouvre deux phénomènes : la percolation (petites particules tombant entre les grosses) et la cohésion (petites particules s'agglutinant les unes aux autres, et sur les grosses).

Alonso, Chatterjee (1983), Henein (1985), Nityanand (1986), Pollard (1989) et Boateng (1996) étudient expérimentalement la ségrégation en four tournant. Selon leurs observations, lorsque deux solides présentent des tailles de particules, des masses volumiques et des angles de repos différents, une ségrégation a lieu dans le sens transversal, mais la ségrégation longitudinale est négligeable. Dans le cas d'un solide unique, la présence de fines n'a pas d'influence mesurable sur les angles caractéristiques, ni sur la fréquence des avalanches ou encore l'épaisseur de la couche active du lit. Lorsque la ségrégation existe, un état stationnaire est obtenu au bout de quelques rotations : les fines s'accumulent au cœur du lit.

2- cas des fours tournants munis de releveurs

Peu d'études concernent le mouvement transversal d'une charge solide dans un four tournant muni de releveurs. Généralement, les auteurs déterminent tout d'abord théoriquement et vérifient ensuite expérimentalement une loi de déchargement des releveurs*. A partir de cette loi, ils calculent d'une part la surface de contact gaz / solide et d'autre part le temps de séjour moyen dans le four tournant.

Kelly (1968) vérifie expérimentalement la loi de Schofield et Glikin (I- 1) donnant l'angle instantané de repos (ou angle d'avalanche) δ dans un releveur en fonction du coefficient de frottement cinétique v , du rapport κ des forces centrifuges et gravitationnelles, et de la position angulaire γ du releveur. Pour de faibles vitesses de rotation (c'est-à-dire inférieures à

* La loi de déchargement est la relation entre le chargement d'un releveur, c'est-à-dire la fraction de volume de poudre contenue dans ce releveur, et sa position angulaire par rapport à l'horizontale dans une section droite de four.

15 tr/min), cette loi implique que l'angle δ soit constant quelle que soit la position γ . Si la valeur du coefficient de frottement cinétique peut être déterminée expérimentalement pour la poudre étudiée, cette loi permet de calculer théoriquement le chargement de n'importe quel releveur en fonction de sa position. Inversement, Kelly (1992) donne une méthode graphique pour déterminer la forme du releveur permettant d'obtenir une courbe de déchargement donnée. Il remarque que cette forme est indépendante du coefficient de frottement cinétique, mais dépend de la vitesse de rotation. Enfin, la loi de Schofield et Glikin permet à Kelly (1977) d'établir un modèle pour le calcul du temps de séjour moyen dans un four tournant muni de releveurs. Le mouvement d'une particule est décomposé en 4 étapes : sa chute à travers le gaz, son rebond sur la paroi ou sur un releveur ou encore sur le lit de poudre, son mouvement au sein du lit, et enfin son ascension dans les releveurs. Lorsque le taux de remplissage est élevé, il tient compte de la probabilité qu'une particule ne soit pas relevée par une barre. Ce modèle représente bien les expériences pour une vitesse de gaz et un taux de remplissage peu élevés, mais il est très complexe et semble difficile à mettre en œuvre, car plusieurs paramètres sont difficilement mesurables.

$$\delta = \tan^{-1} \left(\frac{v + \kappa \cdot (\cos \gamma - v \cdot \sin \gamma)}{1 - \kappa \cdot (v \cdot \cos \gamma + \sin \gamma)} \right) \quad \text{où } \kappa = \frac{R \cdot \omega^2}{g} \quad (\text{I- 1})$$

Dans le même ordre d'idée, Duske (19??) propose un modèle décrivant géométriquement le mouvement d'une particule quittant un releveur, traversant le gaz et remontant au sein du lit. Chacune de ces trois étapes est décrite séparément et permet de définir la position initiale pour l'étape suivante. La description de la première étape fait intervenir un coefficient de frottement de la particule sur le releveur (ou sur un lit) difficile à estimer, ce qui rend le modèle peu utilisable en l'état. La deuxième étape est décrite à l'aide des lois classiques régissant la chute, libre ou non, d'une sphère à travers un gaz. Enfin la troisième étape correspond à l'entraînement de la particule à la vitesse de rotation du cylindre.

Blumberg (1995, II) suppose, en s'appuyant sur un bilan de forces, que la surface de poudre dans un releveur forme constamment l'angle dynamique θ_{dyn} de repos avec l'horizontale, c'est-à-dire $\delta = \theta_{\text{dyn}}$, en comparaison avec les travaux de Kelly. Ainsi, pour un releveur du même type que ceux utilisés dans les fours COGEMA et FBFC, le taux de remplissage du releveur est nul lorsque la position angulaire du releveur est $\gamma = \theta_{\text{dyn}} + \pi/2$; et il est unitaire lorsque $\gamma = \theta_{\text{dyn}}$. Blumberg vérifie expérimentalement sur des particules sphériques de silicate d'aluminium, que la loi de déchargement est bien linéaire. Ainsi, connaissant les deux positions particulières citées ci-dessus, la loi de déchargement est entièrement déterminée. Blumberg suppose par ailleurs que les particules chutent librement et verticalement dès qu'elles quittent un releveur. Connaissant la hauteur de chute, il en déduit ainsi le temps de chute qui est aussi que le temps de contact gaz / solide.

Miller (1942) et Prutton (1942) ont étudié les transferts thermiques dans des sécheurs munis de releveurs. Ils notent que la forme des releveurs a un effet sur la distribution de la poudre et donc sur le contact gaz / solide, et que la taille des releveurs a un effet sur la quantité de poudre relevée.

à propos du mélange

Wes (1976) a étudié l'influence des releveurs sur le mélange de la charge solide. Toutes choses égales par ailleurs, le mélange dans un four tournant muni de releveurs est réputé meilleur que dans un four sans releveurs. Le mélange est amélioré lorsque le nombre de releveurs augmente jusqu'à un nombre optimal, qui correspond généralement à une configuration dans laquelle deux releveurs sont en permanence dans le lit de poudre au fond du four, ce qui implique que ce nombre optimal de releveurs dépend du taux de remplissage. Au-delà, le mélange n'est plus favorisé par une augmentation du nombre de releveurs. Par ailleurs, le mélange est amélioré pour une vitesse de rotation élevée, pour des releveurs de grande dimension dans la direction orthogonale à la paroi, et pour un faible taux de remplissage.

2/ loi de déchargement des releveurs

Cette étude bibliographique permet d'identifier la première information qu'il est nécessaire d'obtenir pour être capable de déterminer la répartition moyenne de la poudre dans une section droite de four : il s'agit de la loi de déchargement des releveurs. Avec le développement des techniques d'analyse d'image, il paraît tout à fait envisageable de mesurer cette loi avec une bonne précision. Parallèlement, et en s'appuyant sur les travaux cités précédemment, il semble possible de prévoir théoriquement cette loi à l'aide de considérations géométriques.

1- écoulement à température ambiante

1. méthode expérimentale

L'écoulement transversal des poudres d' UO_2F_2 , d' U_3O_8 type COGEMA, d' U_3O_8 type FBFC et d' UO_2 a été étudié à température ambiante dans deux maquettes. Les propriétés des différentes poudres utilisées sont données dans le Tableau I- 1. La première maquette représente une tranche d'un four COGEMA. La seconde représente une tranche d'un four

FBFC. Chacune d'elle a le même diamètre, possède les mêmes équipements internes que le four industriel correspondant et est munie d'une face en verre permettant l'observation. Ces maquettes s'adaptent sur un châssis équipé d'un moteur avec variateur de vitesse et sont installées sous un sas fermé et ventilé [Figure I- 3]. Les remplissages et les vidanges sont effectués en manipulation étanche. Le mouvement des poudres est filmé à l'aide d'un caméscope numérique à travers la face en verre.

	UO ₂ F ₂	U ₃ O ₈ COGEMA	U ₃ O ₈ FBFC	UO ₂
masse volumique apparente [kg m ⁻³]	380	1140	590	800
masse volumique d'un lit [kg m ⁻³]	440	1620	680	1280
masse volumique tassée [kg m ⁻³]	470	2000	960	1630
granulométrie [μm]	20 à 500	10 à 50	0,2 à 5	0,4 à 6

Tableau I- 1 : Propriétés des poudres. (à température ambiante)

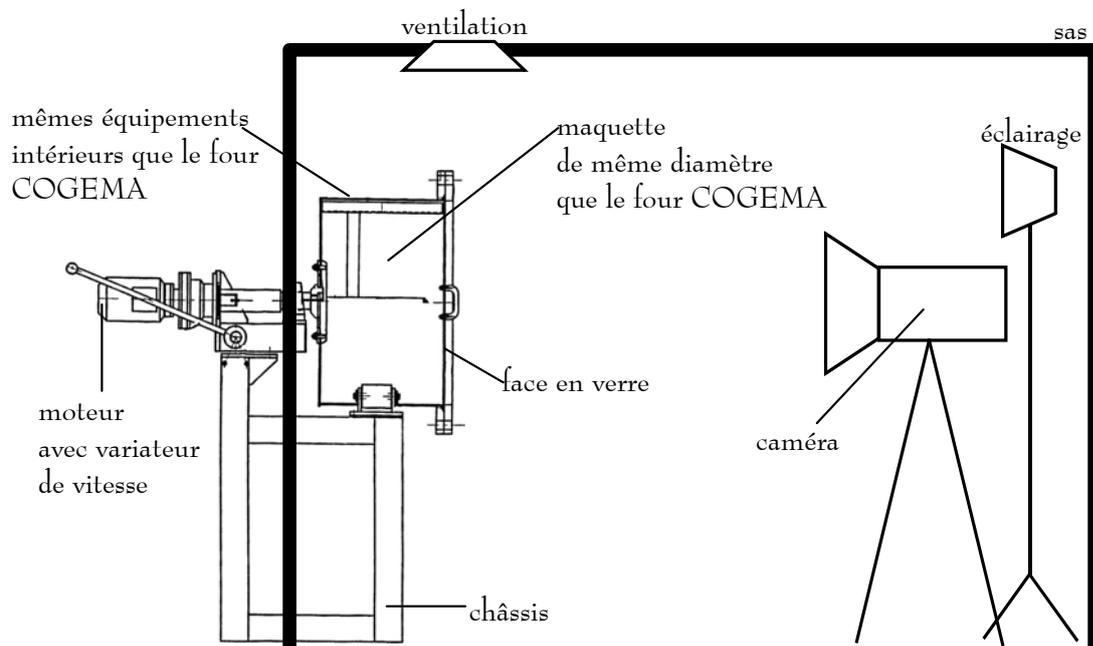


Figure I- 3 : Schéma de l'installation (par exemple avec la maquette COGEMA).

Les domaines de variations des paramètres ont été choisis en fonction des conditions de fonctionnement des fours industriels. L'écoulement transversal des poudres d'UO₂F₂ et d'U₃O₈ type COGEMA a été étudié à l'aide de 10 essais dans la maquette COGEMA en faisant varier le taux de remplissage entre 4 et 24 % et la vitesse de rotation entre 2 et 5 tr/min. L'écoulement transversal des poudres d'UO₂F₂, d'U₃O₈ type FBFC et d'UO₂ a été étudié à l'aide de 12 essais dans la maquette FBFC en faisant varier le taux de remplissage entre 4 et 11 % et la vitesse de rotation entre 5 et 7 tr/min. Les relevés utilisés sont ceux des

fours industriels [Figure 4, page 14] ; la maquette COGEMA en comporte 6, et la maquette FBFC en comporte 4.

2. dépouillement des mesures

Les films tournés lors de ces essais permettent de mesurer d'une part le volume de poudre contenu dans un releveur en fonction de sa position angulaire, c'est la loi de déchargement, et d'autre part les bornes de cette loi que sont les angles de détachement γ_D , de début γ_I et de fin γ_F de déchargement [Figure I- 4]. γ_D est la position du releveur au moment du détachement, c'est-à-dire lorsque la poudre contenue dans un releveur n'est plus adjacente à la poudre restant au fond de la maquette. γ_I est la position du releveur en début de déchargement, c'est-à-dire lorsque la première particule de poudre quittant le releveur traverse effectivement le gaz. Et enfin γ_F est la position du releveur en fin de déchargement, c'est-à-dire lorsque la dernière particule de poudre quitte le releveur. En d'autres termes,

pour $\gamma < \gamma_D$	le releveur se trouve dans la poudre au fond de la maquette
pour $\gamma = \gamma_D$	le releveur se détache de la poudre se trouvant au fond de la maquette
pour $\gamma_D < \gamma < \gamma_I$	les particules quittant le releveur ne traversent pas le gaz, mais glissent simplement en surface de la poudre
pour $\gamma = \gamma_I$	la première particule de poudre traverse le gaz
pour $\gamma_I < \gamma < \gamma_F$	le releveur se décharge progressivement dans le gaz
pour $\gamma = \gamma_F$	la dernière particule de poudre quitte le releveur
pour $\gamma > \gamma_F$	le releveur est vide

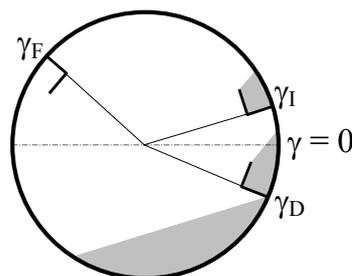


Figure I- 4 : Angles caractéristiques pour la loi de déchargement.

Pour chaque essai, correspondant à environ 2 minutes de tournage en plan fixe, quatre séries d'images sont extraites du film. La première comporte une image par seconde. Sur ces images, la quantité de poudre contenue dans chaque releveur est mesurée en fonction de la position de celui-ci. La deuxième série comporte les images sélectionnées parce qu'elles correspondent au détachement, elles permettent de mesurer l'angle γ_D . La troisième série comporte les images sélectionnées parce qu'elles correspondent au début de déchargement, elles permettent de mesurer l'angle γ_I . La quatrième série comporte les images sélectionnées parce qu'elles correspondent à la fin de déchargement, elles permettent de mesurer l'angle γ_F .

La première série d'images est analysée de manière semi-automatique à l'aide du logiciel Aphélon et d'un algorithme de traitement et mesure spécialement développé, en étroite collaboration avec Alain HAZOTTE, chargé de recherche au LSG2M. La position d'un releveur est repérée par rapport à l'horizontale, matérialisée sur l'image par un scotch. La quantité de poudre contenue dans un releveur est obtenue en mesurant l'aire délimitée par la poudre contre la face en verre. Pendant ces essais, la quantité de poudre contenue dans un releveur, à une position angulaire donnée, est en effet la même sur toute la profondeur de la maquette. De plus, aucun effet de la face en verre sur la quantité de poudre relevée n'est observé. La fraction $\xi(\gamma_k^i)$ de poudre relevée par le releveur numéro k se trouvant à la position numéro i (correspondant à un angle γ_k^i) est obtenue en divisant l'aire délimitée par la poudre contre la face en verre, par la section droite de la maquette. L'analyse réalisée sur cette série d'images est détaillée dans l'organigramme de la Figure I- 5.

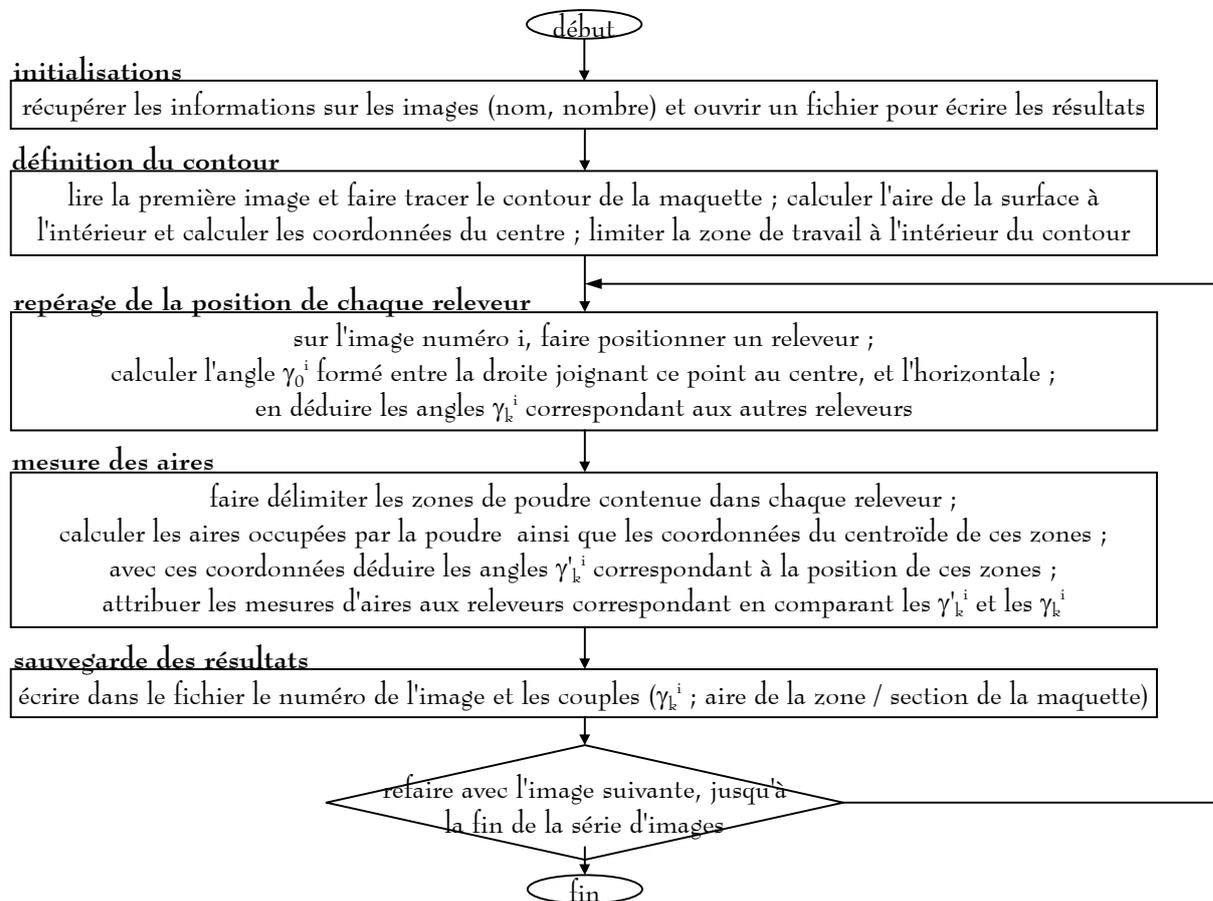


Figure I- 5 : Organigramme de la démarche d'analyse d'image réalisée avec le logiciel Aphélon.

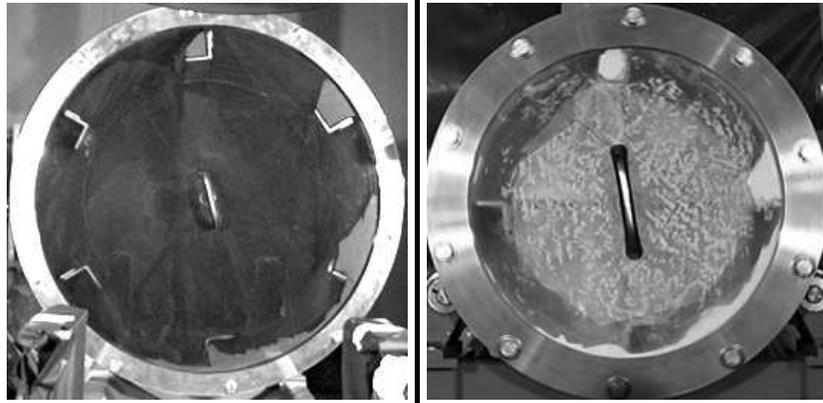
Les deuxième, troisième et quatrième séries d'images sont analysées à l'aide du logiciel Vision Explorer MA. Les angles de détachement γ_D , de début de déchargement γ_I et de fin de déchargement γ_F , sont repérés par rapport à l'horizontale pour chaque image.

3. résultats

Les releveurs entraînent de grandes quantités de poudre et se déchargent très progressivement, ce qui permet un contact très efficace entre la poudre et la phase gazeuse. Des images type sont présentées Figure I- 6. La poudre d' UO_2F_2 tombe des releveurs en continu et sous forme d'une pluie fine. Les poudres d' U_3O_8 et d' UO_2 tombent des releveurs irrégulièrement et par mottes. Contrairement aux autres poudres, l' UO_2F_2 colle énormément aux parois des maquettes, formant une croûte de 2 à 3 millimètres d'épaisseur. Le coefficient de frottement poudre / poudre est donc moins élevé dans le cas de UO_2F_2 que dans le cas d' U_3O_8 et d' UO_2 . A l'inverse, le coefficient de frottement poudre / paroi est moins élevé dans le cas d' U_3O_8 et d' UO_2 que dans le cas d' UO_2F_2 .

Aucun phénomène de ségrégation n'a été observé lors des essais.

image utilisée pour l'analyse



chargements typiques

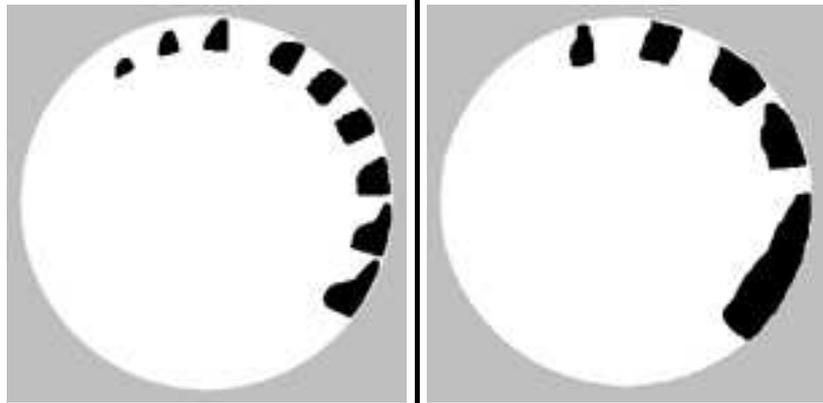


Figure I- 6 : Illustrations du chargement des releveurs à température ambiante.

Pour toutes les poudres étudiées, la fraction de poudre contenue dans un releveur décroît linéairement en fonction de l'angle caractérisant sa position [Figure I- 7]. La loi de déchargement, donnant la fraction de poudre ξ présente dans un releveur en fonction de sa position angulaire γ , est donnée par l'équation (I- 2).

$$\xi = 0,00012 \cdot (\gamma_F - \gamma) \quad (\text{I- 2})$$

Cette relation est spécifique pour les géométries des fours et les propriétés des poudres étudiées. Elle a été déterminée à température ambiante et en l'absence de gaz circulant axialement.

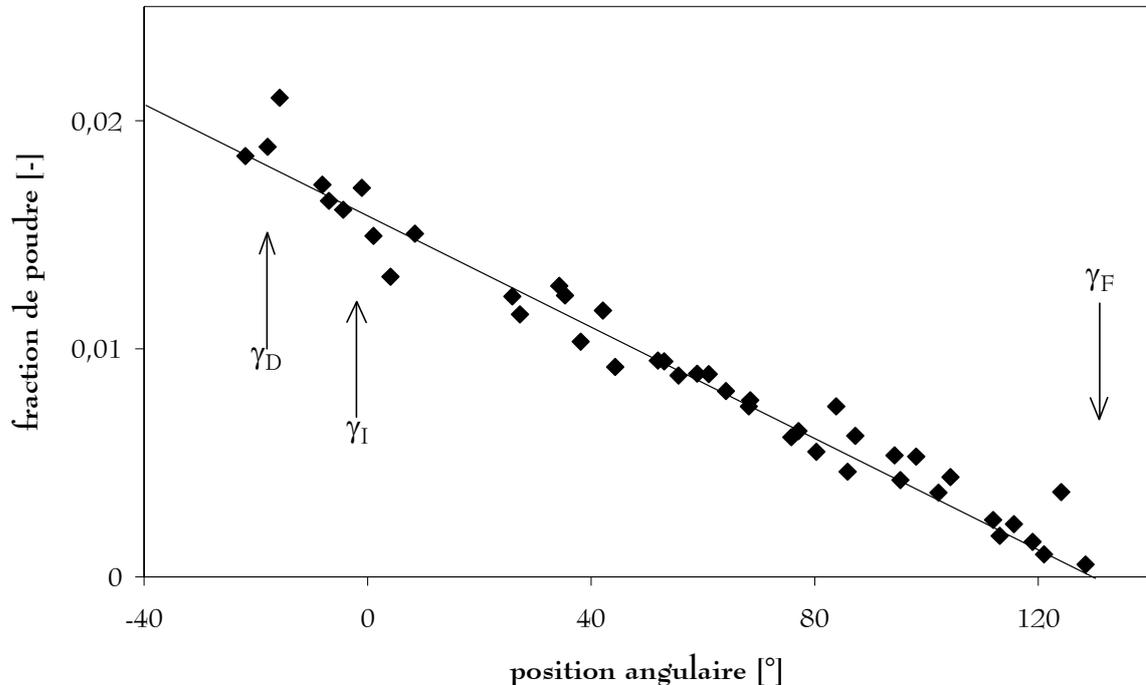


Figure I- 7 : Déchargement des relevés à température ambiante.

Cette loi est valable entre γ_D et γ_F en ce qui concerne la poudre relevée à chaque instant, ou entre γ_I et γ_F en ce qui concerne la poudre chutant à travers le gaz à chaque instant. Aucune influence notable de la vitesse de rotation, du type de poudre, ni même du four n'est observée, tant sur les pentes des lois de déchargement que sur les angles de détachement, de début et de fin de déchargement. Curieusement, l'angle de détachement n'est pas non plus affecté par le taux de remplissage entre 4 et 25 %, car dans ces conditions, la poudre dans le fond du four ne se répartit pas en segment de cercle mais en haricot, comme illustré sur la Figure I- 8. Ainsi au faibles taux de remplissage, l'angle de détachement a une valeur constante différente de la valeur théorique $\gamma_D^{\text{théo}} = \frac{\pi}{2} - \theta - \frac{\Gamma}{2}$ [Figure I- 8].

Les angles caractéristiques γ_D , γ_I et γ_F ont pour valeurs moyennes : $\gamma_D = -18^\circ$, $\gamma_I = -2^\circ$ et $\gamma_F = 131^\circ$ et varient relativement peu* avec les paramètres opératoires dans les domaines explorés.

* Les écart-types sont respectivement de 7° , 6° et 3° pour γ_D , γ_I et γ_F .

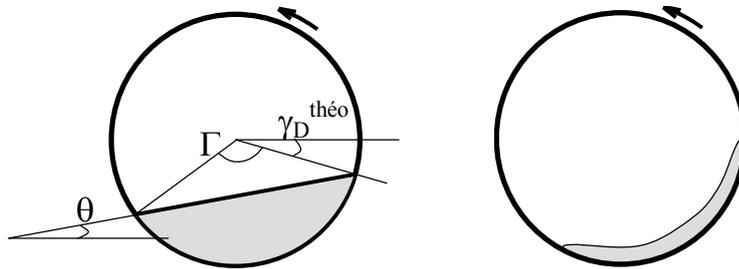


Figure I- 8 : Segment de cercle (à gauche) et haricot (à droite).

Pour un déchargement au cours d'une seule révolution, l'écoulement des poudres d' U_3O_8 et d' UO_2 à température ambiante a un aspect saccadé, comme le montre la Figure I- 9 conformément aux observations qualitatives indiquant que ces poudres tombent des releveurs irrégulièrement et par mottes. Ce comportement est dû au caractère cohésif des poudres.

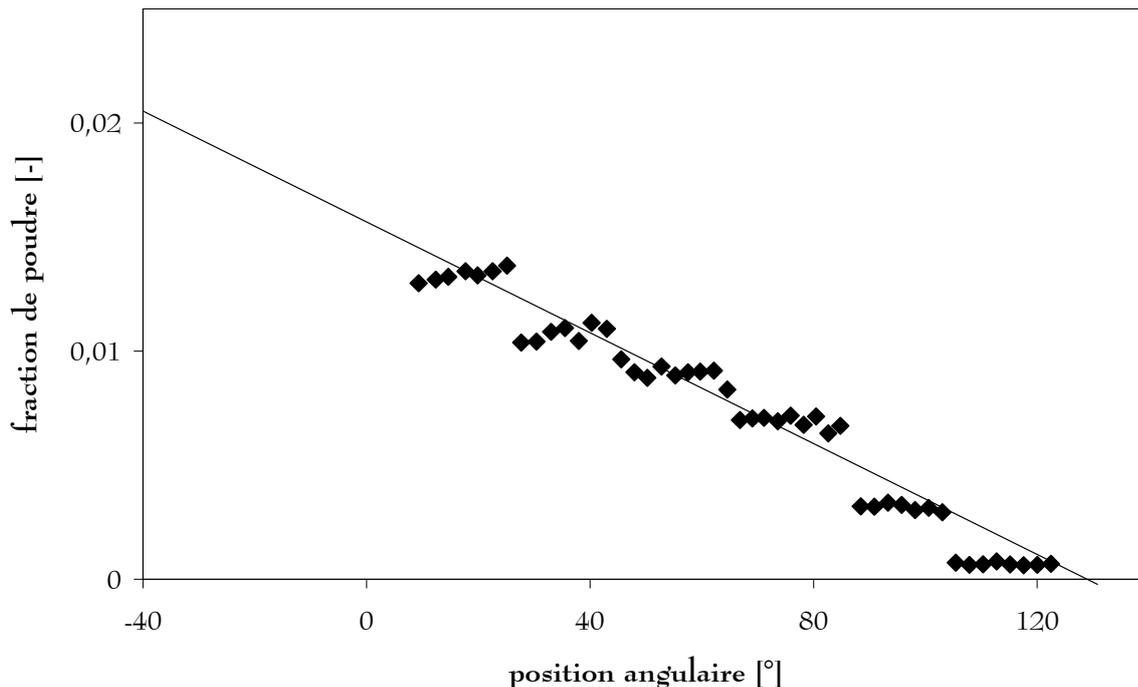


Figure I- 9 : Déchargement des releveurs à température ambiante, au cours d'une seule révolution.

Pour des taux de remplissage très faibles, les releveurs ne peuvent se remplir complètement, et aux petits angles, la fraction de poudre dans un releveur est plus faible que lorsque le taux de remplissage est suffisant [Figure I- 10]. Pour des taux de remplissage élevés, le releveur se remplit davantage aux petits angles, que lorsque le taux de remplissage est moyen [Figure I- 11]. Pour des taux de remplissage très faibles ou élevés, la forme de la courbe de déchargement est donc modifiée aux petits angles (jusqu'à 5° environ). Les angles de détachement et de début

de déchargement sont également modifiés, alors que l'angle de fin de déchargement reste inchangé.

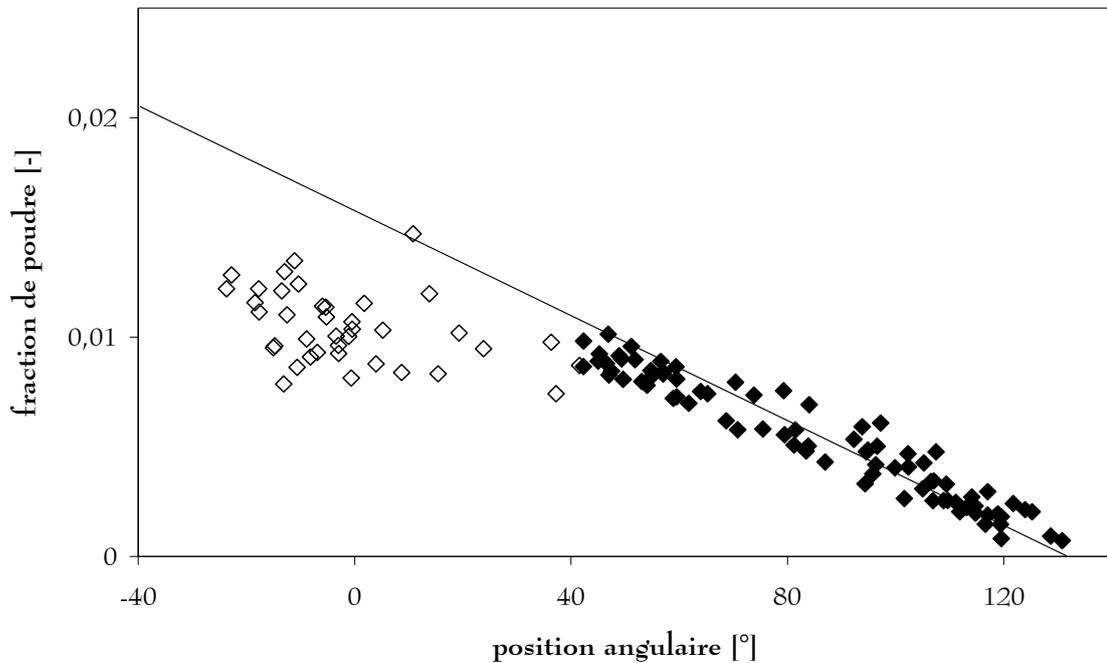


Figure I- 10 : Déchargement des relevés à température ambiante, pour un faible taux de remplissage.

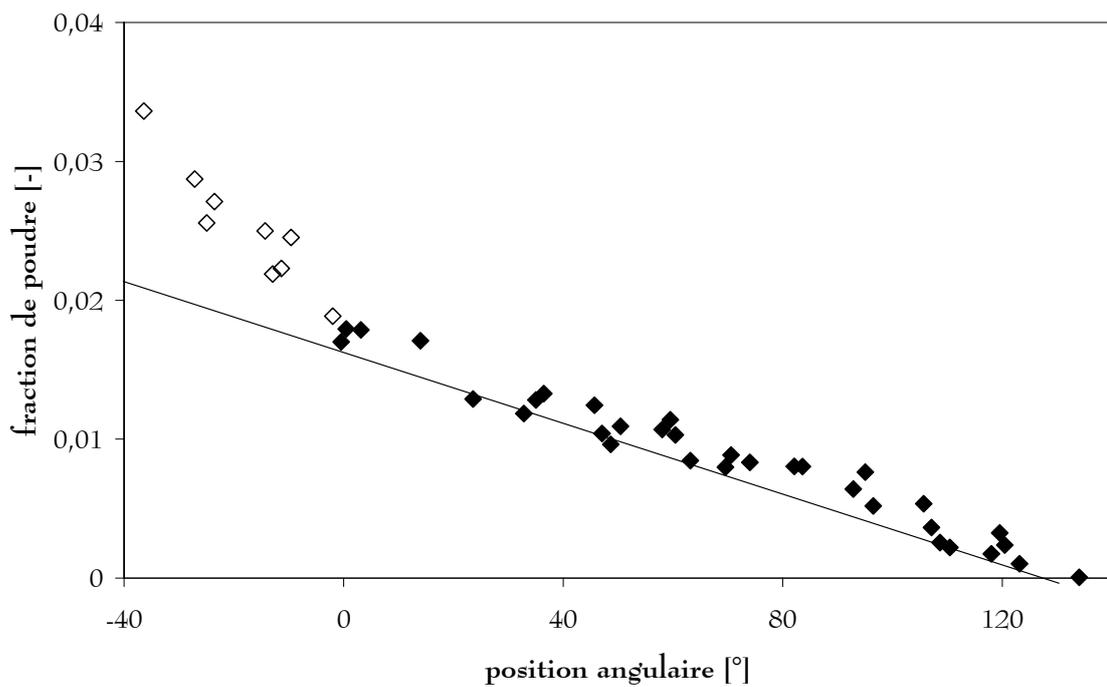


Figure I- 11 : Déchargement des relevés à température ambiante, pour un taux de remplissage élevé.

4. mesures complémentaires

angles statiques et dynamiques de repos

Les angles statiques de repos des quatre poudres ont été mesurés avec la méthode du cône d'éboulement, c'est-à-dire après écoulement de la poudre à travers un entonnoir [Figure I- 12]. Les angles dynamiques de repos des quatre poudres ont été mesurés avec la méthode du cylindre tournant, c'est à dire dans la maquette COGEMA et la maquette FBFC dépourvues de tout équipement interne [Figure I- 12], à l'aide de 16 essais, en faisant varier le taux de remplissage entre 7,5 et 16 % et la vitesse de rotation entre 2 et 10 tr/min. Pour chaque essai, pendant environ 2 minutes de tournage en plan fixe, une série d'images comportant une image toutes les 5 secondes est extraite du film. Les angles dynamiques de repos sont mesurés sur ces images à l'aide du logiciel Vision Explorer MA.

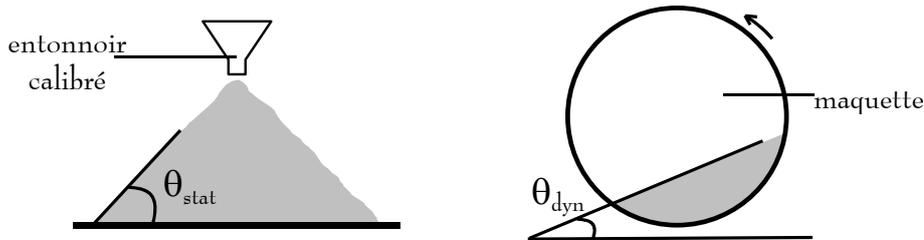


Figure I- 12 : Méthodes de mesure des angles de repos.

Les valeurs des angles statiques de repos des quatre poudres sont données dans le Tableau I- 2. La surface du lit lors des mesures d'angles dynamiques de repos n'est pas toujours parfaitement plane. Néanmoins, les valeurs des angles dynamiques de repos des quatre poudres ont pu être déterminées, à plus ou moins deux degrés près [Tableau I- 2].

	UO ₂ F ₂	U ₃ O ₈ ¹	U ₃ O ₈ ²	UO ₂
angle de repos statique [°]	43	50	51	45
angle de repos dynamique [°]	42	33	39	33

Tableau I- 2 : Angles de repos.

¹ U₃O₈ type COGEMA ; ² U₃O₈ type FBFC

Les valeurs obtenues sont élevées (l'ordre de grandeur des angles de repos dynamique est classiquement de 30°), ce qui est probablement lié au caractère cohésif des poudres étudiées. Pour les poudres d'oxydes d'uranium, l'écart entre les angles statique et dynamique de repos correspond bien à ce qui est généralement observé (Kohav, 1995) : l'angle statique est supérieur d'environ 10° à l'angle dynamique. En revanche, l'angle statique de repos de l'UO₂F₂ est sensiblement égal à l'angle dynamique.

↳ angle d'avalanche

L'angle d'avalanche δ [Figure I- 13] a été mesuré pour chaque poudre dans la maquette COGEMA et la maquette FBFC, pour différents taux de remplissage et différentes vitesses de rotation. Les films précédents sont réutilisés : la première série d'images est de nouveau analysée à l'aide du logiciel Vision Explorer MA, afin de mesurer l'angle d'avalanche pour diverses positions du releveur.

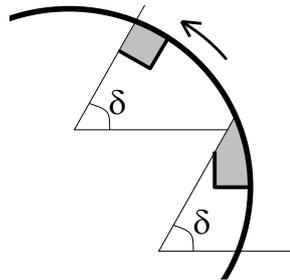


Figure I- 13 : Définition de l'angle d'avalanche.

Dans le cas des poudres cohésives étudiées, la surface de la poudre dans un releveur n'est pas plane [Figure I- 6]. L'angle d'avalanche δ , défini entre le plan médian de cette surface non plane et l'horizontale, montre une très forte dispersion [Figure I- 14], et il est rarement proche de l'angle dynamique de repos [Tableau I- 2]. La valeur moyenne de l'angle d'avalanche est de 68° , et ne semble pas affectée par le type de poudre considérée. 92 % des valeurs mesurées de δ sont entre 40 et 90° , mais seulement 30 % sont entre 63 et 73° .

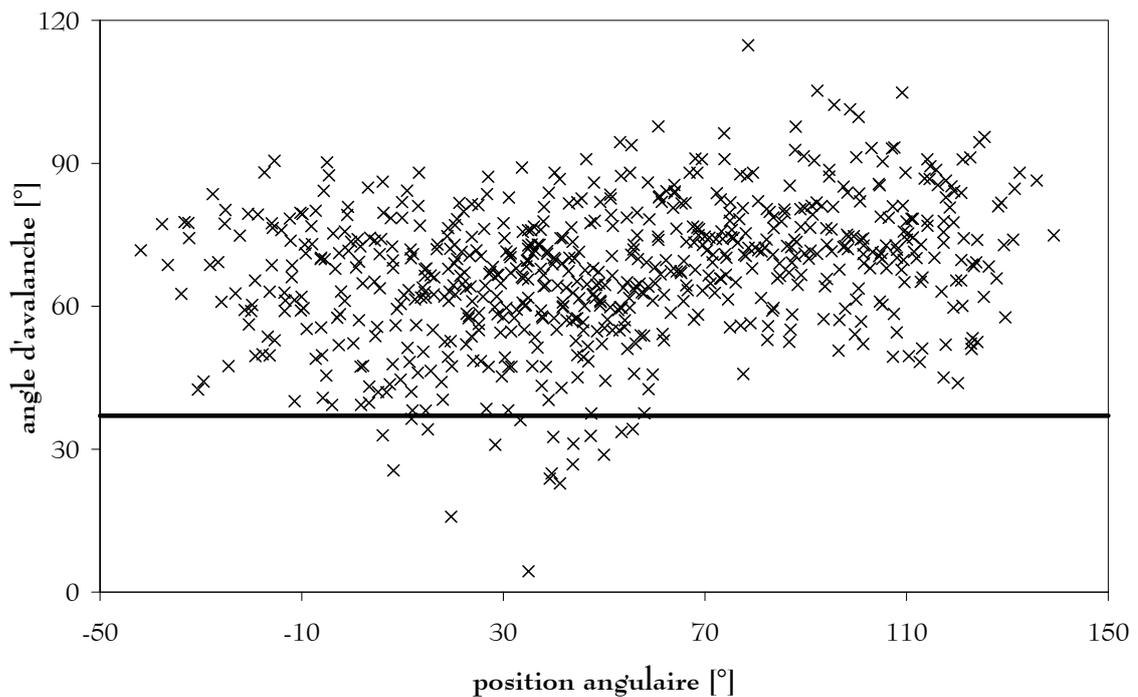


Figure I- 14 : Valeurs mesurées de l'angle d'avalanche.

(le trait horizontal correspond à la moyenne des valeurs d'angle dynamique de repos)

2- influence des états de surface

L'étude de l'influence des états de surface concerne principalement les fours COGEMA, dans lequel la température des parois et la teneur en HF dans la phase gazeuse sont supérieures à celles atteintes dans les fours FBFC, ce qui conduit à une corrosion parfois importante des parois mais aussi des releveurs. Afin de caractériser l'écoulement de la poudre sur des surfaces corrodées, quatre échantillons de releveurs ont été prélevés sur une crinoline ayant séjourné un an dans un four COGEMA.

1. caractérisation des états de surface

Les échantillons sont caractérisés par observation et par mesures de rugosité [Tableau I- 3]. Un palpeur est appliqué sur la surface à étudier et est déplacé sur une longueur de quelques centimètres. L'appareil (rugosimètre Perthometer) enregistre les cotes de l'extrémité du palpeur tous les 0,5 mm, par exemple. Le critère R_t donne la différence entre la cote maximale et la cote minimale ; le critère R_a donne la moyenne arithmétique des écarts au profil moyen. Lorsque la rugosité est trop importante, le rugosimètre n'est pas bien adapté : il faut utiliser un comparateur. Celui-ci donne les valeurs des profondeurs des cratères de corrosion qui peuvent être comparées au critère R_t . Les photographies rapprochées des zones corrodées donnent une bonne idée des états de corrosion et surtout des types de corrosion.

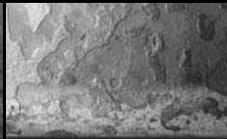
	échantillon n°1	échantillon n°2	échantillon n°3	échantillon n°4
position*	500	1500	3000	4300
métal	Inconel 625	Inconel 625	Hasteloy S	Hasteloy S
rugosité	$R_t \approx 5 \mu\text{m}$ et $R_a \approx 1 \mu\text{m}$	environ $20 \mu\text{m}$ au comparateur	environ $150 \mu\text{m}$ au comparateur	environ 150 à $200 \mu\text{m}$ au comparateur
photographie rapprochée				
observation	très peu de corrosion	corrosion régulière, peu profonde (aspect papier de verre)	corrosion très irrégulière, par plaques	corrosion très irrégulière, par plaques

Tableau I- 3 : Caractérisation de 4 échantillons corrodés.

NB : L'Inconel et l'Hasteloy non corrodés présentent une rugosité telle que $R_t \approx 2,5$ à $3 \mu\text{m}$.

* Position du prélèvement par rapport à l'extrémité de la crinoline à partir de la boîte d'entrée, en mm.

Enfin des mesures d'angles d'éboulement complètent cette caractérisation : 20 grammes de poudre sont placés sur une extrémité de releveur corrodé, qui est ensuite progressivement incliné. L'angle d'éboulement est atteint lorsque la poudre se décroche et dévale la pente [Figure I- 17]. Les résultats de ces mesures sont présentés dans le Tableau I- 4. L'influence de la corrosion sur l'angle d'éboulement est maximum dans le cas d'une corrosion régulière et peu profonde.

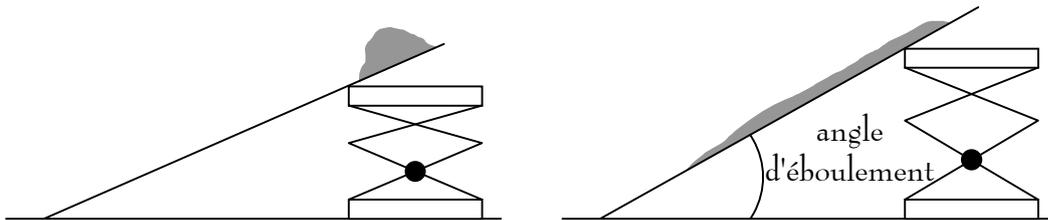


Figure I- 17 : Mesure des angles d'éboulement.

	échantillon n°1	échantillon n°2	échantillon n°3	échantillon n°4	Inconel non corrodé	Hasteloy non corrodé
UO ₂ F ₂	39 à 44	42 à 53	41 à 49	41 à 51	39 à 44	40 à 46
U ₃ O ₈	41	53	44	49	37	39
U ₃ O ₈ FBFC	42	53	49	51	39	41
UO ₂	44	55	44	49	39	41

Tableau I- 4 : Angles d'éboulement. (en degrés)

2. mesures en maquette

Les quatre échantillons précédents ont été fixés dans la maquette COGEMA afin de déterminer la loi de déchargement en fonction de l'état de surface, comme illustré sur la Figure I- 18. Ces mesures sont peu précises car les relevés corrodés ont été placés trop éloignés de la face en verre, de sorte qu'une quantité indéfinie et variable de poudre stagne entre la vitre et le relevé, rendant imprécise la mesure de l'aire délimitée par la poudre contre la face en verre. De plus, les relevés corrodés n'ont pas exactement la même forme ni les mêmes dimensions que dans la maquette initiale, toutefois l'erreur engendrée reste faible.



Figure I- 18 : Maquette COGEMA munie de quatre relevés corrodés ($Z = 6 \%$).

↳ résultats

Les mesures obtenues sont données sur la Figure I- 19. L'écart par rapport au cas des relevés non corrodés est faible, surtout compte tenu des sources d'incertitudes citées plus haut. Cet écart n'est observé qu'au niveau de l'angle de fin de déchargement. Encore n'est il réellement sensible que dans le cas d'une corrosion régulière et peu profonde, et très peu dans le cas d'une corrosion par plaques. Il semble logique que l'état de surface du relevé n'ait d'effet que sur l'angle de fin de déchargement, puisqu'il est censé affecter uniquement le coefficient de frottement solide / paroi, le coefficient de frottement solide / solide restant a priori inchangé. La loi de déchargement n'est pas modifiée, seul un retard à la fin de déchargement peut être observé, et uniquement pour certains types de corrosion. Par la suite, l'effet de la corrosion sur les écoulements de solide sera par conséquent négligé.

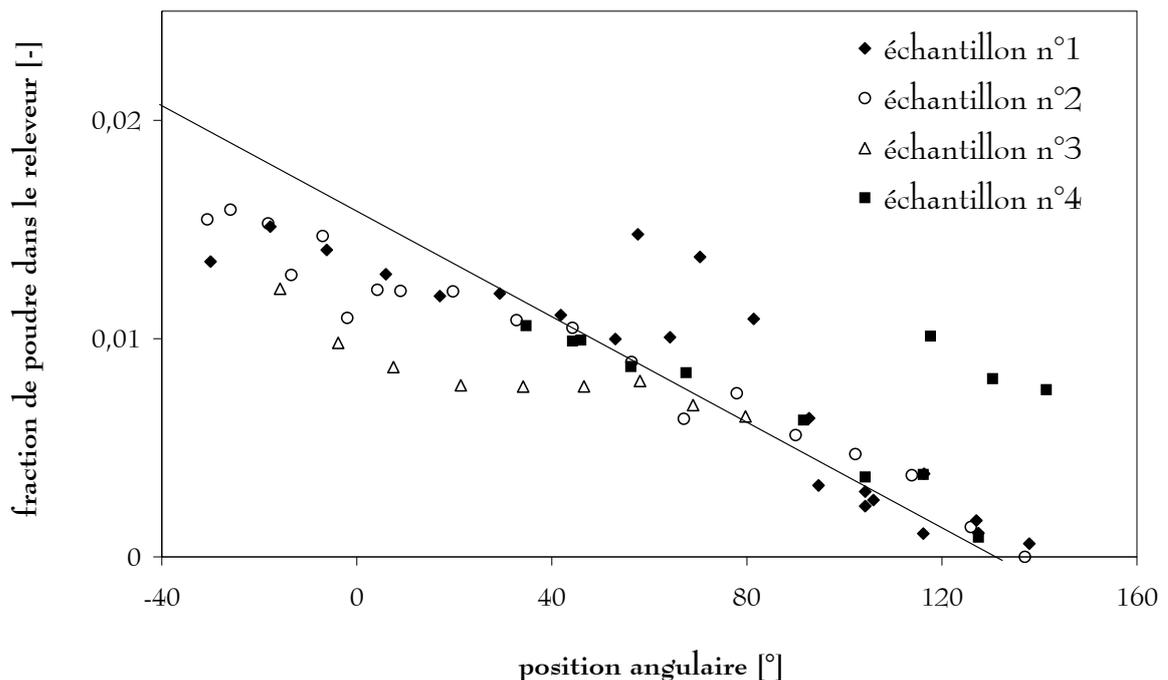


Figure I- 19 : Déchargement de U_3O_8 type COGEMA dans des relevés corrodés.

3- influence de la température

Le comportement de la charge solide pouvant être différent à température ambiante et aux températures rencontrées dans le procédé, il est nécessaire d'étudier le déchargement d'un releveur à différentes températures.

1. dispositif de mesure

Une maquette à haute température dans laquelle il est possible de filmer est cependant difficilement réalisable, en particulier pour des produits tels que les oxydes d'uranium. C'est pourquoi une installation spécifique a été mise en œuvre dans un four approprié pour quantifier le déchargement d'un releveur unique monté sur un axe, d'une part à température ambiante (pour vérifier que les résultats sont comparables à ceux obtenus en maquette) et d'autre part à quelques températures significatives des installations industrielles, pour les différents types de poudres. Le montage est présenté Figure I- 20.

Le déchargement d'un releveur est obtenu sur le même principe que dans les maquettes précédentes : un releveur est rempli de poudre, il est mis en rotation et la masse de poudre tombée est périodiquement mesurée (ce qui permet de déduire la fraction ξ de poudre restant dans le releveur), ainsi que l'inclinaison γ de ce releveur, afin de tracer la loi de déchargement.

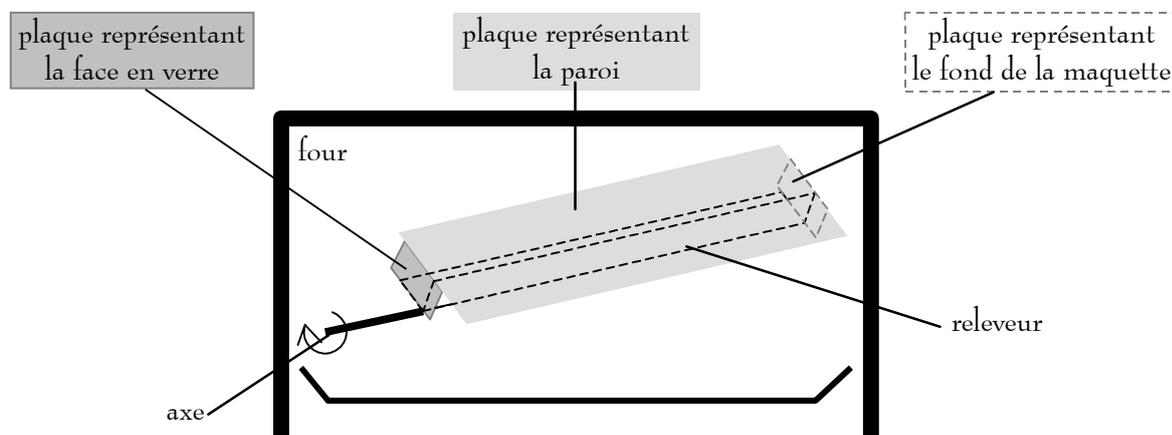


Figure I- 20 : Schéma du montage pour les mesures aux températures du procédé.

2. résultats

Il n'y a pas d'influence notable de la température sur le déchargement de UO_2F_2 (dans le domaine de température où il ne se décompose pas), comme le montre la Figure I- 21. Dans le cas des oxydes (U_3O_8 type COGEMA, U_3O_8 type FBFC et UO_2), le déchargement commence pour une position angulaire beaucoup plus élevée à haute température qu'à la température ambiante, mais s'achève de la même façon vers 130° [Figure I- 22].

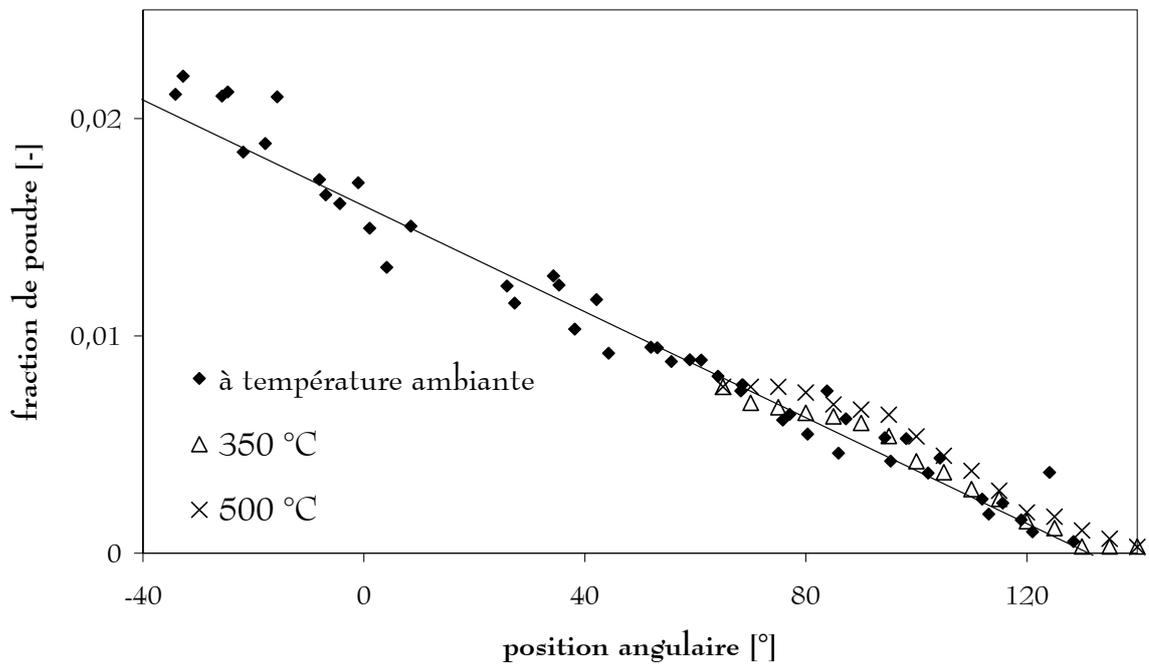


Figure I- 21 : Déchargement de UO_2F_2 .

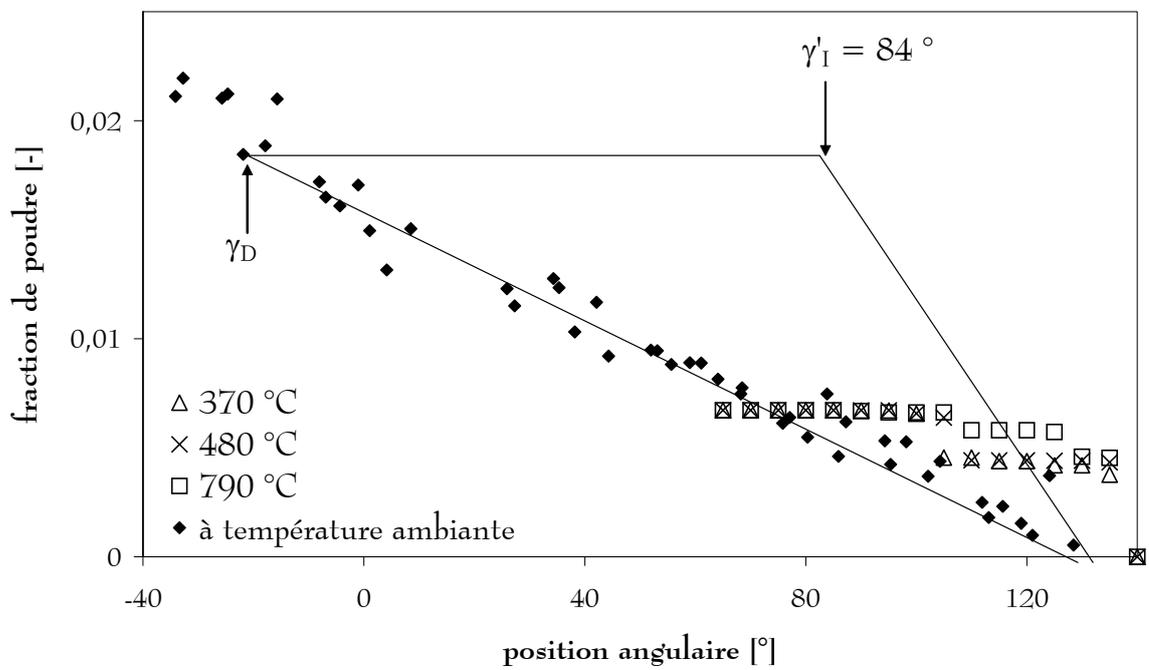


Figure I- 22 : Déchargement d'un oxyde d'uranium (exemple de U_3O_8 type COGEMA).

La loi de déchargement pour UO_2F_2 jusqu'à $500\text{ }^\circ\text{C}$ est donnée par l'expression (I- 3). La loi de déchargement pour U_3O_8 type COGEMA ou U_3O_8 type FBFC ou UO_2 vers $700\text{-}800\text{ }^\circ\text{C}$ est quant à elle donnée par l'expression (I- 4).

$$\xi = 0,00012.(\gamma_F - \gamma), \text{ entre } \gamma_1 \text{ et } \gamma_F \quad (\text{I- 3})$$

$$\xi = 0,00035.(\gamma_F - \gamma), \text{ entre } \gamma'_1 \text{ et } \gamma_F \quad (\text{I- 4})$$

Lors des essais à haute température, il n'est pas possible de charger le relevé complètement, contrairement à ce qui était généralement le cas dans les maquettes. Par suite, les mesures ne sont représentatives qu'entre 75° environ et γ_F . Toutefois, il semble raisonnable de supposer qu'aux températures élevées, le relevé se charge de la même façon qu'à température ambiante pour $\gamma = \gamma_D$. γ'_1 vaudrait alors 84° , comme le montre la Figure I- 22.

4- calcul de la loi de déchargement

Dans l'hypothèse d'un angle d'avalanche δ [Figure I- 23] constant, il est possible de calculer géométriquement la fraction η_R de poudre contenue dans un relevé en fonction de sa position angulaire γ .

1. calcul géométrique

Le rayon du cylindre est noté R , et les dimensions du relevé h_o et h_p (h_o est la dimension de la branche orthogonale à la paroi et h_p est la dimension de la branche parallèle à la paroi). L'angle β caractérise le contact entre la poudre et la paroi.

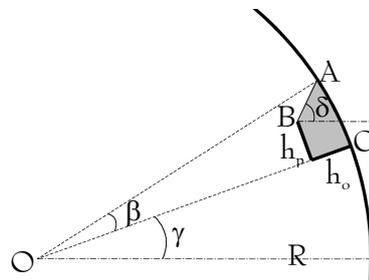


Figure I- 23 : Grandeurs caractéristiques.

Quatre domaines présentent des géométries différentes [Figure I- 24]. Ils sont limités par cinq positions particulières [Figure I- 25]. Si O désigne le centre de la maquette, A le coin supérieur de la poudre, et B et C les extrémités du relevé [Figure I- 23], ces quatre domaines sont caractérisés comme suit :

- ◆ Pour $\gamma_I \leq \gamma < \gamma_1$, le segment $[AB]$ se trouve à l'intérieur du triangle OAC .
- ◆ Pour $\gamma_1 < \gamma < \delta$, le segment $[AB]$ se trouve à l'extérieur du triangle OAC .
- ◆ Pour $\delta < \gamma < \gamma_2$, le segment $[AB]$ se trouve à l'intérieur du rectangle dont deux côtés sont formés par le releveur.
- ◆ Enfin pour $\gamma_2 < \gamma \leq \gamma_F$, le segment $[AB]$ se trouve à l'intérieur du triangle rectangle dont deux des côtés sont formés par le releveur.

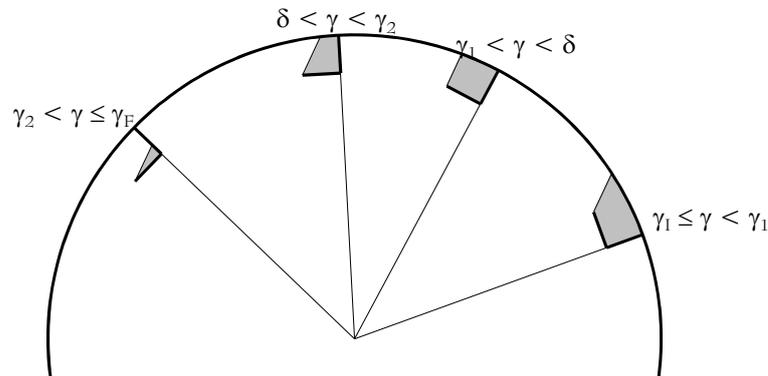


Figure I- 24 : Quatre domaines pour le calcul de la fraction de poudre ξ .

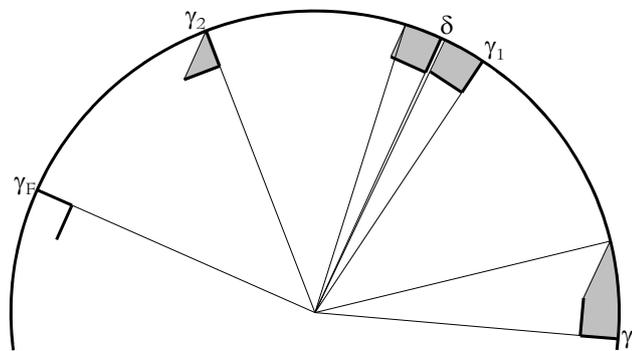


Figure I- 25 : Limites des quatre domaines.

Pour chacun des domaines définis ci-dessus, et pour chaque position limite, l'expression donnant la valeur de l'angle β est déterminée géométriquement. Puis la surface délimitée par le releveur et la paroi d'une part, et par la surface libre de la poudre d'autre part peut être calculée, également de façon géométrique. Les détails de ces calculs sont proposés en Annexe C. Les expressions permettant de calculer la fraction de poudre se trouvant dans un releveur à une certaine position sont données dans le Tableau I- 5.

$\gamma_1 \leq \gamma < \gamma_1$	$\xi = \frac{\beta}{2\pi} - \left(1 - \frac{h_o}{R} - \frac{h_p}{R \cdot \tan(\delta - \gamma)}\right) \cdot \frac{\sin \beta}{2\pi} - \frac{h_p^2}{2\pi \cdot R^2 \cdot \tan(\delta - \gamma)}$
$\gamma = \gamma_1 = \delta - \tan^{-1}\left(\frac{h_p}{R - h_o}\right)$	$\xi = \frac{\beta}{2\pi} - \frac{(R - h_o) \cdot h_p}{2\pi \cdot R^2}$
$\gamma_1 < \gamma < \delta$	$\xi = \frac{\beta}{2\pi} - \left(1 - \frac{h_o}{R}\right)^2 \cdot \frac{\tan \beta}{2\pi} + \left(1 + \left(1 - \frac{h_o}{R}\right) \cdot \frac{1}{\cos \beta}\right) \cdot \left(\frac{h_p}{R} + \left(1 - \frac{h_o}{R}\right) \cdot \tan \beta\right) \cdot \frac{\cos \beta}{2\pi}$
$\gamma = \delta$	$\xi = \frac{\beta}{2\pi} - \left(1 - \frac{h_o}{R}\right)^2 \cdot \frac{\tan \beta}{2\pi} + \left(\frac{h_p}{R} - \left(1 - \frac{h_o}{R}\right) \cdot \tan \beta\right)^2 \cdot \frac{1}{2\pi \cdot \tan \beta}$
$\delta < \gamma < \gamma_2$	$\xi = \frac{\beta}{2\pi} - \left(1 - \frac{h_o}{R}\right)^2 \cdot \frac{\tan \beta}{2\pi} + \left(1 - \left(1 - \frac{h_o}{R}\right) \cdot \frac{1}{\cos \beta}\right) \cdot \left(\frac{h_p}{R} - \left(1 - \frac{h_o}{R}\right) \cdot \tan \beta\right) \cdot \frac{\cos \beta}{2\pi}$
$\gamma = \gamma_2 = \delta + \tan^{-1}\left(\frac{h_p}{h_o}\right)$	$\xi = \frac{h_p \cdot h_o}{2\pi \cdot R^2}$
$\gamma_2 < \gamma \leq \gamma_F$	$\xi = \frac{h_p^2}{2\pi \cdot R^2 \cdot \tan(\delta - \gamma)}$
$\gamma = \gamma_F = \delta + \frac{\pi}{2}$	$\xi = 0$

Tableau I- 5 : Calcul du chargement d'un relevé en fonction de sa position.

$$\beta = \cos^{-1}\left(\frac{1 \cdot \sin^2(\delta - \gamma) + \cos(\delta - \gamma) \cdot \sqrt{R^2 - l^2} \cdot \sin^2(\delta - \gamma)}{R}\right), \text{ avec } l = R - h_o - \frac{h_p}{\tan(\delta - \gamma)}$$

Sauf pour $\gamma = \gamma_1$: $\beta = \tan^{-1}\left(\frac{h_p}{R - h_o}\right)$, pour $\gamma = \delta$: $\beta = \sin^{-1}\left(\frac{h_p}{R}\right)$, et pour $\gamma \geq \gamma_2$: $\beta = 0$.

2. comparaison avec les mesures expérimentales

À partir de ces expressions, l'évolution de la fraction de poudre présente dans un relevé est calculée en fonction de la position angulaire, et est comparée aux résultats expérimentaux. Étant donnée la forte dispersion des mesures d'angle d'avalanche [Figure I- 14], plusieurs

valeurs de δ ont été testées : la valeur moyenne mesurée (68°), la valeur calculée à partir de γ_F (pour lequel l'écart-type est seulement de 3°) soit $\delta = \gamma_F - 90^\circ = 41^\circ$, et une valeur moyenne intermédiaire (55°). La Figure I- 26 montre que les deux courbes correspondant à $\delta = 41^\circ$ et $\delta = 68^\circ$ encadrent la plupart des mesures expérimentales, et que la valeur intermédiaire $\delta = 55^\circ$ permet un bon accord entre l'approche géométrique et les résultats expérimentaux.

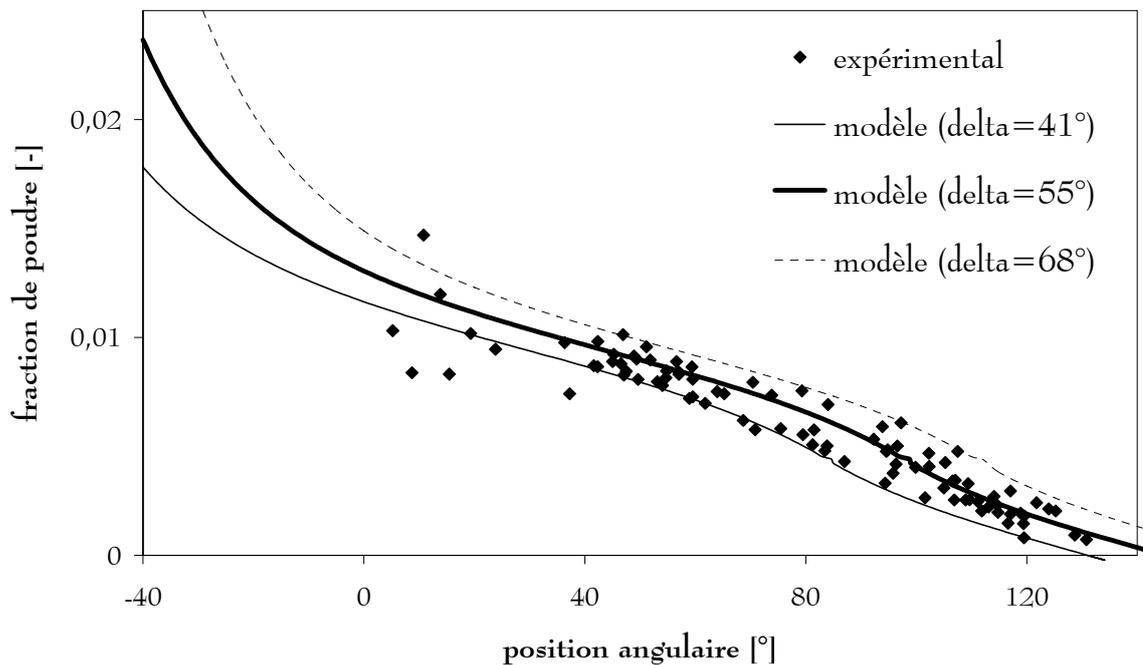


Figure I- 26 : Évolution de la fraction de poudre présente dans un releveur : comparaison entre le calcul géométrique et les résultats expérimentaux.

↳ comparaison avec les travaux antérieurs

La loi de déchargement mesurée expérimentalement est proche d'une loi linéaire, tout comme dans le cas de l'étude de Blumberg. Toutefois dans le cas présent, le taux de remplissage ξ des releveurs n'est pas unitaire pour $\gamma = \theta_{dyn}$. Cette remarque est à mettre en parallèle avec les résultats de mesures d'angle d'avalanche : celui-ci est en moyenne (55 à 68°) nettement supérieur à la moyenne des angles de repos dynamique (37°).

5- test d'autres types de releveurs

L'influence de la forme des releveurs a été étudiée dans la maquette FBFC initiale. Deux crinolines spéciales ont été construites comportant chacune cinq nouvelles formes de releveur,

plus la forme actuellement utilisée. Les 10 nouvelles formes sont montrées Figure I- 27. Cette étude a été réalisée dans le cadre d'un projet de laboratoire, par Arnaud Delplanque, étudiant de 3^{ème} année à l'École des Mines de Nancy.

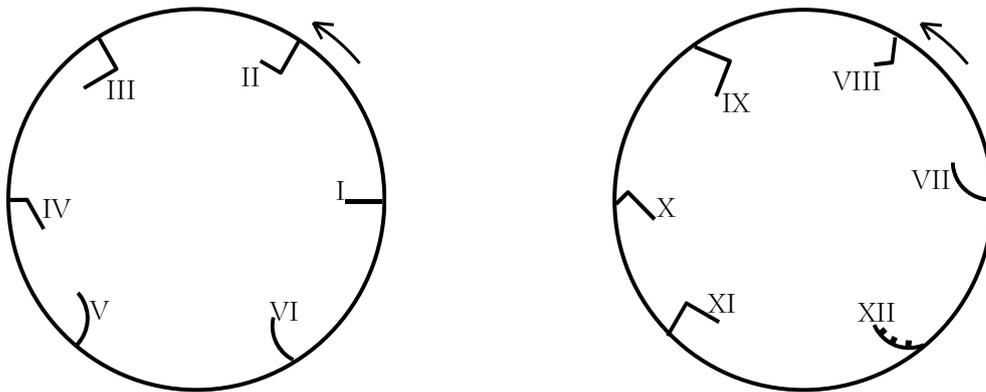


Figure I- 27 : Formes des différents types de relevateurs.
(III et XI sont identiques aux relevateurs utilisés actuellement)

↳ mesures expérimentales

Les mesures et le dépouillement ont été réalisés selon la même procédure que celle décrite précédemment (pages 43 à 47). Deux essais ont été effectués pour chacune des crinolines, avec de la poudre d' U_3O_8 type COGEMA, un taux de remplissage de 4,5 %, et pour des vitesses de rotation de 2 et 7 tr/min.

↳ résultats

Comme précédemment, pour tous les nouveaux relevateurs testés, la loi de déchargement peut être ramenée à une droite (Figure I- 28). Afin de comparer les formes de relevateurs entre elles, deux critères ont été définis, plus un critère secondaire :

- la fraction efficace de poudre relevée ξ_{eff} , c'est-à-dire la fraction de poudre relevée à la position angulaire 0° ,
- l'angle de fin de déchargement γ_F ,
- la régularité du déchargement.

Un relevateur est considéré comme efficace si ξ_{eff} et γ_F sont les plus grand possibles, tout en conservant un déchargement relativement régulier, ce qui permet un contact gaz / solide optimal. Selon ces critères, les meilleurs relevateurs sont les formes II, III, X et XI ; les formes III et XI étant les plus efficaces. Les relevateurs utilisés actuellement dans les fours COGEMA sont donc les plus efficaces parmi ceux testés lors de cette étude. Par contre les relevateurs des fours FBFC, équivalents à la configuration I*, sont parmi les moins efficaces.

* Ce cont des cornières montées à l'envers.

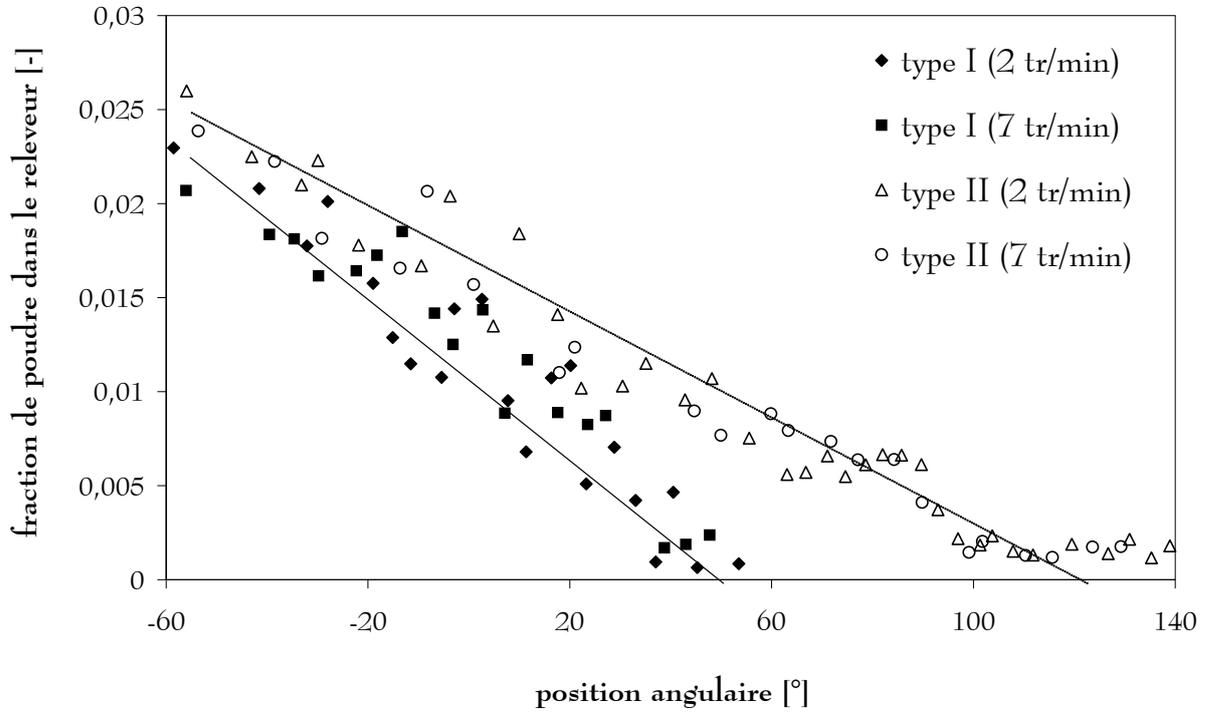


Figure I- 28 : Exemples de lois de déchargement de deux types de releveurs.

type de releveur	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
$\xi_{\text{eff}} [-]$	1,3	1,7	2,0	1,5	1,4	1,6	1,7	1,1	1,3	1,7	1,7	0,9
$\gamma_F [^\circ]$	62	140	128	91	54	90	91	108	100	137	147	67
régularité	oui	moy.	oui	oui	oui	non						

Tableau I- 6 : Grandeurs caractéristiques des lois de déchargement.

remarque : Le nombre restreint de mesures effectuées, du fait de la trop courte durée des films, conduit à de faibles précisions de mesures, et donc à des écarts par rapport aux mesures précédentes. Il apparaît toutefois clairement que les releveurs actuels sont les mieux adaptés au déchargement recherché.

3/ chute de la poudre à travers le flux gazeux

D'après l'étude bibliographique initiale, après la loi de déchargement, la seconde information qu'il est nécessaire d'obtenir pour déterminer la répartition moyenne de la poudre dans une section droite de four est la vitesse de chute d'une particule à travers le gaz.

1- contre-courant gazeux

Pour quantifier son influence sur la chute de la poudre, il est nécessaire de déterminer la vitesse de déplacement du gaz.

Selon Boutin (1995), le mouvement d'ensemble du gaz dans un four tournant est de type piston avec une faible dispersion axiale.

1. calcul rapide de la vitesse des gaz

À partir des débits moyens de gaz, et connaissant la géométrie des fours, et en particulier le taux de remplissage, il est possible de calculer la vitesse linéaire du gaz dans chaque four. Des exemples de résultats sont donnés dans le Tableau I- 7.

COGEMA	régime nominal	Z = 40 %	0,44 m s ⁻¹
		Z = 10 %	0,29 m s ⁻¹
	régime réduit	Z = 20 %	0,21 m s ⁻¹
FBFC	régime nominal	Z = 15 %	0,33 m s ⁻¹
		Z = 5 %	0,30 m s ⁻¹
	régime forcé*	Z = 25 %	0,67 m s ⁻¹

Tableau I- 7 : Vitesse moyenne du gaz dans les fours industriels. (vers 700 °C)

2. calculs plus détaillés de la vitesse des gaz

Ces vitesses moyennes sont relativement modérées, mais il est à craindre que la vitesse du gaz soit nettement plus élevée dans certaines zones du four, et en particulier à proximité des

* Il s'agit d'un fonctionnement avec 130 kg_{UF6}/h, 33 kg_{H2O}/h et 21 Nm³_{H2}/h.

chicanes dans les fours FBFC. Aussi une étude plus détaillée a-t-elle été entreprise à l'aide du code commercial Fluent. Cette étude a été réalisée dans le cadre d'un projet, par Daniel Le Mer et Philippe Lerat, étudiants de 2^{ème} année à l'École des Mines de Nancy.

Ils se sont intéressés aux fours FBFC, dans les conditions les plus contraignantes du point de vue de l'entraînement des particules solides, soit une vitesse moyenne de $0,67 \text{ m s}^{-1}$. Pour une telle vitesse, et dans les conditions de fonctionnement des fours, le régime d'écoulement est tout juste encore de type laminaire. Ils ont donc choisi d'utiliser comme condition limite en entrée du tube, un profil parabolique laminaire établi, tel que la vitesse moyenne correspond à $0,67 \text{ m s}^{-1}$. Le maillage est resserré à proximité des parois et des obstacles pour pouvoir représenter correctement les couches limites.

Ils ont étudié des géométries de plus en plus complètes, du tube seul à une portion de four munie d'une chicane.

Un premier exemple de résultats est donné Figure I- 29, concernant un tube seul, tournant à la vitesse de 1 tr/min. Le profil de vitesse parabolique n'évolue pas sur toute la longueur du tube tournant. La visualisation plus approfondie des composantes des vecteurs vitesses dans une section droite de tube montre que le gaz est très légèrement mis en rotation à proximité de la paroi. La viscosité du gaz étant très faible (de l'ordre de $4 \cdot 10^{-5} \text{ Pa s}$), l'effet de la rotation sur l'écoulement gazeux est lui-même très faible, et a été négligé dans la suite de l'étude.

Un deuxième exemple de résultats est donné Figure I- 30, concernant un tube muni de 4 releveurs et d'une canne centrale. Près des releveurs, l'écoulement est faiblement perturbé et les vitesses sont très faibles. Le profil des vitesses loin de l'axe central reste parabolique.

Enfin, un troisième exemple de résultats est donné Figure I- 31, concernant une portion de tube muni d'une chicane. La géométrie des chicanes réelles étant très complexe, elle a été simplifiée afin d'effectuer un premier calcul. La simulation met en évidence une forte perturbation de l'écoulement gazeux au niveau de la chicane. Les vitesses atteintes dans les passages ménagés entre les ailettes sont nettement plus élevées que la vitesse moyenne de l'écoulement, tout comme celles atteintes en aval des chicanes. À l'inverse, l'écoulement juste à l'arrière des chicanes est très lent, voire même inversé par rapport au sens général du gaz (le gaz ayant une faible viscosité, il a en effet tendance à s'écarter de la chicane). Les vitesses radiales atteintes par le gaz contournant l'obstacle qu'est la chicane sont élevées. En résumé, la chicane génère des turbulences qui favorisent le mélange du gaz, elle favorise également l'écoulement du gaz à proximité de la paroi, ce qui diminue l'épaisseur de la couche limite.

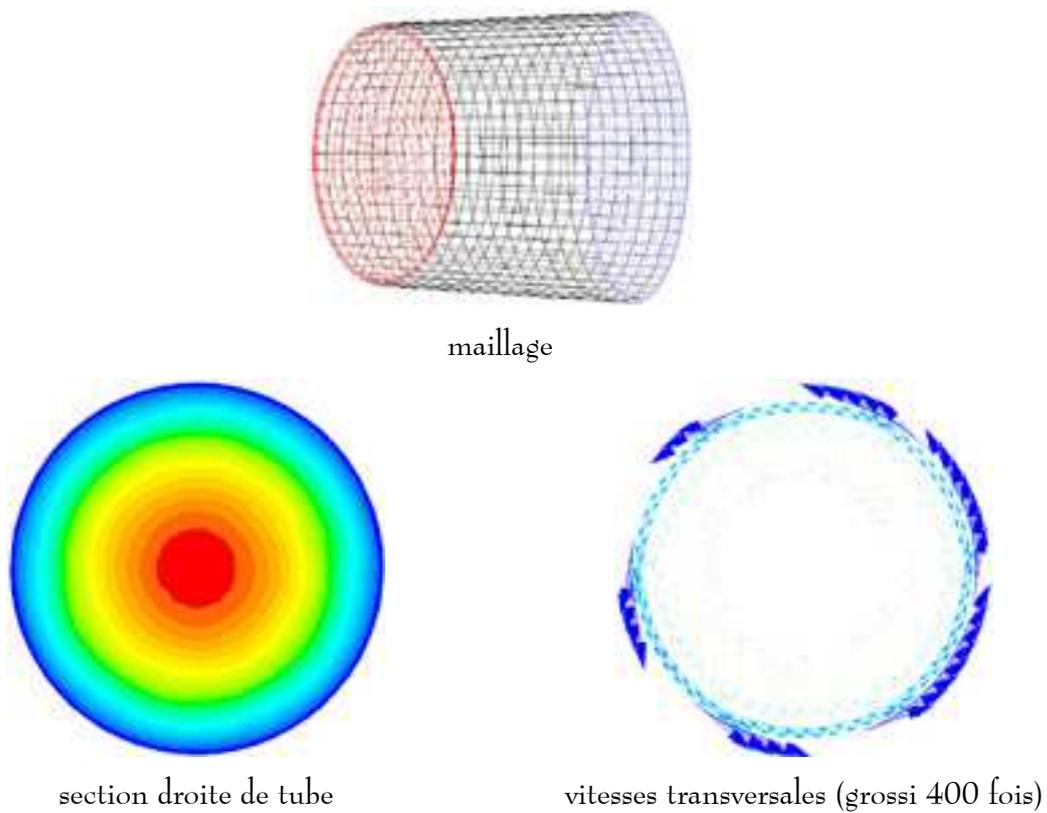


Figure I- 29 : Simulation d'un tube tournant seul.*

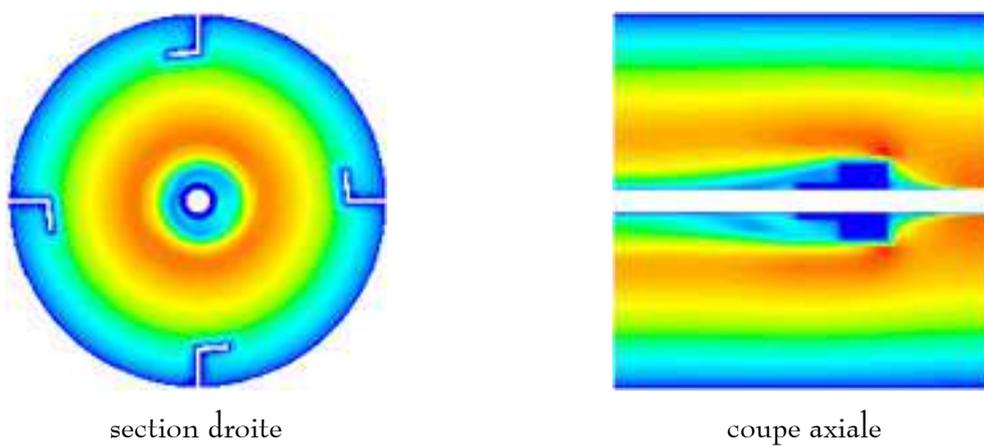
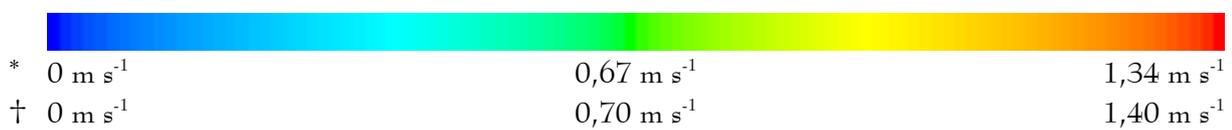


Figure I- 30 : Simulation d'un tube muni de releveurs et d'une canne centrale.†



2001 par les deux mêmes étudiants. Aussi pour la suite de la présente étude, la vitesse moyenne considérée sera celle issue des calculs rapides présentés plus haut, et la vitesse maximale prise en compte sera de 2 m s^{-1} .

2- tentative de calcul de la vitesse de chute de la poudre à travers le flux gazeux

La vitesse d'une particule sphérique seule chutant à travers un gaz stagnant sous l'effet de la pesanteur est appelée vitesse terminale de chute u_{to} . Dans le cas le plus simple, elle est donnée par la relation de Stokes (I- 5). Pour les conditions de fonctionnement des fours industriels, et pour des particules de $20 \mu\text{m}$ de diamètre et de masse volumique 800 kg m^{-3} , cette vitesse terminale de chute vaut $4,4 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$, pour de particules de $100 \mu\text{m}$, elle atteint $0,109 \text{ m s}^{-1}$.*

$$u_{to} = \frac{(\rho_{\text{particule}} - \rho_{\text{gaz}}) \cdot g \cdot d_p^2}{18 \cdot \mu_{\text{gaz}}} \quad (\text{I- 5})$$

La chute de la même particule à travers un gaz circulant horizontalement à la vitesse v , peut être grossièrement représentée par la relation (I- 6) qui relie la hauteur de chute h à la longueur de recul L sur laquelle le gaz, circulant à la vitesse v , entraîne la particule pendant sa chute. Cette relation permet de dresser le Tableau I- 8 donnant la distance dont une particule de taille d_p reculerait au cours de sa chute à travers les fours COGEMA et FBFC. Ces résultats montrent clairement qu'il est essentiel d'avoir une bonne connaissance de la taille des particules de poudre chutant des releveurs, pour être en mesure d'estimer leur vitesse de chute.

$$\frac{L}{h} = \frac{v}{u_t} \quad (\text{I- 6})$$

* La masse volumique du gaz est prise égale à $0,3 \text{ kg m}^{-3}$ et sa viscosité vaut $4 \cdot 10^{-5} \text{ Pa s}$.

d_p	20 μm	50 μm	100 μm	0,5 mm	1 mm	1 cm
COGEMA	69 m	11 m	2,75 m	11 cm	2,75 cm	0,28 mm
FBFC	32 m	5 m	1,28 m	5 cm	1,3 cm	0,13 mm

Tableau I- 8 : Distance de recul d'une particule en fonction de son diamètre, d'après l'expression (I- 6).

En fait, la vitesse terminale de chute d'un essaim de particules u_t peut être calculée en première approximation à l'aide de la relation (I- 7) de Richardson et Zaki (1954) faisant intervenir la vitesse terminale de chute u_{t0} d'une particule seule et la fraction volumique \mathcal{G} occupée par le solide. Mais dans le cas présent, il est extrêmement difficile d'estimer cette fraction volumique.

$$\frac{u_t}{u_{t0}} = (1 - \mathcal{G})^{4,65} \quad (\text{I- 7})$$

À titre d'information, la vitesse de décollement, qui est la vitesse minimum que doit acquérir un fluide pour arracher une particule sédimentée, est donnée par la relation (I- 8). Dans les mêmes conditions que précédemment (particules de 20 μm de diamètre), cette vitesse de décollement vaut 0,83 m s^{-1} . Les vitesses moyennes calculées précédemment sont inférieures à cette vitesse minimum. En outre, les fortes vitesses ne sont généralement pas atteintes à proximité du lit de poudre ou des relevés. Il n'y a donc qu'une très faible probabilité pour qu'une quantité significative de poudre soit susceptible d'être arrachée par le gaz.

$$v_{\text{decol.}} = \sqrt{\frac{4 \cdot g \cdot d_p}{3} \cdot \left(\frac{\rho_{\text{particule}}}{\rho_{\text{fluide}}} - 1 \right)} \quad (\text{I- 8})$$

3- mesures expérimentales

Le calcul de la vitesse de chute des essaims de particules se révélant difficile à l'aide des relations classiques de la littérature, il semble plus approprié d'estimer cette vitesse expérimentalement.

Le dispositif construit pour la détermination des lois de déchargement à haute température est réutilisé pour cette mesure dans l'air stagnant. Il est retiré du four et placé devant une feuille de papier millimétré. Les films enregistrés permettent de mesurer la vitesse du front amont et du front aval de la poudre, comme illustré sur la Figure I- 32. La moyenne des vitesses

mesurées est de 1 m s^{-1} , et il n'y a pas d'écart significatif entre la vitesse du front amont et celle du front aval de la poudre.



Figure I- 32 : Mesure de la vitesse de chute de poudre.

↳ tentative de détermination de la taille des particules

À partir de cette mesure de vitesse de chute, et en supposant une fraction \mathcal{G} maximum de l'ordre de 0,15 (telle que $(1 - \mathcal{G})$ égale la porosité du lit de particules), il est possible de calculer, à l'aide de la relation (I- 9), un diamètre équivalent de particule de même masse volumique chutant à cette vitesse dans un gaz stagnant, soit environ $440 \mu\text{m}$. Pour une fraction \mathcal{G} de 0,05, le diamètre équivalent serait de $340 \mu\text{m}$. Si cette particule était seule en présence du contre-courant gazeux, sa distance de recul serait alors de quelques dizaines centimètres [Tableau I- 8], alors que pour une inclinaison des fours de 2,5 %, une particule chutant verticalement n'avance que d'environ 1 cm dans un four FBFC, et d'environ 2 cm dans un four COGEMA, une telle particule ne ressortirait donc jamais des fours industriels !

$$d_p [\mu\text{m}] = 20 \cdot \sqrt{\frac{u_t [\text{m s}^{-1}]}{4,4 \cdot 10^{-3} \cdot (1 - \mathcal{G})^{4,65}}} \quad (\text{I- 9})$$

Cette approche simpliste semble donc tout à fait déraisonnable : il faut absolument prendre en compte la décélération du gaz lorsqu'il traverse le "rideau" de poudre chutant des releveurs. Il s'agit d'un problème très complexe qui ne sera pas abordé ici. Pour la suite de cette étude, l'influence du contre-courant gazeux sur le mouvement de la poudre chutant des releveurs sera donc négligée.

Pour le calcul des surfaces d'échange thermique, la dimension caractéristique retenue pour les essais de particules de poudre sera de 1 cm, qui correspond à la dimension caractéristique observée sur les films sans pouvoir être mesurée de façon précise.

4/ répartition moyenne de la poudre

1- fraction de poudre dans le gaz

Lors des mesures de lois de déchargement, la fraction η_F de poudre restant dans le fond de la maquette avait également été mesurée dans le but de déterminer la fraction η_G de poudre présente au sein de la phase gazeuse. Cependant cette fraction étant très faible, la précision sur les mesures était insuffisante pour l'estimer convenablement. Aussi une méthode de calcul de η_G a été développée.

Il s'agit d'un calcul itératif : la loi de déchargement $\xi = \chi \cdot (\gamma_F - \gamma)$ étant connue pour chaque type de poudre, la fraction de poudre q chutant d'un relevé entre deux instants t et $t + \delta t$, pour une vitesse de rotation ω donnée, peut être calculée à l'aide de la relation (I- 10). Cette fraction de poudre chute pendant un temps t_{chute} , égal à la hauteur de chute h_{chute}^* divisée par la vitesse de chute déterminée expérimentalement [relation (I- 11)]. La fraction q de poudre est donc présente dans la phase gazeuse entre les instants t et $t + t_{\text{chute}}$.

$$q = \chi \cdot 2\pi\omega \cdot \delta t \quad (\text{I- 10})$$

$$t_{\text{chute}} = \frac{\frac{h_p}{\cos \gamma} + (R - h_o - h_p \cdot \tan \gamma) \cdot \sin \gamma + R \cdot \cos \left(\frac{\Gamma}{2} + \theta \right)}{\cos \alpha \cdot v_{\text{chute}}} - \frac{\left[(R - h_o - h_p \cdot \tan \gamma) \cdot \cos \gamma - R \cdot \sin \left(\frac{\Gamma}{2} + \theta \right) \right] \cdot \tan \theta}{\cos \alpha \cdot v_{\text{chute}}} \quad (\text{I- 11})$$

Ce calcul est répété pour l'ensemble des relevés et sur une durée correspondante à $(1 + 1/n)$ révolutions du four (n étant le nombre de relevés). Une fois le régime permanent atteint, la fraction totale de poudre présente dans le gaz oscille autour de la valeur moyenne η_G , comme illustré sur la Figure I- 33, avec une fréquence correspondant à l'intervalle entre deux relevés. Dans les conditions de fonctionnement des fours industriels, la fraction η_G est toujours très faible. q étant proportionnel à la vitesse de rotation, η_G varie également proportionnellement à ω , comme illustré sur la Figure I- 34. La Figure I- 35 montre un exemple de variations de la fraction η_G avec le taux de remplissage : aux faibles taux de remplissage, η_G croît avec Z , jusqu'à une valeur maximale pour $Z = 3,7\%$; au-delà de cette

* Le calcul détaillé de h_{chute} est présenté en Annexe C.

valeur, η_G décroît légèrement puisque la hauteur de chute diminue lorsque le taux de remplissage augmente, du fait de l'accumulation de poudre dans le fond du four.

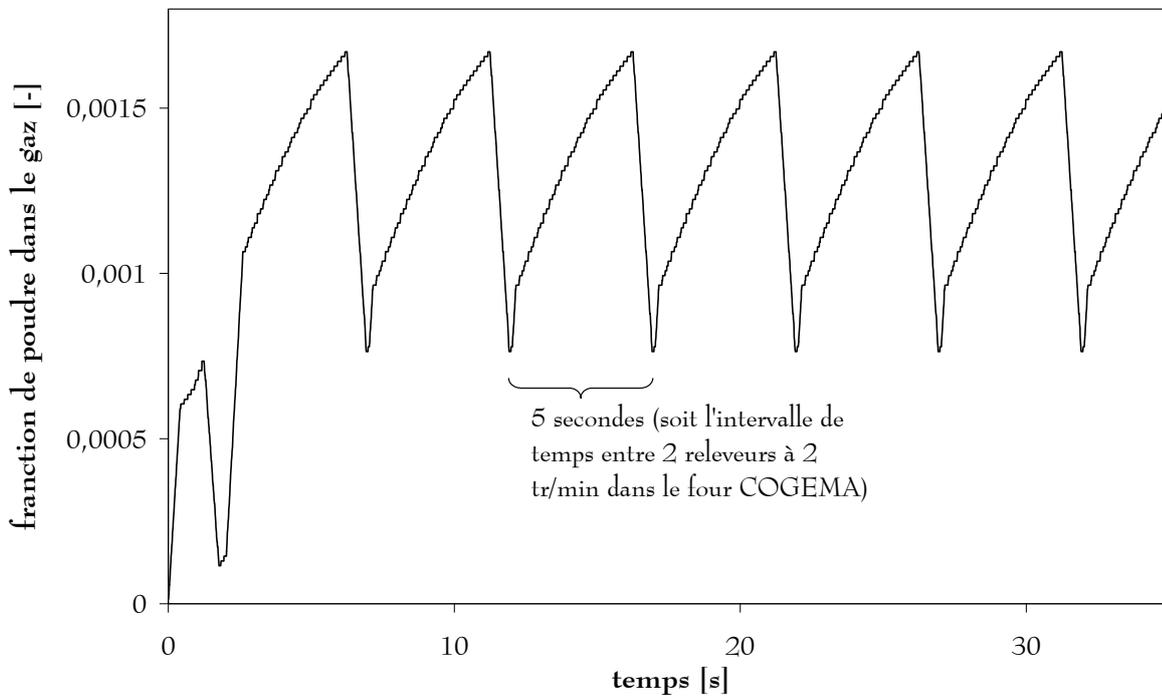


Figure I- 33 : Fraction totale de poudre présente dans le gaz.

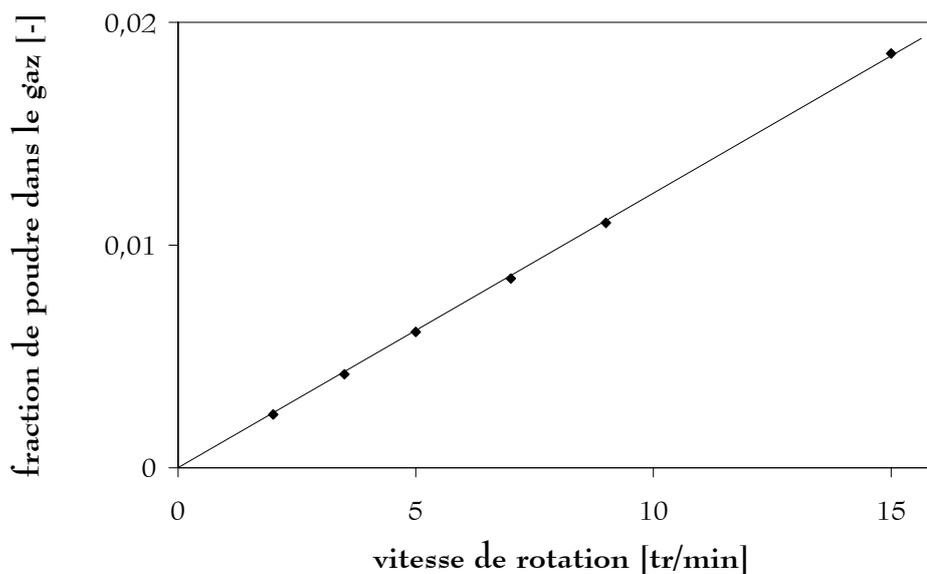


Figure I- 34 : Fraction de poudre dans le gaz en fonction de la vitesse de rotation.
(U_3O_8 , four COGEMA, $Z = 30,8\%$)

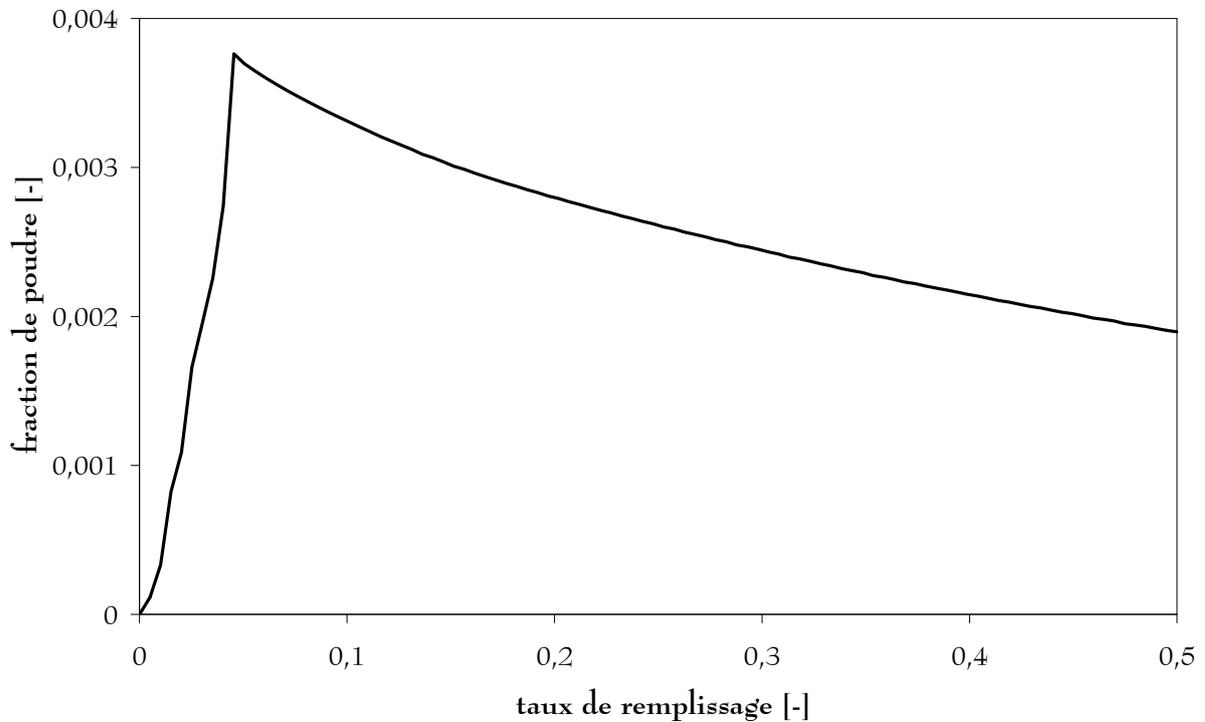


Figure I- 35 : Fraction de poudre dans le gaz en fonction du taux de remplissage.
(U_3O_8 , four COGEMA, 2 tr/min)

2- fraction de poudre relevée

La fraction η_R de poudre présente dans l'ensemble des releveurs peut être directement calculée à l'aide de la loi de déchargement. Comme pour η_G , la fraction totale de poudre présente dans l'ensemble des releveurs oscille autour de la valeur moyenne η_R . La vitesse de rotation n'a pas d'influence significative sur η_R . La Figure I- 36 illustre les variations de la fraction η_R avec le taux de remplissage : aux faibles taux de remplissage, η_R croît avec Z , jusqu'à une valeur maximale pour $Z = 3,5\%$; puis η_R décroît légèrement jusqu'à environ $13,5\%$, lorsque la poudre commence à s'accumuler dans le fond du four et que γ_D augmente ; au-delà de cette valeur, η_R croît à nouveau dans la mesure où les releveurs peuvent se remplir énormément aux faibles positions angulaires (comme cela avait été observé dans les maquettes, Figure I- 11).

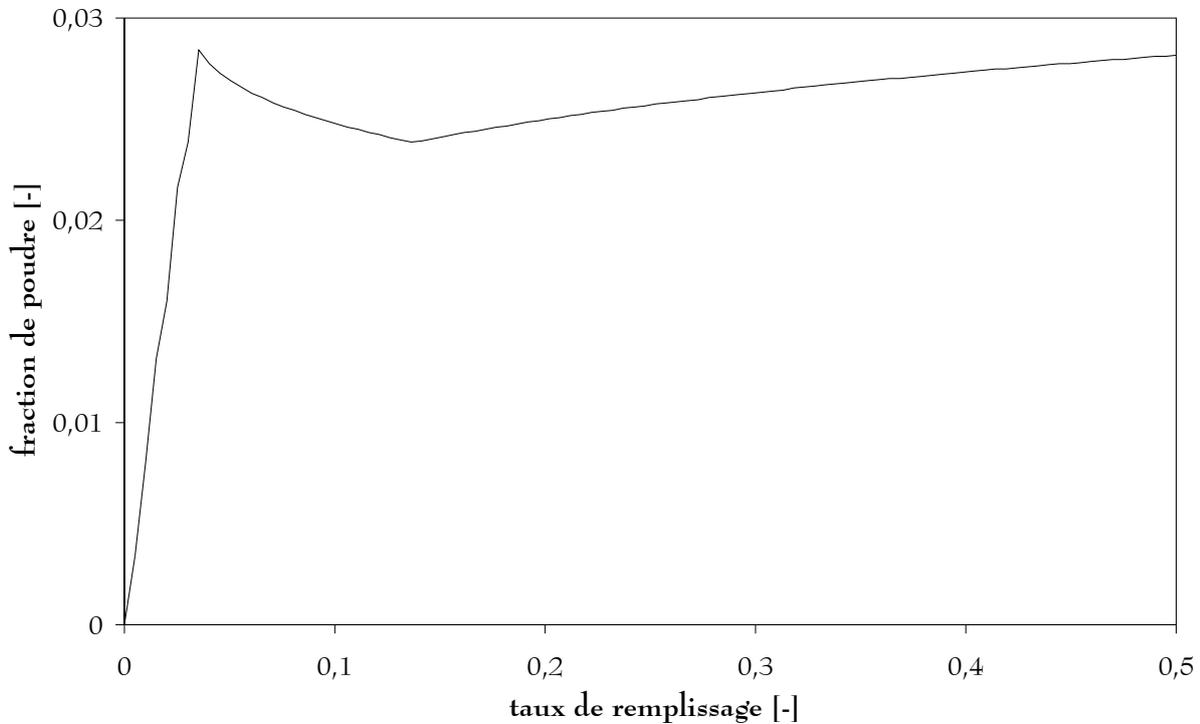


Figure I- 36 : Fraction de poudre dans l'ensemble des releveurs en fonction du taux de remplissage. (U_3O_8 , four FBFC, 7 tr/min)

3- répartition moyenne de la poudre

La fraction η_F de poudre restant dans le fond du four est obtenue par soustraction (I- 12). Les Figure I- 37 et Figure I- 38, ainsi que le Tableau I- 9, montrent la répartition moyenne de la poudre dans les conditions de fonctionnement des fours industriels (mais pour des vitesses de rotation de 2 à 15 tr/min).

D'après les calculs effectués, la fraction η_G de poudre se trouvant dans le gaz est toujours très faible. Aux faibles taux de remplissage toute la poudre est entraînée par les releveurs, par conséquent $\eta_F = 0$. Au-dessus de 15 % de taux de remplissage, l'essentiel de la poudre se trouve dans le fond du four.

$$\eta_F = Z - \eta_G - \eta_R \quad (I- 12)$$

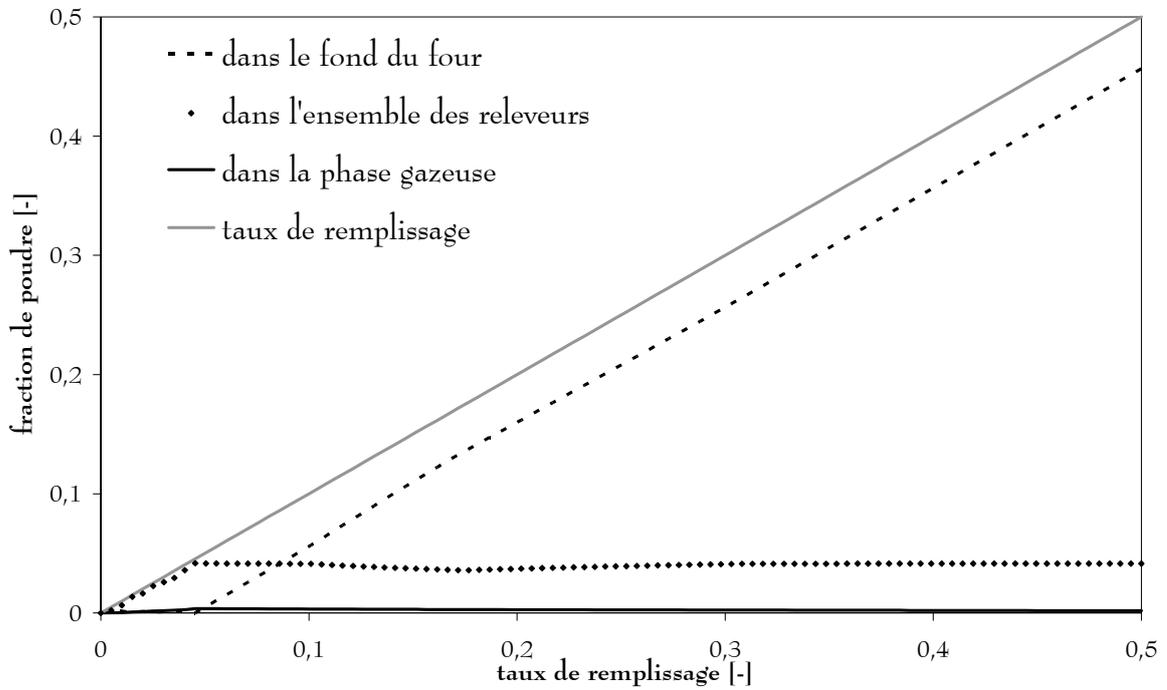


Figure I- 37 : Répartition moyenne de la poudre dans un four COGEMA.
(U_3O_8 , 2 tr/min)

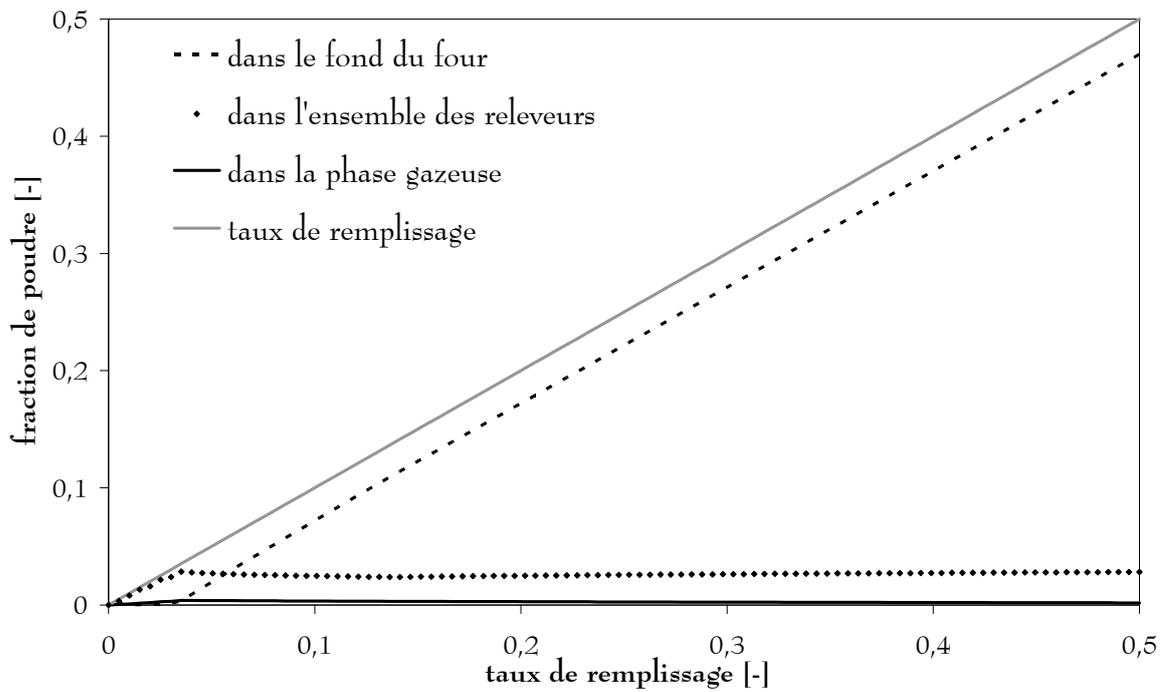


Figure I- 38 : Répartition moyenne de la poudre dans un four FBFC.
(U_3O_8 , 7 tr/min)

four	poudre	ω	η_G	η_R	η_F
COGEMA	U_3O_8	2	0,0024	0,0413	0,2644
		3,5	0,0042	0,0413	0,2626
		5	0,0061	0,0413	0,2609
		7	0,0085	0,0413	0,2583
		9	0,0110	0,0410	0,2561
		15	0,0186	0,0407	0,2488
	UO_2F_2	2	0,0013	0,0168	0,2900
FBFC	U_3O_8	7	0,0024	0,0264	0,2793
	UO_2	5	0,0016	0,0220	0,2845

Tableau I- 9 : Répartition moyenne de la poudre dans les fours en fonction de la vitesse de rotation et du type de poudre, pour un taux de remplissage de 30,8 %.

II. MOUVEMENT AXIAL de la charge solide

L'étude précise du mouvement axial de la poudre dans les fours industriels vise essentiellement à obtenir d'une part la Distribution des Temps de Séjour et une expression donnant le temps de séjour moyen en fonction des conditions opératoires, et d'autre part le profil de chargement*.

1/ bibliographie

De nombreux travaux ont été publiés à propos du mouvement axial de la charge solide dans un four tournant. Tous les auteurs s'accordent à dire que ce mouvement est de type piston avec une faible dispersion axiale.

La plupart d'entre eux proposent des relations ou corrélations donnant le temps de séjour moyen en fonction de la géométrie des fours (longueur L , rayon R et inclinaison α), des propriétés de la charge solide (angle de talus θ et taille des particules d_p), et des paramètres opératoires (débit massique d'alimentation Q_m et vitesse de rotation ω). Toutes ces relations sont réunies dans le Tableau I- 10.

Sullivan propose dès 1927 une corrélation rendant compte de l'influence de ces paramètres sur le temps de séjour moyen. La forme de sa relation, purement expérimentale, sera par la suite confirmée par les calculs théoriques d'autres auteurs.

Nombre d'entre eux se sont attachés à décrire le mouvement d'une particule solide dans le lit à l'aide d'une approche géométrique [Figure I- 39]. S'intéressant au régime de roulement, Saeman (1951) et Kramers (1952) établissent des expressions donnant le temps de séjour moyen dans des fours dépourvus de releveurs ou de chicanes, en fonction de l'angle de remplissage Γ ou de la hauteur h du lit de poudre. Parallèlement, Vahl (1952) s'intéresse aux fours horizontaux et munis d'un diaphragme en entrée. A partir de ces travaux, Afacan (1990)

* Le profil de chargement est la courbe $Z(z)$ donnant le taux de remplissage du four en fonction de la cote.

propose une équation synthétique qui peut être résolue numériquement et pour laquelle il suggère une condition limite (hauteur du lit en sortie de four) adaptée au four et au produit considérés. Enfin Das Gupta (1991) complète les travaux de Saeman, Vahl et Kramers pour l'appliquer au cas des fours horizontaux. Cet aspect sera développé plus loin, dans le paragraphe concernant les profils de chargement [page 94].

Plusieurs auteurs ont complété cette approche géométrique. Hanrot (1992) puis Lebas (1995) font intervenir les notions d'angle de plus grande pente et de temps de séjour en surface du lit. Rogers (1979) et Kohav (1995) ont tenté d'ajouter à cette description du mouvement la possibilité d'une ou plusieurs déviations par rapport au chemin le plus probable. Leurs modèles, totalement statistiques, ne permettent plus d'écrire une expression simple du temps de séjour moyen. Enfin Ronco (1960) couple la description géométrique à une analyse dimensionnelle. Toutes ces expressions ayant été établies à partir de considérations géométriques sur le mouvement des grains, leur application à des régimes d'écoulements différents et notamment en présence de releveurs n'est pas nécessairement immédiate.

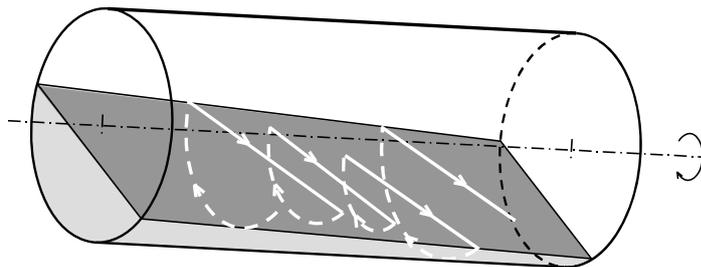


Figure I- 39 : Chemin typique d'une particule selon l'approche géométrique.

Quelques auteurs proposent des approches par analyse dimensionnelle, plus globales. Ainsi Zablony (1965) détermine expérimentalement les exposants de l'expression qu'il propose. Perron (1990) ajoute à son analyse dimensionnelle un modèle rhéologique et obtient une expression de la vitesse axiale du lit. Friedman (1949) propose quant à lui de tenir compte de l'entraînement des particules par le gaz, à co- ou contre-courant.

L'approche expérimentale par mesures de Distribution des Temps de Séjour a permis à un certain nombre d'auteurs d'établir des expressions du temps de séjour moyen. Nicole (1995) interprète ses mesures à l'aide de la relation simplifiée de Ronco. Hehl (1978) détermine les exposants d'une partie de la loi en puissance. Chatterjee (1983) complète son analyse dimensionnelle en déterminant la valeur des constantes. Enfin Mureau (1994) puis Boutin (1995) établissent un modèle global des fours de défluoration et de réduction du difluorure d'uranyle, basé sur l'exploitation de mesures de D.T.S. sur le solide et le gaz.

Sullivan	$\tau = 1,77 \cdot \frac{L \cdot \theta^{1/2}}{R \cdot \omega \cdot \alpha}$
Saeman	$\tau = \frac{3 \cdot L \cdot \sin \theta \cdot (\Gamma - \sin \Gamma)}{8\pi \cdot R \cdot \omega \cdot \tan \alpha \cdot \sin^3(\Gamma/2)}$
Kramers	$\tau = \frac{\int_0^L A \cdot dx}{Q_v} \text{ avec } Q_v = \frac{4}{3} \pi \cdot \omega \cdot R^3 \cdot \left(\frac{\tan \alpha}{\sin \theta} - \frac{dh}{dx} \cdot \cot \theta \right) \cdot \left(2 \frac{h}{R} - \frac{h^2}{R^2} \right)^{3/2}$
Das Gupta	$\tau = \frac{\int_0^L A \cdot dx}{Q_v} \text{ avec } \frac{dh}{dx} = -\frac{3 \cdot Q_v \cdot \tan \theta}{4\pi \cdot \omega \cdot R^3} \cdot \left[\frac{2 \cdot h}{R} - \left(\frac{h}{R} \right)^2 \right]^{-3/2} \cdot \frac{\sqrt{\frac{2 \cdot h}{R} - \left(\frac{h}{R} \right)^2} - \left(1 - \frac{h}{R} \right)^2 \cdot \ln \left(\frac{1 + \sqrt{\frac{2 \cdot h}{R} - \left(\frac{h}{R} \right)^2}}{1 - \frac{h}{R}} \right)}{\cos^{-1} \left(1 - \frac{h}{R} \right) - \left(1 - \frac{h}{R} \right) \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot h}{R} - \left(\frac{h}{R} \right)^2}}$
Ronco	$\tau = 0,20 \cdot \left(\frac{Q_v \cdot \sin \theta}{(\alpha + \psi) \cdot R \cdot \omega} \right)^{1,33} \cdot \frac{L}{Q_v}$
Zablony	$\tau = K \cdot \left(\frac{L}{\omega \cdot R^2} \right) \cdot \left(\frac{\alpha}{\theta} \right)^{-0,85}$
Perron	$\tau = \int_0^L \frac{dx}{K' \cdot R \cdot \alpha \cdot \omega \cdot \frac{\Gamma + 2 \tan \frac{\Gamma}{2}}{\left(1 - \cos \frac{\Gamma}{2} \right)^3 \cdot \left(\cos \theta + 2 \cot \frac{\Gamma}{4} \cdot \sin \theta \right)}}$
Friedman	$\tau = L \cdot \left(\frac{0,12}{\tan \alpha \cdot \omega^{0,9} \cdot D} + \frac{3 \cdot Q_{\text{gaz}}}{\sqrt{d_p} \cdot Q_{\text{solide}}} \right) \text{ à contre-courant}$
Nicole	$\tau = 0,393 \cdot \frac{L \cdot Z^{0,29}}{R \cdot \omega \cdot \tan \alpha}$
Hehl	$\tau \propto \omega^{-0,373} \cdot Q_v^{-0,6075}$
Chatterjee	$\tau = 0,049 \cdot \frac{L^3}{Q_v} \cdot \left(\frac{\theta}{\alpha} \right)^{1,054} \cdot \left(\frac{Q_v}{L^3 \cdot \omega} \right)^{0,981} \cdot \left(\frac{L}{R} \right)^{1,1}$

Tableau I- 10 : Relations de la littérature pour le calcul du temps de séjour moyen.

où $A = R^2 \cdot \cos^{-1} \left(\frac{R-h}{R} \right) - (R-h) \cdot \left(2 \cdot R \cdot h - h^2 \right)^{1/2}$

K et K' sont des constantes à déterminer expérimentalement

Les relations proposées sont d'une grande diversité, en particulier en ce qui concerne l'influence du débit d'alimentation sur le temps de séjour moyen. Elles seront comparées aux mesures expérimentales page 89.

à propos des fours munis de releveurs

Pour Miller (1942) et Prutton (1942), le nombre de releveurs a deux effets antagonistes sur le temps de séjour moyen dans un four tournant : moins il y a de releveurs, plus la quantité de poudre relevée à chaque révolution est faible, ce qui a tendance à augmenter le temps de séjour moyen dans le four ; mais pour un faible nombre de releveurs, une particule a davantage de chances de pouvoir rouler vers l'aval du four en surface du lit qui se forme au fond du four, ce qui a tendance à raccourcir le temps de séjour moyen. Globalement, pour un taux de remplissage relativement faible, le temps de séjour moyen diminue s'il y a peu de releveurs.

Malheureusement, aucune étude quantitative concernant le temps de séjour moyen dans les fours tournants munis de releveurs ou de chicanes, n'a été trouvée dans la littérature.

2/ Distribution des Temps de Séjour

Les mesures de Distribution des Temps de Séjour par traçage radioactif permettent d'apprécier l'importance de la dispersion axiale dans les fours tournants industriels. Plusieurs essais sont réalisés sur les deux fours COGEMA et FBFC afin d'évaluer l'influence de deux paramètres opératoires : le débit d'alimentation et la vitesse de rotation, la pente ne pouvant pas être modifiée sur les fours industriels. La méthodologie consiste à réaliser une injection de type créneau ou impulsion d' UF_6 plus enrichi au niveau de l'étuve alimentant le réacteur d'hydrolyse, et à suivre les réponses en entrée et en sortie du four tournant, à l'aide de sondes mesurant le rayonnement gamma.*

* Ces mesures ont été réalisées par le CEA de Grenoble (DAMRI).

1- mesure des Distributions des Temps de Séjour

Trois détecteurs à scintillation de type NaI (réglés pour ne tenir compte du signal qu'au-dessus de 100 keV) sont placés respectivement à l'entrée du réacteur d'hydrolyse ①, à l'entrée ② et à la sortie ③ du four tournant [Figure I- 40].

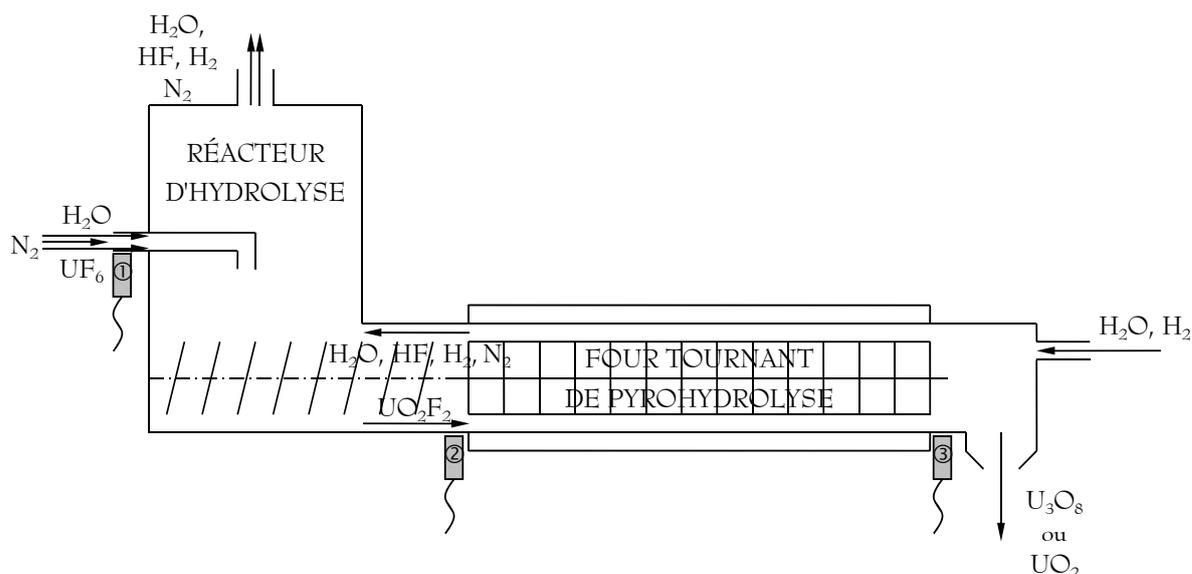


Figure I- 40 : Position des 3 détecteurs à scintillation.

Seuls les signaux des détecteurs ② et ③ sont analysés dans le cadre de cette étude. La Distribution des Temps de Séjour dans le réacteur d'hydrolyse pourrait être obtenue en comparant les signaux des sondes ① et ②, mais cet aspect ne concerne pas le four tournant lui-même et ne sera pas détaillé ici.

Les domaines de variation des paramètres sont choisis en fonction des conditions de fonctionnement des fours industriels. L'écoulement axial est étudié à l'aide de 6 essais dans un four COGEMA en faisant varier le débit d'alimentation entre 500 et 900 $\text{kg}_{\text{UF}_6}/\text{h}$ et la vitesse de rotation entre 1,6 et 2,7 tr/min. L'écoulement axial est étudié à l'aide de 6 essais dans un four FBFC en faisant varier le débit d'alimentation entre 60 et 100 $\text{kg}_{\text{UF}_6}/\text{h}$ et la vitesse de rotation entre 3 et 7 tr/min. Les paramètres opératoires utilisés lors des deux campagnes de mesures sont donnés dans le Tableau I- 11 et le Tableau I- 12. Lors de chaque essai, les débits et les températures sont maintenus constants afin d'assurer le régime stationnaire.

	1	2	3	4	5
débit d'alimentation [kg/h]	895	508	712	888	889
vitesse de rotation [tr/min]	2,1	2,1	2,1	2,7	1,6

Tableau I- 11 : Paramètres opératoires pour la campagne COGEMA.

	1	2	3	4	5	1 bis
débit d'alimentation [kg/h]	80,0	60,0	80,3	80,4	99,7	80,2
vitesse de rotation [tr/min]	7	3	3	5	6	7

Tableau I- 12 : Paramètres opératoires pour la campagne FBFC.

2- dépouillement des mesures de Distribution des Temps de Séjour

La comparaison des signaux en entrée et en sortie du four tournant permet de déterminer le régime d'écoulement axial dans les fours tournants COGEMA et FBFC, mais également le temps de séjour moyen dans chacun de ces fours.

1. à propos de l'analyse des Distributions des Temps de Séjour

L'approche systémique, imaginée par Danckwerts et poursuivie par Villermaux (1993), est utilisée pour décrire l'écoulement axial dans les fours tournants. La fonction distribution E est telle que $E(t) \cdot dt$ soit la fraction du débit de sortie ne contenant que des particules ayant séjourné dans le four tournant pendant un temps compris entre t et $t + dt$. Cette fonction distribution s'écrit :

➤ pour un réacteur piston :

$$E(t) = \delta(t - \tau) \quad (I-3)$$

* δ désigne ici la distribution dirac.

➤ pour une cascade de J cellules agitées (où J est grand) :

$$E(t) = \left(\frac{J}{\tau}\right)^J \cdot \frac{t^{J-1} \cdot \exp\left(-\frac{J \cdot t}{\tau} + (J-1)\right)}{(J-1)^{J-1} \cdot \sqrt{2\pi} \cdot (J-1)} \quad (\text{I-4})$$

➤ pour un réacteur piston avec dispersion axiale (caractérisée par le critère de Péclet) :

$$E(t) = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{Pe}{\pi \cdot \tau \cdot t}\right)^{1/2} \cdot \exp\left(-\frac{Pe \cdot (\tau - t)^2}{4 \cdot \tau \cdot t}\right) \quad (\text{I-5})$$

Dans le cas d'une injection de forme quelconque $x(t)$, la réponse $y(t)$ du modèle décrit par la fonction distribution E est telle que :

$$y(t) = \int_0^t x(u) \cdot E(t-u) \cdot du \quad (\text{I-6})$$

2. dépouillement des mesures

Pour chaque essai, les signaux à l'entrée et à la sortie du four tournant sont calculés à partir des mesures corrigées du bruit de fond, le signal étant normé par l'aire sous-tendue. L'erreur commise sur chaque signal, due à l'incertitude sur la statistique de comptage, est calculée à partir du signal brut. Les deux signaux sont ensuite comparés à l'aide du logiciel D.T.S. du LSGC, afin de déterminer le régime d'écoulement axial.

↳ calcul des signaux d'entrée et de sortie

Les courbes corrigées du bruit de fond sont fournies par le DAMRI. L'intensité du signal obtenu dépend de la position de la sonde (en particulier de l'angle solide qu'elle scrute, de l'épaisseur de paroi traversée par le signal, etc...). Chaque courbe doit par conséquent être normée par l'aire sous-tendue à la courbe du signal, qui est proportionnelle à la quantité de traceur introduite dans le four.

Pour les essais de la campagne FBFC, le signal à l'entrée du four présente une traînée (qui peut être très importante pour certains essais), alors que le signal en sortie ne présente pas ce type de traînée. L'interprétation d'un tel type de phénomène, a priori impossible, est délicate. Une première interprétation possible pourrait être que les particules correspondant à cette traînée en entrée sortiraient du four bien après la fin du pic en sortie. Cependant lors des essais, le signal de sortie est enregistré pendant une durée beaucoup plus longue que ce qui est représenté sur les courbes, et rien n'est observé. Or la traînée semble de plus en plus

importante au cours des 6 essais. La poudre d' UO_2F_2 pourrait adhérer aux parois et ressortir très progressivement par la suite. Ce phénomène n'étant observé que dans le four FBFC, une influence des chicanes est peut-être à considérer : elles pourraient provoquer une recirculation en début de four où le taux de remplissage est élevé, UO_2F_2 étant nettement moins dense que U_3O_8 . En dernier lieu, un problème au niveau de la mesure n'est pas à exclure. Faute de renseignements plus précis sur ce sujet, les simulations pour le four FBFC utilisent des signaux corrigés arbitrairement : le niveau du signal d'entrée avant et après les pics est mis à 0.

↳ estimation de l'incertitude sur la statistique de comptage.

L'incertitude sur la statistique de comptage est liée au fait que le flux photonique est poissonnien. Cette incertitude est calculée à partir du signal brut, c'est-à-dire non corrigé du bruit de fond, à l'aide l'expression (I-7).

$$\frac{1}{\sqrt{C}}, \text{ où } C \text{ est le nombre de coups.} \quad (\text{I-7})$$

↳ signaux en entrée et en sortie des fours tournants

Des signaux types sont représentés Figure I- 41 pour le four COGEMA et Figure I- 42 pour le four FBFC.

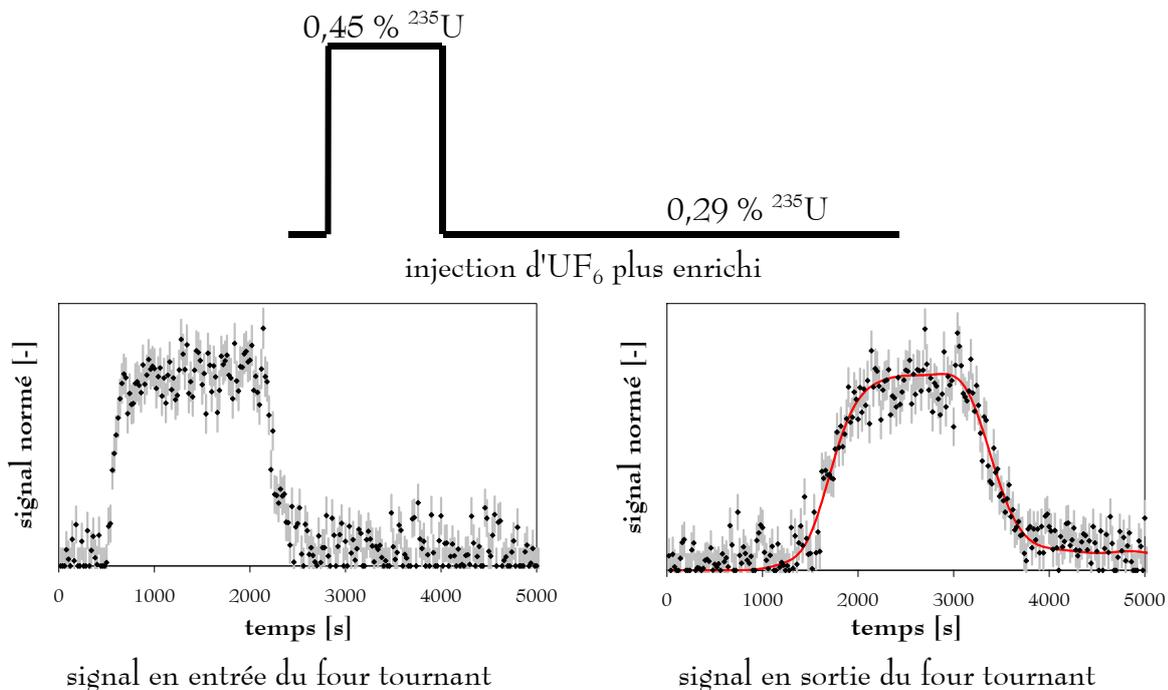


Figure I- 41 : Essai type de la campagne COGEMA. (essai 1)

Les incertitudes sur la statistique de comptage sont représentées sur les divers graphiques à l'aide de barres d'erreur.

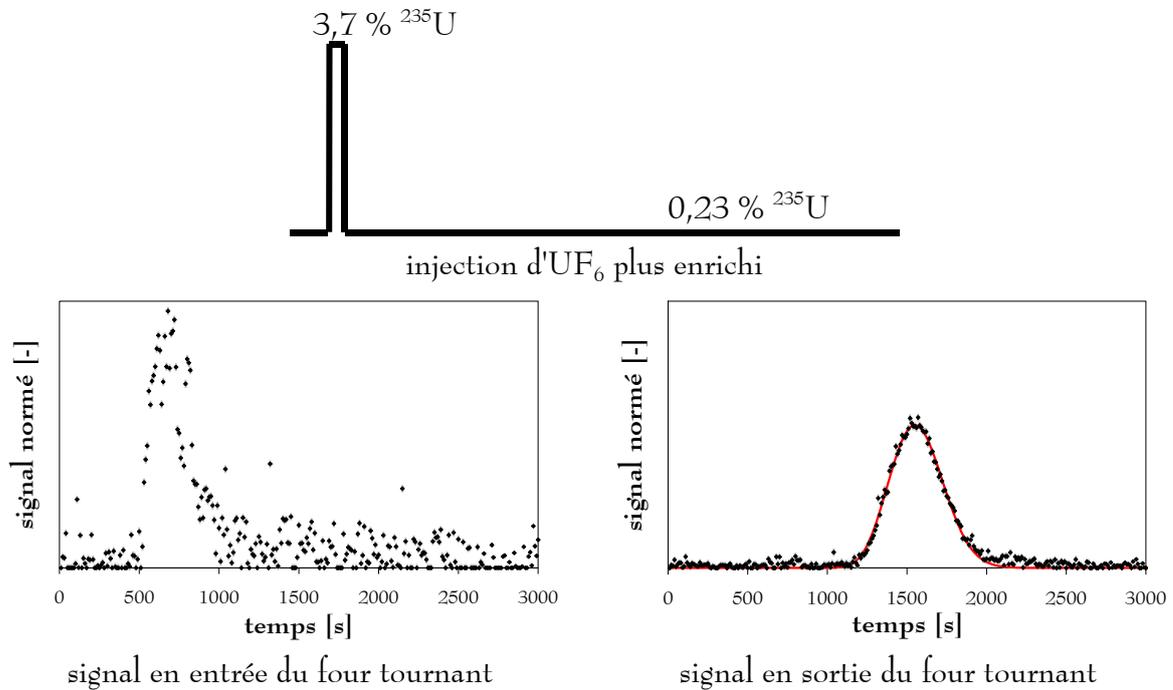


Figure I- 42 : Essai type de la campagne FBFC. (essai 1)

Les incertitudes sur la statistique de comptage sont représentées sur les divers graphiques à l'aide de barres d'erreur.

↳ comparaison des signaux

Le logiciel D.T.S. permet de calculer, à partir du signal mesuré en entrée, le nombre J de cellules agitées qu'il faut associer en cascade pour représenter de façon la plus satisfaisante possible le signal mesuré en sortie. La même simulation permet également de déterminer le temps de séjour moyen. Celui-ci est déterminé avec une grande précision (estimée à environ 1 minute pour le four COGEMA, et à mieux que 30 secondes pour le four FBFC).

Les signaux mesurés sont trop bruités pour que la méthode d'analyse des Distribution des Temps de Séjour par calcul statistique puisse donner des résultats cohérents.

3- résultats : régime d'écoulement axial et temps de séjour moyens

1. régime d'écoulement axial

Le régime d'écoulement axial pour chacun des fours est de type piston avec faible dispersion axiale, comme dans l'ensemble des résultats rapportés dans la littérature. Le nombre de cellules en cascade obtenu lors des simulations est en effet suffisamment grand [Tableau I- 13 et Tableau I- 14].

	1	2	3	4	5
temps de séjour moyen [min] (6,85 m)	19	32	23	16	26
nombre de réacteurs agités en cascade	31	37	41	37	25

Tableau I- 13 : Modélisation des D.T.S. pour la campagne COGEMA.

	1	2	3	4	5	1 bis
temps de séjour moyen [min] (4,30 m)	14,7	29,8	29,5	18,7	15,0	14,4
nombre de réacteurs agités en cascade	41	77	55	54	78	31

Tableau I- 14 : Modélisation des D.T.S. pour la campagne FBFC.

Deux corrélations ont été établies, pour rendre compte du nombre de réacteurs parfaitement agités à associer en cascade. Elles ne représentent pas parfaitement les résultats expérimentaux, qui ne varient pas toujours de façon régulière et monotone avec le débit d'alimentation ou la vitesse de rotation, mais pourraient être utilisées dans un code de calcul :

- pour COGEMA, $J = 36 + 10,88 \cdot (\omega - 2,1)$
- pour FBFC, $J = 55 - 5,14 \cdot (\omega - 3) - 1,10 \cdot (Q - 80)$

où ω est en tr/min et Q en $\text{kg}_{\text{UF}_6}/\text{h}$

Lorsque l'hypothèse d'incompressibilité n'est pas vérifiée, le nombre de cellules parfaitement agitées en cascade mesuré à l'aide des courbes de Distribution des Temps de Séjour est un nombre apparent J_{app} . Pour accéder au nombre réel J de cellules, il faudrait être capable de mesurer le débit molaire de traceur en entrée et en sortie des fours tournants. Ceci n'étant pas envisageable techniquement, le nombre de cellules parfaitement agitées en cascade utilisé par la suite sera le nombre apparent J_{app} .

2. corrélations donnant le temps de séjour moyen

Ces campagnes de mesures de Distribution des Temps de Séjour permettent d'établir deux corrélations donnant le temps de séjour moyen sur toute la longueur des fours industriels en fonction du débit d'alimentation ou de la vitesse de rotation :

- pour COGEMA, $\tau = \tau_o \cdot \left(\frac{\omega_o}{\omega}\right)^{0,9} \cdot \left(\frac{Q_o}{Q}\right)^{1,2}$
avec $\tau_o = 30$ min, $\omega_o = 2,1$ tr/min, $Q_o = 895$ $\text{kg}_{\text{UF}_6}/\text{h}$

- pour FBFC, $\tau = \tau_o \cdot \left(\frac{\omega_o}{\omega}\right)^{0,8} \cdot \left(\frac{Q_o}{Q}\right)^{0,2}$
avec $\tau_o = 17,4$ min, $\omega_o = 6$ tr/min, $Q_o = 99$ $\text{kg}_{\text{UF}_6}/\text{h}$

L'influence du débit d'alimentation est différente pour chacun des fours. Ceci pourrait être attribué à la présence de chicanes dans les fours FBFC, ou encore à la différence d'ordre de grandeur des débits d'alimentation, celui des fours COGEMA étant environ 10 fois supérieur à celui des fours FBFC.

La maquette en verre montrée Figure I- 43 permet d'observer l'influence des chicanes sur l'écoulement axial de la poudre dans les fours FBFC. Il est difficile de tirer des informations quantitatives des films réalisés, toutefois l'observation directe s'avère très intéressante puisqu'elle montre clairement qu'aux forts taux de remplissage, les chicanes freinent l'écoulement de la poudre de façon significative dans la partie inférieure du four, ainsi la hauteur du lit de poudre est supérieure en amont des chicanes. Cependant le mouvement du solide est extrêmement complexe, et en particulier, il semble qu'une certaine quantité de poudre, tombant sur la tranche des chicanes en quittant les releveurs, soit entraînée directement en aval de la chicane, ce qui a tendance à accélérer le transport longitudinal du solide. Pour mener à bien une étude plus poussée de l'influence des chicanes sur l'écoulement axial, il faudrait disposer d'une maquette avec une alimentation de poudre en continu, afin d'observer un régime stationnaire, ce qui n'était jamais le cas lors de ces premiers essais.



Figure I- 43 : Maquette longitudinale des fours FBFC.

4- comparaison avec les résultats de la littérature

1. relations disponibles dans la littérature donnant le temps de séjour moyen

Les relations de Sullivan (1927), Zablony (1965), Ronco (1960), Chatterjee (1983), Saeman (1951), Perron (1990) et Friedman (1949) peuvent être appliquées directement. Les relations de Kramers(1952)-Afacan(1990) et de Das Gupta (1991) permettent de calculer le profil de chargement [voir les détails dans le paragraphe sur les profils de chargement, page 94], puis le temps de séjour moyen, sans avoir à estimer de constante.

Pour toutes les relations, la longueur est prise égale à celle correspondant à l'écartement entre les deux détecteurs lors des essais, soit 6,85 mètres pour le four COGEMA et 4,30 mètres pour le four FBFC. Pour les relations de Sullivan, Zablotny, Ronco, Chatterjee, Saeman et Perron, l'angle de talus est pris égal à la moyenne des angles de talus des différentes poudres, soit 37 °. Pour les relations de Ronco et Chatterjee, Q_v est pris égal au débit volumique moyen sur le four. Pour la relation de Ronco, l'angle d'inclinaison du lit par rapport à l'axe du four est pris égal à 2 ° (le temps de séjour calculé est d'ailleurs identique pour 2 ou 10 °). Pour la relation de Saeman, l'angle de remplissage est pris égal à l'angle de remplissage moyen pour chaque four : une première série de Γ_{moyen} est obtenue à l'aide de la relation de Kramers-Afacan et une seconde série à l'aide de la relation de Das Gupta. Pour la relation de Perron, une première série de profils d'angle de remplissage est obtenue à l'aide de la relation de Kramers-Afacan et une seconde série à l'aide de la relation de Das Gupta. Pour la relation de Friedman, des calculs sont effectués pour divers diamètres de particules ($d_p = 1, 20$ et $40 \mu\text{m}$). Pour les relations de Sullivan, Zablotny, Ronco, Chatterjee et Perron, les constantes sont ajustées à l'aide de l'essai 1 pour chaque four (fonctionnement nominal) ; les valeurs des constantes ajustées sont données dans le Tableau I- 15.

	COGEMA	FBFC
Sullivan	0,190	0,359
Zablotny	0,274	0,242
Ronco	4,218 et 0,564	9,228 et 0,765
Chatterjee	0,123	0,216
Perron	0,026 et 0,019	0,103 et 0,044

Tableau I- 15 : Valeurs des constantes ajustées.

2. résultats : comparaison avec les valeurs mesurées

Les résultats des calculs sont présentés dans les Tableau I- 16 et Tableau I- 17 pour les valeurs des temps de séjour moyens, et dans le Tableau I- 18 pour l'influence du débit et de la vitesse de rotation.

		essai 1	essai 2	essai 3	essai 4	essai 5
débit d'alimentation [kg/h]		895	508	712	888	889
débit de gaz [kg/h]		121,4	80,1	98,2	115,8	115,6
vitesse de rotation [tr/min]		2,1	2,1	2,1	2,7	1,6
temps de séjour moyen [min]	expérimental	19	37	23	16	26
	SULLIVAN	19	19	19	15	25
	ZABLOTNY	19	19	19	15	25
	RONCO	19	19	19	14	27
		21	22	21	16	26
	CHATTERJEE	19	19	19	15	25
	AFACAN	28	30	28	22	36
	DAS GUPTA	25	28	26	20	31
	SAEMAN	33	30	32	24	48
		32	29	31	24	46
	PERRON	19	12	17	13	16
		19	12	16	12	28
	FRIEDMAN	54	63	55	52	52
		13	15	13	12	12
9		10	9	9	9	

Tableau I- 16 : Temps de séjour moyens calculés à partir des relations de la littérature.
(four COGEMA)

		essai 1	essai 2	essai 3	essai 4	essai 5
débit d'alimentation [kg/h]		80,0	60,0	80,3	80,4	99,7
débit de gaz [kg/h]		20,9	17,9	20,9	20,9	23,2
vitesse de rotation [tr/min]		7	3	3	5	6
temps de séjour moyen [min]	expérimental	14,5	29,5	28,9	18,4	14,9
	SULLIVAN	14,5	33,8	33,8	20,3	16,9
	ZABLOTNY	14,5	33,8	33,8	20,3	16,9
	RONCO	14,5	44,7	44,7	22,7	17,8
		13,5	30,3	29,5	18,5	13,5
	CHATTERJEE	14,5	33,5	33,3	20,2	16,8
	AFACAN	13,8	30,2	29,3	18,6	14,1
	DAS GUPTA	13,2	28,4	27,2	17,6	13,5
	SAEMAN	11,1	27,6	28,9	16,1	12,9
		11,0	27,3	28,5	16,0	12,8
	PERRON	19,0	36,7	50,1	22,2	24,9
		19,0	36,0	48,7	22,0	24,9
	FRIEDMAN	64,7	74,3	64,9	64,5	57,7
		14,7	17,2	15,1	14,8	13,2
10,5		12,3	10,8	10,6	9,4	

Tableau I- 17 : Temps de séjour moyens calculés à partir des relations de la littérature.
(four FBFC)

Les relations de Saeman, Kramers-Afacan, Das Gupta et Ronco, pour lesquelles il n'est pas nécessaire d'ajuster de constante, conduisent à des valeurs de temps de séjour moyen du même ordre de grandeur que les mesures expérimentales. En particulier, les trois dernières relations donnent des valeurs très proches des mesures effectuées sur le four FBFC.

	COGEMA		FBFC	
	débit d'alimentation	vitesse de rotation	débit d'alimentation	vitesse de rotation
expérimental	-1,2	-0,9	-0,2	-0,8
SULLIVAN	0,0	-1,0	0,0	-1,0
ZABLOTNY	0,0	-1,0	0,0	-1,0
RONCO	0,0	-1,3	/	-1,3
	-0,1	-0,9	-0,1	-0,9
CHATTERJEE	0,0	-1,0	0,0	-1,0
AFACAN	-0,1	-0,9	-0,1	-0,9
DAS GUPTA	-0,2	-0,8	-0,2	-0,8
SAEMAN	0,2	-1,3	0,2	-1,1
PERRON	0,8	/	1,1	-1,2
	0,9	-1,6	1,0	-1,1
FRIEDMAN	-0,3	/	-0,5	/
	-0,3	/	-0,4	0,0
	-0,3	/	-0,4	0,0

Tableau I- 18 : Influence du débit et de la vitesse de rotation sur les temps de séjour moyens calculés.

"/" signale que la régression linéaire conduit à un coefficient de corrélation trop différent de 1.

Les relations utilisées ne permettent pas de différencier les deux fours en ce qui concerne l'influence de la vitesse de rotation ou le débit d'alimentation. L'influence de la vitesse de rotation est tout à fait conforme aux observations expérimentales pour la plupart des relations (sauf celle de Friedman). L'influence du débit d'alimentation n'est pas bien représentée par les relations de Sullivan et Zabloutny (qui ne font pas intervenir le débit), ni par la relation de Chatterjee (dans laquelle le débit apparaît à une puissance globale proche de 0), ni même par les relations de Saeman et Perron, ni enfin par la relation de Friedman (dont le second terme rend compte de l'entraînement des particules par le contre-courant gazeux). Seules les relations de Kramers-Afacan, de Das Gupta et de Ronco (qui, comme la relation de Perron, font intervenir un profil de chargement) rendent correctement compte des variations de temps de séjour moyen avec le débit d'alimentation pour le four FBFC, mais sous-estiment ces variations pour le four COGEMA.

En conclusion, les relations de Kramers-Afacan, de Das Gupta et de Ronco semblent bien adaptées pour représenter le mouvement du solide dans les fours FBFC, tant pour l'estimation des temps de séjour moyens que la représentation de l'influence du débit d'alimentation et de la vitesse de rotation. En revanche, aucune relation ne semble bien adaptée pour représenter le mouvement du solide dans les fours COGEMA, en particulier en ce qui concerne l'influence du débit d'alimentation sur le temps de séjour moyen.

3/ profil de chargement et chargement total

1- exploitation de la bibliographie

La relation de Kramers (I- 13) permet de calculer la hauteur du lit à diverses cotes. La relation de Das Gupta (I- 14) permet le même calcul pour les fours horizontaux.

$$\frac{dh}{dx} = \frac{\tan \alpha}{\cos \theta} - \frac{3 \cdot Q_v \cdot \tan \theta}{4\pi \cdot \omega \cdot R^3} \cdot \left[\frac{2 \cdot h}{R} - \left(\frac{h}{R} \right)^2 \right]^{-3/2} \quad (\text{I- 13})$$

$$\frac{dh}{dx} = - \frac{3 \cdot Q_v \cdot \tan \theta}{4\pi \cdot \omega \cdot R^3} \cdot \left[\frac{2 \cdot h}{R} - \left(\frac{h}{R} \right)^2 \right]^{-3/2} \cdot \frac{\sqrt{\frac{2 \cdot h}{R} - \left(\frac{h}{R} \right)^2} - \left(1 - \frac{h}{R} \right)^2 \cdot \ln \left(\frac{1 + \sqrt{\frac{2 \cdot h}{R} - \left(\frac{h}{R} \right)^2}}{1 - \frac{h}{R}} \right)}{\cos^{-1} \left(1 - \frac{h}{R} \right) - \left(1 - \frac{h}{R} \right) \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot h}{R} - \left(\frac{h}{R} \right)^2}} \quad (\text{I- 14})$$

La résolution numérique peut être effectuée à l'aide de la méthode de Runge-Kutta d'ordre 4, avec comme condition limite $h_L = h_{\text{barre}}^*$, soit $h_L/R = 0,144$ et $0,172$ respectivement pour les fours COGEMA et FBFC.

* Selon les suggestions d'Afacan,

- ♦ sans releveur, sans diaphragme, $h_L = 2 dp$
- ♦ sans releveur, avec diaphragme en sortie, $h_L = R - R_{\text{diaph}} + 2 dp$

À partir des profils de hauteur de lit ainsi calculés, les profils de chargement et les profils de vitesse axiale du lit correspondants peuvent être obtenus à l'aide des relations (I- 15).

$$Z = \frac{A}{\pi \cdot R^2} \quad \text{et} \quad u = \frac{Q_v}{A} \quad (\text{I- 15})$$

$$\text{où la section du lit est } A = R^2 \cdot \cos^{-1}\left(\frac{R-h}{R}\right) - (R-h) \cdot (2 \cdot R \cdot h - h^2)^{1/2}$$

Ces relations permettent également de prédire le temps de séjour moyen dans le four tournant pour des paramètres donnés à l'aide de la relation (I- 16), utilisée par Kramers-Afacan et par Das Gupta.

$$\tau = \frac{\int_0^L A \cdot dx}{Q_v} \quad (\text{I- 16})$$

Le modèle de Ronco, quant à lui, concerne des lits de poudre formant un angle ψ constant par rapport à l'axe du four. Ronco propose une expression (I- 17) donnant cet angle.

$$\alpha + \psi = 0,30 \cdot \frac{u}{\omega \cdot R} \cdot \sin \theta \cdot \frac{1}{\bar{Z}^{0,75}} \quad (\text{I- 17})$$

où u est la vitesse (constante) du lit et \bar{Z} la fraction de chargement total du four

modifications

Les modèles de Kramers-Afacan et de Das Gupta s'appliquent dans le cas d'un débit volumique constant. Pour tenter de tenir compte de la variation de débit, le calcul du temps de séjour

-
- ♦ avec releveur, sans diaphragme, $h_L = h_{\text{barre}} + 2 d_p$
 - ♦ avec releveur, avec diaphragme en sortie, $h_L = R - R_{\text{diaph}} + 2 d_p$

En l'absence d'équipements internes, l'évacuation de la poudre impose une hauteur de lit en sortie de four de l'ordre du diamètre de particule. En présence d'un diaphragme en sortie de four, le problème peut être ramené au cas précédent avec un "diamètre d'évacuation" égal à $R - R_{\text{diaph}}$. En présence de releveurs, une certaine quantité de poudre est retenue en permanence dans la partie supérieure du cylindre et ne peut s'évacuer librement. La hauteur équivalente correspondant à la quantité de poudre ainsi retenue correspond environ à la hauteur d'un releveur. Enfin le cas où il y a à la fois un diaphragme en sortie et des releveurs revient au deuxième cas, car la hauteur du diaphragme est généralement supérieure à la hauteur des releveurs.

moyen peut être effectué à l'aide de la relation (I- 18), en utilisant la valeur du débit à la cote de calcul.

$$\tau = \int_0^L \frac{dx}{u} = \int_0^L \frac{A}{Q_v} \cdot dx \quad (\text{I- 18})$$

Le modèle de Das Gupta concerne les fours horizontaux. Les premiers calculs ont montré qu'il est indispensable de tenir compte de l'inclinaison, même faible, du four. Par conséquent, il faut utiliser la relation (I- 19) au lieu de (I- 14).

$$\frac{dh}{dx} = \frac{\tan \alpha}{\cos \theta} - \frac{3 \cdot Q_v \cdot \tan \theta}{4\pi \cdot \omega \cdot R^3} \cdot \left[\frac{2 \cdot h}{R} - \left(\frac{h}{R} \right)^2 \right]^{-3/2} \cdot \frac{\sqrt{\frac{2 \cdot h}{R} - \left(\frac{h}{R} \right)^2} - \left(1 - \frac{h}{R} \right)^2 \cdot \ln \left(\frac{1 + \sqrt{\frac{2 \cdot h}{R} - \left(\frac{h}{R} \right)^2}}{1 - \frac{h}{R}} \right)}{\cos^{-1} \left(1 - \frac{h}{R} \right) - \left(1 - \frac{h}{R} \right) \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot h}{R} - \left(\frac{h}{R} \right)^2}} \quad (\text{I- 19})$$

Le modèle de Ronco peut lui aussi être adapté au cas présent. Pour cela, il est appliqué dans chaque tranche de four, à l'aide de l'expression (I- 20). La variation du débit volumique (et donc de la vitesse u) est ainsi prise en compte, la fraction \bar{Z} de chargement total est remplacée par le taux de remplissage Z à chaque cote, et l'angle d'inclinaison du lit est tel que $\frac{dh}{dx} = -\tan \psi$.

$$\frac{dh}{dx} = -\tan \left(K' \cdot \frac{4 \cdot Q_v \cdot \sin \theta}{\pi \cdot \omega \cdot D^3 \cdot Z^{0,75}} - \alpha \right) \quad (\text{I- 20})$$

La constante K' doit être ajustée à l'aide des mesures expérimentales de temps de séjour moyen.

2- résultats

Des exemples de résultats de calcul sont donnés Figure I- 44 et Figure I- 45. Les profils de conversion dans les fours n'étant pas connus, ces calculs sont effectués pour des profils de conversions supposés (illustrés sur la Figure I- 44 et la Figure I- 45).*

* Les profils de chargement obtenus à partir des profils de conversion calculés par le modèle sont donnés Figure IV- 18 page 201 et Figure IV- 23 page 206.

Le taux de remplissage est globalement plus élevé selon Kramers-Afacan que selon Das Gupta, lui-même plus élevé que celui calculé à l'aide du modèle de Ronco. D'après ces trois modèles, le taux de remplissage est globalement plus élevé pour un débit d'alimentation plus élevé (Figure I- 46), et pour une vitesse de rotation plus faible (Figure I- 47).

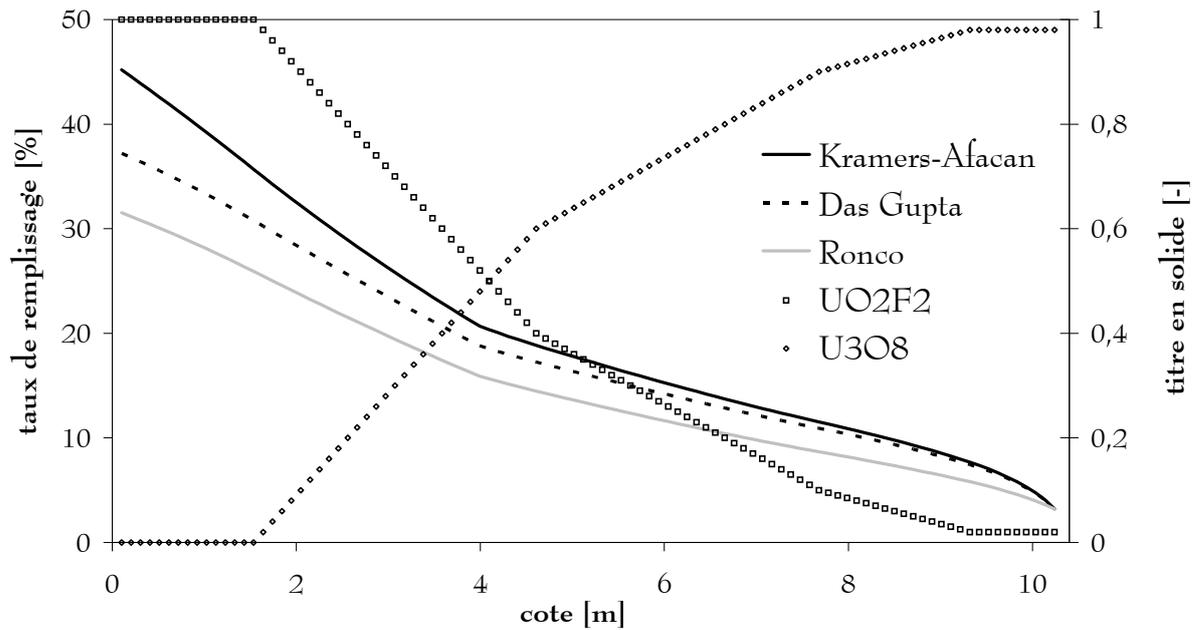


Figure I- 44 : Exemple de calcul de profils de chargement dans un four COGEMA. (débit d'alimentation de 895 kg_{UF6}/h ; vitesse de rotation de 2,1 tr/min)

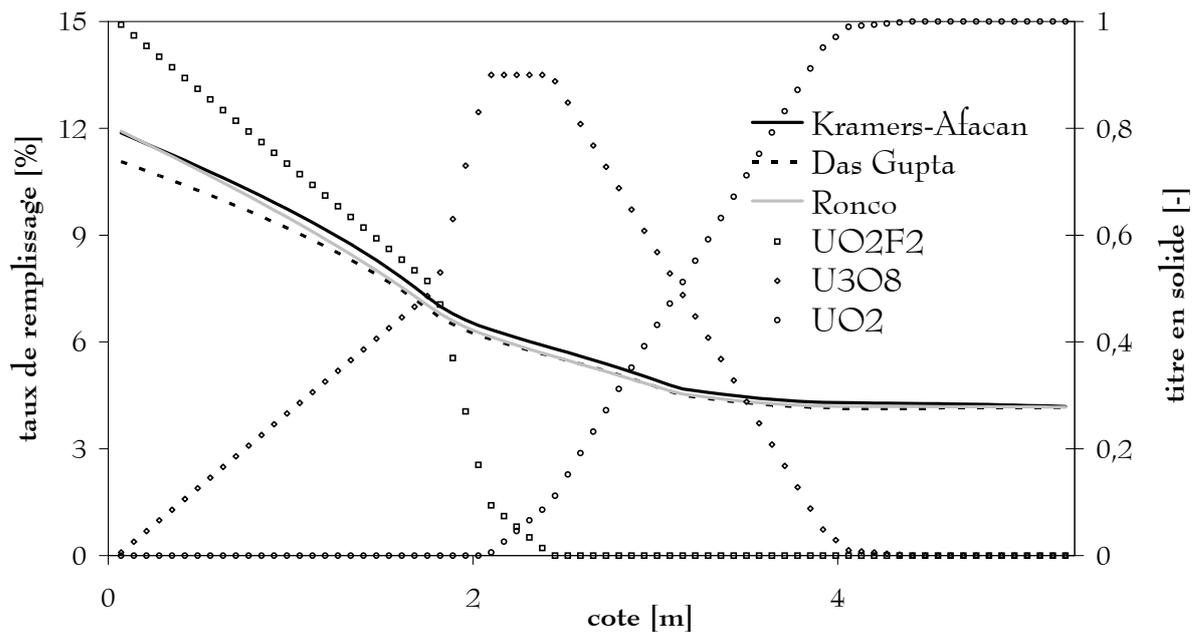


Figure I- 45 : Exemple de calcul de profils de chargement dans un four FBFC. (débit d'alimentation de 80,0 kg_{UF6}/h ; vitesse de rotation de 7 tr/min)

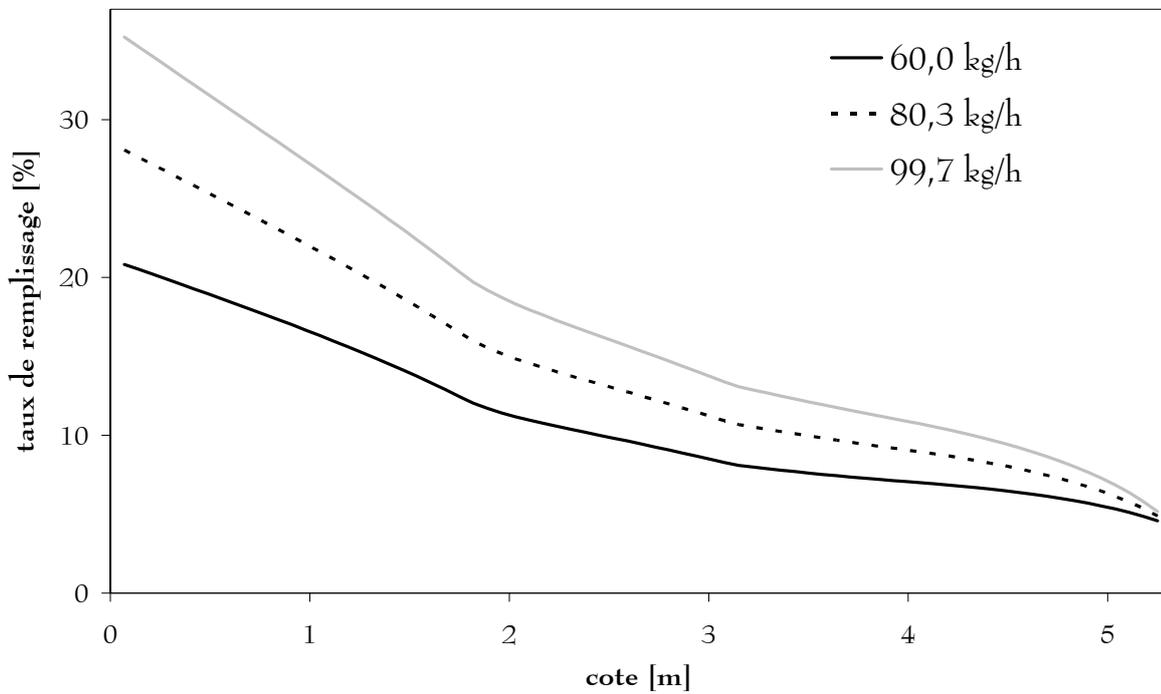


Figure I- 46 : Influence du débit d'alimentation.
(four FBFC ; vitesse de rotation de 3 tr/min)

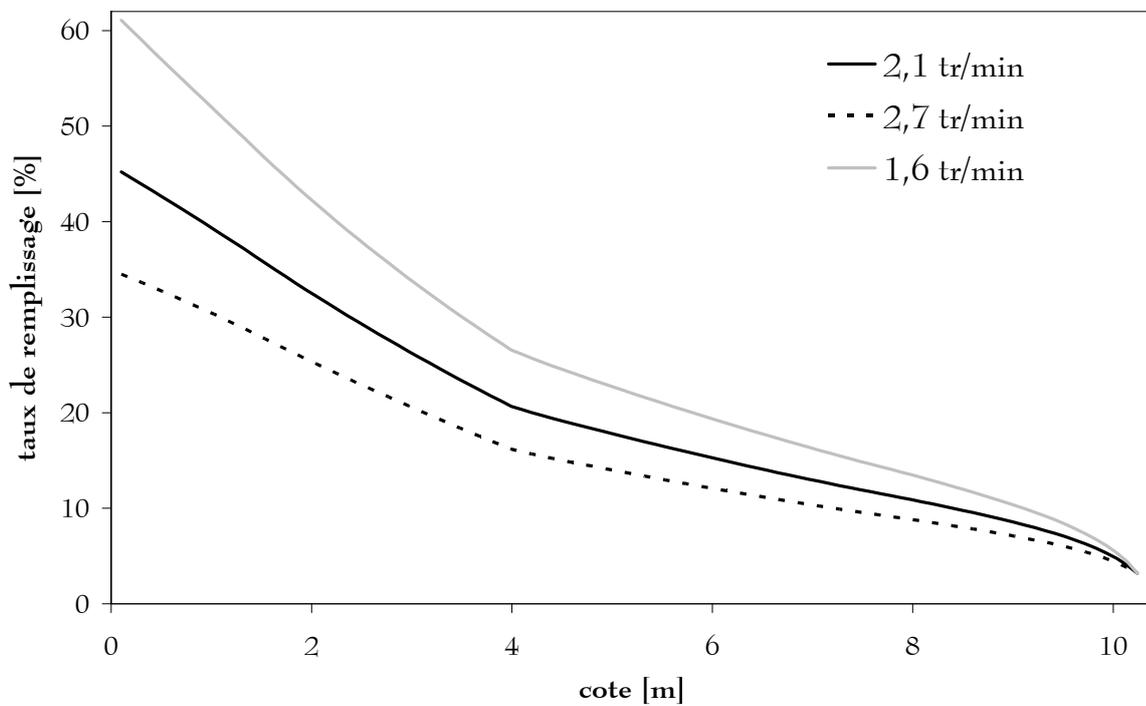


Figure I- 47 : Influence de la vitesse de rotation.
(four COGEMA ; débit d'alimentation de 890 kg_{UF6}/h)

↳ sensibilité aux paramètres clés

Selon Kramers-Afacan, Das Gupta et Ronco, le taux de remplissage est globalement plus élevé pour des angles de talus plus élevés. Pour des valeurs "raisonnables" de la condition limite h_1/R en sortie (entre 0,05 et 0,3 pour les fours COGEMA et entre 0,05 et 0,2 pour les fours FBFC), l'influence sur le temps de séjour moyen comme sur le taux de remplissage est minime quel que soit le modèle. Pour tous les modèles, le taux de remplissage est globalement plus élevé pour des masses volumiques plus faibles ; par ailleurs, la masse volumique (pour des valeurs entre la masse volumique tassée et la masse volumique apparente) n'a pas d'influence sur le temps de séjour moyen. Enfin la forme du profil de conversion a une influence conséquente sur le temps de séjour moyen comme sur le taux de remplissage quel que soit le modèle.

3- validation

Malheureusement, il n'a pas été possible à ce jour de réaliser des mesures de profil de chargement sur les fours industriels, ni même de construire une maquette spécifique pour réaliser ces mesures. Toutefois, une mesure de chargement total du four a pu être effectuée sur l'un des fours COGEMA. Alors que le four fonctionnait en régime permanent avec un débit d'alimentation de 600 kg_{UF6}/h et une vitesse de rotation de 2,1 tr/min, l'alimentation a brusquement été interrompue. La poudre produite a été stockée dans un conteneur séparé, puis pesée : 370 kg d' U_3O_8 ont ainsi été produits jusqu'à la vidange complète du four.*

Plusieurs calculs ont été effectués dans ces conditions de débit d'alimentation et de vitesse de rotation : avec les trois modèles disponibles et pour trois profils de conversion. La masse de poudre m mesurée lors de l'expérience peut être calculée à partir du profil de chargement, mais elle n'est pas égale au chargement total H du four [relations (I- 21) et (I- 22)]. L'ensemble des résultats est présenté dans le Tableau I- 5.

$$m = \frac{1}{L} \cdot \int_0^L (\phi_{UO_2F_2}(z) + \phi_{UO_3}(z) + \phi_{U_3O_8}(z)) \cdot M_{U_3O_8} \cdot t_{sej}(z) \cdot dz \quad (I- 21)$$

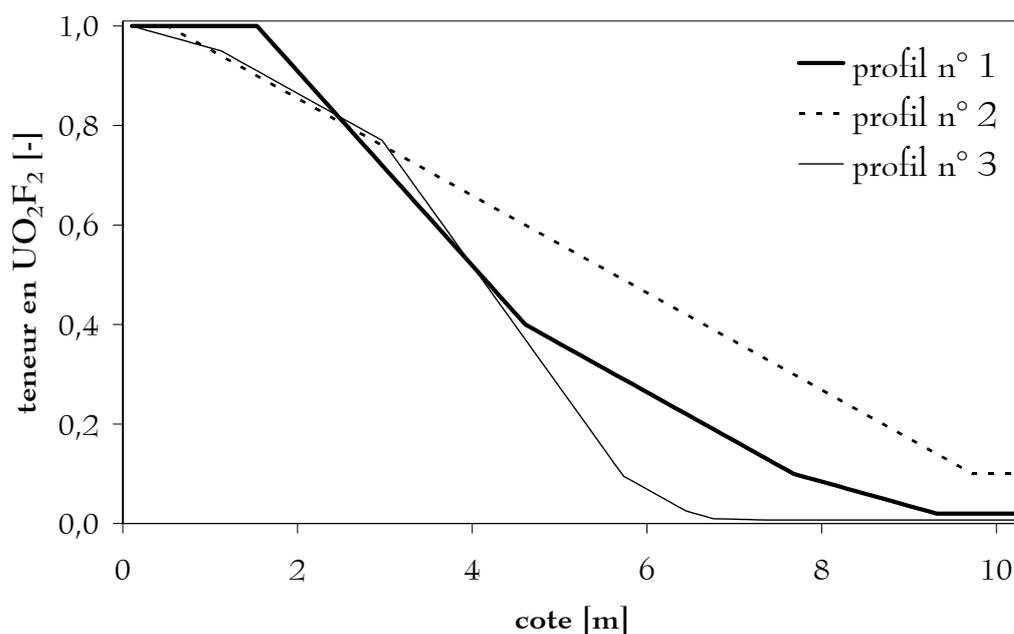
$$H = \frac{1}{L} \cdot \int_0^L (\phi_{UO_2F_2}(z) \cdot M_{UO_2F_2} + \phi_{UO_3}(z) \cdot M_{UO_3} + \phi_{U_3O_8}(z) \cdot M_{U_3O_8}) \cdot t_{sej}(z) \cdot dz \quad (I- 22)$$

* L'inconvénient de cette méthode est de donner la masse de poudre contenue dans l'ensemble du procédé de conversion, y compris dans le réacteur d'hydrolyse, dont la "capacité" est inconnue.

profil de conversion *		n°1	n°2	n°3
masse totale d' U_3O_8 [kg]	Kramers-Afacan	404	452	389
	Das Gupta	377	415	364
	Ronco	303	339	289
	mesure	370		

Tableau I- 19 : Masse totale d' U_3O_8 produit.

L'ordre de grandeur est respecté, toutefois les masses calculées varient de façon significative suivant le modèle utilisé et le profil de conversion considéré : la valeur moyenne calculée est de $370 \text{ kg} \pm 22 \%$. Si cet essai ne remet pas fondamentalement en cause les modèles choisis, il ne les valide pas pour autant, car d'autres profils de chargement pourraient conduire à la même masse. D'autant que selon les opérateurs des fours industriels, des taux de remplissages de l'ordre de 45 % en entrée de four semblent surestimés.



*

CONCLUSION

Le mouvement transversal de la charge solide a été étudié en détails.

Une étude expérimentale a permis de déterminer la **loi de déchargement** des relevés aux températures du procédé. Cette loi est la même pour les deux fours, et elle est invariante avec la vitesse de rotation dans les conditions utilisées industriellement. Elle est légèrement déformée pour les très faibles ou les forts taux de remplissage.

pour UO_2F_2 : $\xi = 0,00012 \cdot (\gamma_F - \gamma)$, entre $\gamma_I = -2^\circ$ et $\gamma_F = 131^\circ$

pour les oxydes : $\xi = 0,00035 \cdot (\gamma_F - \gamma)$, entre $\gamma_I = 84^\circ$ et $\gamma_F = 131^\circ$

La **vitesse de chute** des essais de poudre a été mesurée dans un gaz stagnant, elle est de l'ordre de 1 m s^{-1} .

Ces mesures expérimentales sont utilisées pour le calcul de la répartition moyenne de la poudre dans une section droite de four. Ce calcul est uniquement basé sur des considérations géométriques. La proportion de poudre se trouvant dans la zone gazeuse est d'environ 1 %, celle relevée par l'ensemble des relevés est de 8 % dans le cas des fours FBFC et 13 % dans le cas des fours COGEMA, toujours dans les conditions de fonctionnement nominales.

Le mouvement axial de la charge solide a été étudié à l'aide de mesures de Distribution des Temps de Séjour, et complétée par l'utilisation de modèles issus de la littérature.

Deux couples de corrélations ont été établis expérimentalement, permettant de calculer d'une part le temps de séjour moyen et d'autre part la **dispersion axiale** dans les fours COGEMA et FBFC.

$$\text{pour les fours COGEMA : } \begin{cases} \tau = 30 \cdot \left(\frac{2,1}{\omega}\right)^{0,9} \cdot \left(\frac{895}{Q}\right)^{1,2} \\ J = 36 + 10,88 \cdot (\omega - 2,1) \end{cases}$$

$$\text{pour les fours FBFC : } \begin{cases} \tau = 17,4 \cdot \left(\frac{6}{\omega}\right)^{0,8} \cdot \left(\frac{99}{Q}\right)^{0,2} \\ J = 55 - 5,14 \cdot (\omega - 3) - 1,10 \cdot (Q - 80) \end{cases}$$

avec τ en min, ω en tr/min, et Q en $\text{kg}_{\text{UF}_6}/\text{h}$

Trois modèles de la littérature semblent convenir pour le calcul du profil de chargement de ces fours, ce sont ceux de **Kramers(1952)-Afacan(1990)**, de **Das Gupta (1991)** et de **Ronco (1960)**, malheureusement une validation complète n'a pas pu être effectuée.

L'influence des marteaux n'a pas été étudiée et ne sera pas prise en compte dans le modèle.

Chapitre 2 : étude cinétique

La modélisation globale des fours tournants de défluoration et réduction du difluorure d'uranyle nécessite la connaissance des vitesses de réaction. Les études rapportées dans la littérature sont généralement réalisées dans des conditions de température et de composition gazeuse différentes de celles des fours industriels. Aussi est-il indispensable de mener une étude cinétique dans les conditions correspondant au fonctionnement de ces fours. De plus leur géométrie particulière impose la mise en place d'un modèle spécifique tenant compte de la répartition moyenne de la poudre déterminée au premier chapitre.

Pour aider à l'interprétation des mesures de lois cinétiques par thermogravimétrie, il est nécessaire de connaître en détails le schéma réactionnel dans les conditions de température et de composition gazeuse des fours industriels.

Les lois de vitesse mesurées seront ensuite intégrées à un modèle cinétique rendant également compte des résistances au transport de matière par transfert externe et par diffusion.

I.	étude expérimentale des réactions	105
	1/ schémas réactionnels	105
	2/ lois cinétiques	109
II.	modèle cinétique	130
	1/ principe général	130
	2/ étude détaillée pour chaque réaction	133
	3/ coefficients de transferts	136
	4/ équilibre thermodynamique	138

I. ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DES RÉACTIONS

La morphologie des poudres étant connue, il est maintenant nécessaire de déterminer le schéma réactionnel de la transformation d' UO_2F_2 en U_3O_8 (ou UO_2) aux températures et compositions gazeuses rencontrées dans le procédé industriel, pour être à même d'exploiter au mieux les essais thermogravimétriques.

1/ schémas réactionnels

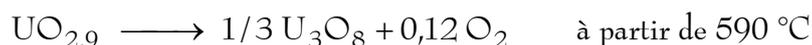
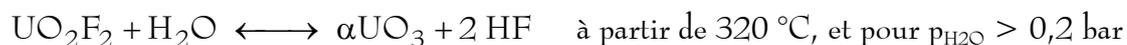
1- bibliographie *

1. pyrohydrolyse d' UO_2F_2 en U_3O_8

Seleznev (1974) étudie la réaction de pyrohydrolyse d' UO_2F_2 en U_3O_8 en présence de vapeur d'eau dans un four à résistance et identifie le schéma réactionnel suivant :



Favre (1977) étudie également la réaction de pyrohydrolyse en thermobalance, et caractérise les produits par diffraction des rayons X. Il détermine le schéma réactionnel suivant :



Il note que lors des expériences à haute température, le passage par UO_3 et $\text{UO}_{2,9}$ n'est pas détectable, les trois étapes pouvant alors être considérées comme simultanées.

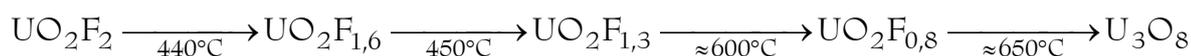
* La synthèse bibliographique présentée ici est en grande partie basée sur le travail de Sandrine BOUTIN (Rapport COGEMA du 8 avril 1998, numéro SQE/LB/98/0138/DH/CJ).

Chaillot (2000) étudie quant à lui la pyrohydrolyse d' UO_2F_2 par Analyse Thermique à Vitesse de Transformation Contrôlée. Les intermédiaires réactionnels sont caractérisés par diffraction des rayons X : il s'agit de αUO_3 et $\text{UO}_{2,9}$.

2. défluoration et réduction d' UO_2F_2

Fulconis (1996) et Morato (1997) étudient les transformations d' UO_2F_2 dans diverses atmosphères gazeuses, respectivement par analyse thermogravimétrique à vitesse contrôlée avec caractérisation des produits par diffraction des rayons X, et en thermobalance avec analyse statique par diffraction des rayons X ou encore par analyse dynamique par diffraction des rayons X. Ils établissent les schémas réactionnels suivants en fonction des atmosphères considérées :

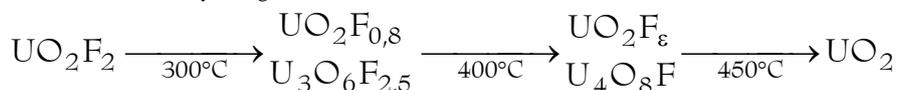
➤ sous air



➤ sous vide



➤ sous hydrogène



3. réduction d' UO_3

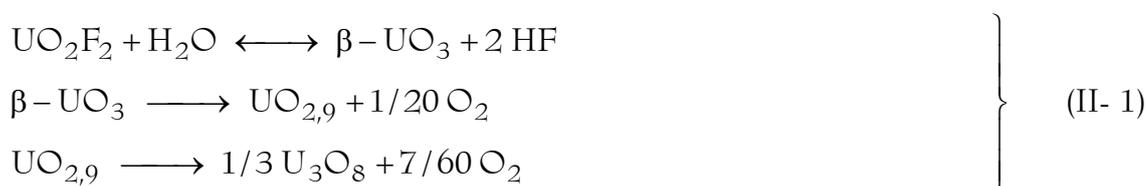
Les auteurs* qui étudient la réduction d' UO_3 en UO_2 par l'hydrogène, identifient l'intermédiaire U_3O_8 ou ses formes non stoechiométriques, ainsi que parfois U_4O_9 et UO_{2+x} .

* Morrow (1960), Notz (1960), De Marco (1960), Dell-Wheeler (1964), Le Page (1974), Gilardi (1993) et Challier (1993).

2- détermination expérimentale

Devant le grand nombre d'intermédiaires réactionnels mis en évidence par les travaux rapportés dans la littérature, une proposition de schéma réactionnel a été faite par Françoise Morato et Célia Lepeyre, sous la direction du Professeur Robert Fourcade au LAMMI à Montpellier.*

La première partie de cette étude permet d'établir le schéma réactionnel suivant, sous air ambiant :



Les intermédiaires réactionnels sont identifiés par diffraction des rayons X in situ lors du chauffage, et par diffraction des rayons X à température ambiante après refroidissement rapide du milieu réactionnel. Le diffractogramme du premier intermédiaire réactionnel est donné Figure II- 1, il s'agit de la variété usuellement notée β du trioxyde d'uranium, reconnaissable par le doublet situé entre 14 et 15 ° θ . Le diffractogramme de la Figure II- 2 est celui du second intermédiaire réactionnel $\text{UO}_{2,9}$. Les raies de diffraction sont situées au même endroit que celles d' U_3O_8 [cf. Figure 11 page 28]. Toutefois les raies de plus faible intensité des doublets à 13 et 17 degrés thêta sont à gauche et non à droite comme dans le cas d' U_3O_8 . La dernière phase observée lors de la réaction est U_3O_8 .

La seconde partie de l'étude permet d'apprécier l'influence de la température et de la pression partielle de vapeur d'eau sur la pyrohydrolyse d' UO_2F_2 .

Le schéma réactionnel reste identique quelle que soit la pression partielle de vapeur d'eau, mais les températures de réaction sont nettement réduites lorsque cette pression partielle augmente. Ainsi la pyrohydrolyse de UO_2F_2 sous 380 mbar d' H_2O conduit au produit final U_3O_8 dès 550 °C, contre 680 °C sous 55 mbar d' H_2O .

Pour une pression partielle de vapeur d'eau de 300 mbar, la réaction par immersion rapide de l'échantillon dans le milieu réactionnel se déroule selon le schéma réactionnel (II- 1) jusqu'à 700 °C. À partir de 800 °C, le passage d' UO_2F_2 à U_3O_8 a lieu directement sans qu'aucun intermédiaire ne soit décelable.

* "Caractérisation des intermédiaires intervenant dans le pyrolyse de UO_2F_2 sous atmosphère ambiante", F. Morato, R. Fourcade - "Influence de la pression partielle d'eau sur la pyrohydrolyse de UO_2F_2 ", C. Lepeyre, F. Morato, R. Fourcade

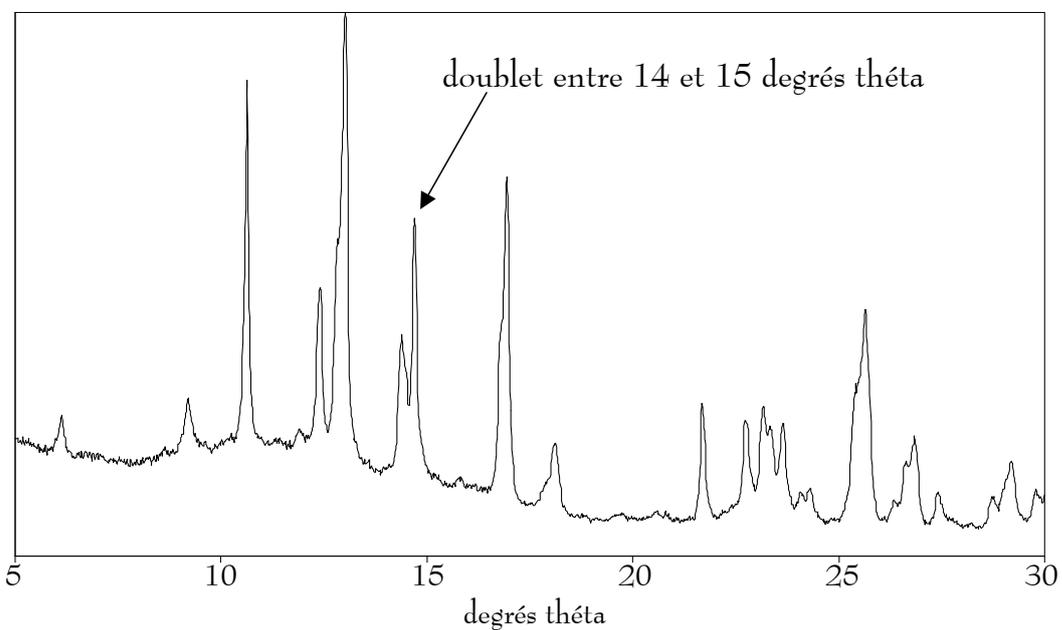


Figure II- 1 : Diffractogramme du premier intermédiaire réactionnel : $\beta\text{-UO}_3$.

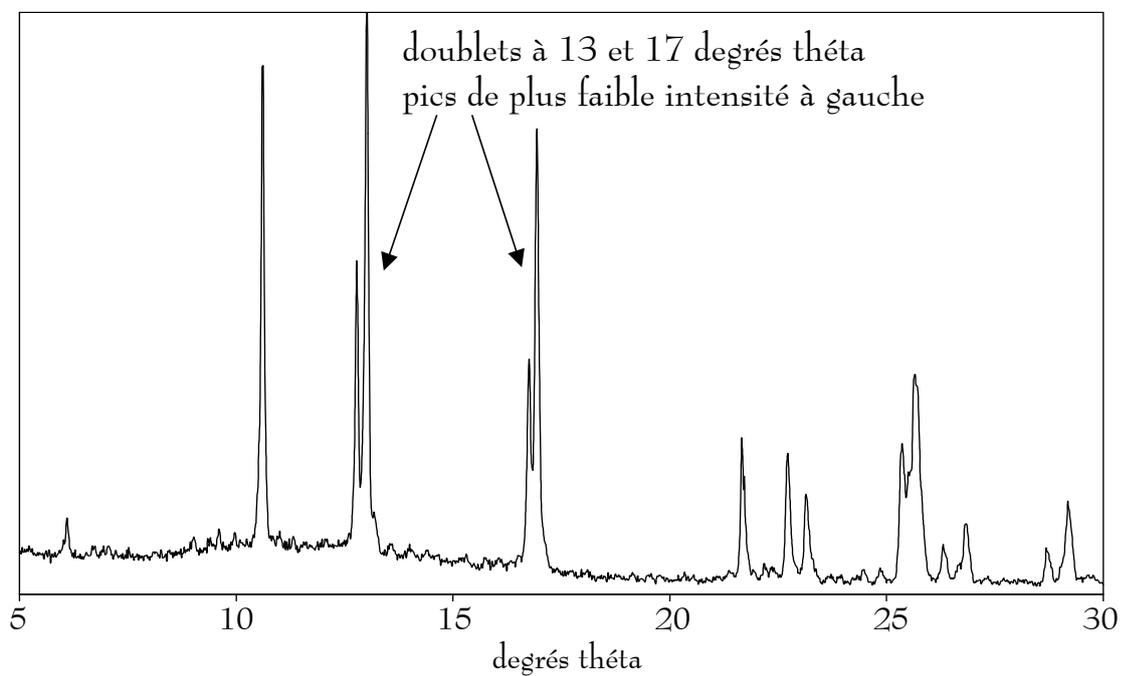


Figure II- 2 : Diffractogramme du second intermédiaire réactionnel : $\text{UO}_{2.9}$.

3- données thermodynamiques

Les données thermodynamiques concernant $\text{UO}_{2,9}$ n'étant pas disponibles, seules trois étapes réactionnelles sont retenues dans le Tableau II- 1, qui présente aussi la réaction de recombinaison de l'hydrogène et de l'oxygène.

	$\Delta_r H^\circ$ [kJ mol ⁻¹]	$\Delta_r G^\circ$ [kJ mol ⁻¹]
$\text{UO}_2\text{F}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{UO}_3 + 2 \text{HF}$	-121,7	51,9
$\text{UO}_3 = \text{UO}_{8/3} + 1/6 \text{O}_2$	-34,9	17,8
$\text{UO}_{8/3} + 2/3 \text{H}_2 = \text{UO}_2 + 2/3 \text{H}_2\text{O}$	54,6	-66,5
$1/2 \text{O}_2 + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O}$	241,9	228,7

Tableau II- 1 : Données thermodynamiques. (à 298 K)

2/ lois cinétiques

Le schéma réactionnel étant connu, il est maintenant possible d'aborder les mesures de vitesses réactionnelles.

1- bibliographie *

1. pyrohydrolyse d' UO_2F_2 en U_3O_8

Seleznev (1974) obtient la loi cinétique (II- 2). Il travaille avec environ 500 mg de poudre d' UO_2F_2 (coupe granulométrique 40-60 μm ; surfaces spécifiques de 2,2 et 3,4 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), entre 420 et 580 °C, et avec des pressions partielles de vapeur d'eau entre 0,2 et 0,7 atm. Il identifie la désorption d'HF comme étant l'étape limitante dans l'hypothèse d'un modèle à cœur rétrécissant.

* La synthèse bibliographique présentée ici est en grande partie basée sur le travail de Sandrine BOUTIN (Rapport COGEMA du 8 avril 1998, numéro SQE/LB/98/0138/DH/CJ).

$$r = 10 \cdot \exp\left(\frac{-102160}{R \cdot T}\right) \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2} - 9,5 \cdot 10^{-3} \cdot \exp\left(\frac{-12350}{R \cdot T}\right) \cdot p_{\text{HF}} \quad (\text{II- 2})$$

où r est la vitesse superficielle en $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$,

pour $420 < T < 580 \text{ }^\circ\text{C}$, $0,1 < p_{\text{H}_2\text{O}} < 0,65 \text{ bar}$, $0 < p_{\text{HF}} < 0,1 \text{ bar}$

Favre (1977) obtient pour la même réaction une loi cinétique définie sur quatre domaines de température et de pression totale différentes, selon les relations (II- 3). Il travaille avec environ 500 mg de poudre d' UO_2F_2 (surfaces spécifiques de 0,5 ; 5,5 et 6,6 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), entre 350 et 550 $^\circ\text{C}$, et avec des pressions partielles de vapeur d'eau entre 0,25 et 0,4 atm. Un exemple de résultat obtenu par Favre est montré Figure II- 3.

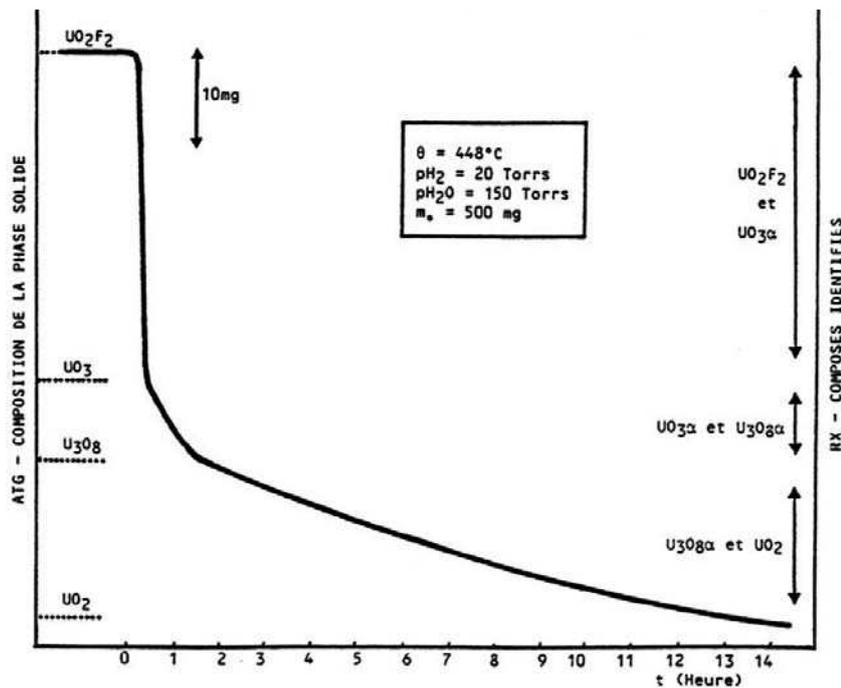


Figure II- 3 : Courbe thermogravimétrique typique obtenue par Favre.

$$\left. \begin{aligned}
 & \underline{T < 733 \text{ K} \quad ; \quad P_{\text{totale}} > 0,27 \text{ bar}} \\
 & \frac{dX}{dt} = 1,806 \cdot 10^{10} \cdot \exp\left(-\frac{158840}{R \cdot T}\right) \cdot \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2}}{6,39 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2} + 4,67} \cdot \frac{P_{\text{inerte}}}{227,2 \cdot P_{\text{inerte}} - 37,66} \\
 & \underline{T < 733 \text{ K} \quad ; \quad P_{\text{totale}} < 0,13 \text{ bar}} \\
 & \frac{dX}{dt} = 2,031 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(-\frac{96267}{R \cdot T}\right) \cdot \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{12,0 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} + 0,105} \cdot \frac{P_{\text{inerte}}}{48,8 \cdot P_{\text{inerte}} - 0,688} \\
 & \underline{T > 743 \text{ K} \quad ; \quad P_{\text{totale}} > 0,27 \text{ bar}} \\
 & \frac{dX}{dt} = 3,448 \cdot 10^3 \cdot \exp\left(-\frac{87362}{R \cdot T}\right) \cdot \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2}}{17,5 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2} + 23,15} \\
 & \underline{T > 743 \text{ K} \quad ; \quad P_{\text{totale}} < 0,13 \text{ bar}} \\
 & \frac{dX}{dt} = 2,024 \cdot 10^7 \cdot \exp\left(-\frac{142120}{R \cdot T}\right) \cdot \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{37,0 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} + 0,087}
 \end{aligned} \right\} \text{(II- 3)}$$

Chaillot (2000) obtient, toujours pour la même réaction, une énergie d'activation de 146 kJ mol^{-1} et un ordre réactionnel $0,5$ par rapport à la vapeur d'eau. Il travaille entre 450 et $570 \text{ }^\circ\text{C}$, avec des pressions partielles de vapeur d'eau entre 61 et 327 mbar .

2. réduction d' UO_3 en U_3O_8

Plusieurs auteurs ont établi une loi cinétique pour la réduction d' UO_3 en U_3O_8 , dont les constantes caractéristiques sont présentées dans le Tableau II- 2.

	énergie d'activation [kJ mol ⁻¹]	ordre	domaine de température étudié
Notz (1960)	105	0,75 à 0,85	450-550 °C
Morrow (1960)	104 ± 4	0,78	550 °C
De Marco (1960)	113	/	300-400 °C
Le Page (1974)	44 ± 12	0,9 ± 0,04	500-650 °C

Tableau II- 2 : Lois cinétiques de la littérature pour la réduction $\text{UO}_3 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8$.

$$\text{La vitesse est donnée par } \frac{dX}{dt} = \text{constante} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \cdot P_{\text{H}_2}^n$$

3. réduction d' U_3O_8 en UO_2

Le Tableau II- 3 présente la synthèse des constantes caractéristiques des lois cinétiques pour la réduction d' U_3O_8 en UO_2 .

	énergie d'activation [kJ.mol ⁻¹]	ordre n par rapport à H ₂	"ordre" m par rapport au solide	domaine de température étudié
Notz (1960)	128 ± 8	0,75 à 0,89	0	450 à 550 °C
Morrow (1960)	117 ± 4	0,78	0	550 °C
De Marco (1960)	163	0,43 ± 0,03	0	300-400 °C
Le Page (1974)	88,5 ± 7	0,88 ± 0,04	0,6 à 0,3	500-650 °C
Gilardi (1993)	155	0,5 à 1,9	1	300-500 °C
Dell (1964)	128	/	0	500-600 °C
Brun (1997)	modèle de germination croissance			510-600 °C

Tableau II- 3 : Lois cinétiques de la littérature pour la réduction $U_3O_8 \rightarrow UO_2$.

$$\text{La vitesse est donnée par } \frac{dX}{dt} = \text{constante} \cdot p_{H_2}^n \cdot (1-X)^m \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right),$$

avec X degré d'avancement de la réaction (X = 1 pour UO_2 pur)

2- détermination expérimentale

Pour déterminer la loi cinétique nécessaire à la mise en place du modèle global de four, la réaction $UO_2F_2 \rightarrow U_3O_8$ est étudiée par thermogravimétrie couplée à une analyse des gaz. Un plan d'expérience est établi afin de quantifier l'influence sur la vitesse de réaction de la température et de la composition gazeuse, en particulier des teneurs en vapeur d'eau, en hydrogène et en fluorure d'hydrogène. En effet, les études rapportées dans la littérature ne couvrent pas convenablement les domaines de variation de ces paramètres dans les fours industriels [Tableau II- 4].

		H ₂ O	H ₂	N ₂	HF
FBFC	sortie	64,4	31,6	4	0
	entrée	56,2	14,8	3,4	25,6
COGEMA	sortie	83,5	10,6	5,9	0
	entrée	43,6	0	4,3	51,4

Tableau II- 4 : Compositions gazeuses typiques dans les fours industriels.
(en % molaires)

1. dispositif expérimental

La campagne d'essais a été réalisée au Laboratoire de Recherche de COMURHEX Pierrelatte. Le dispositif expérimental utilisé est schématisé Figure II- 4.

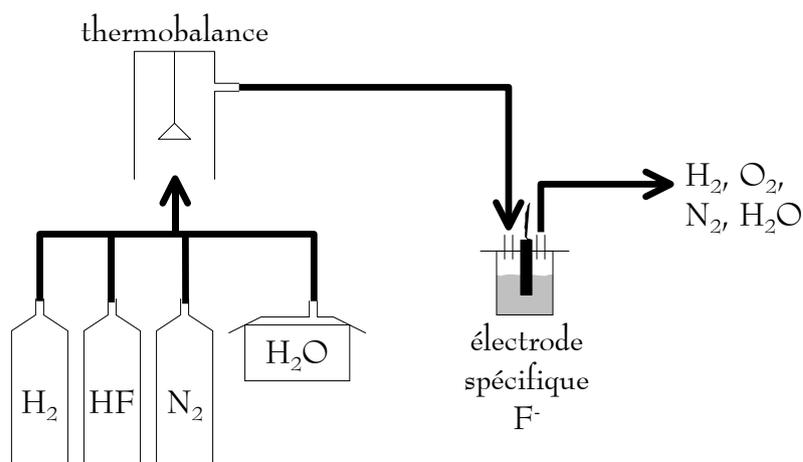


Figure II- 4 : Dispositif expérimental pour l'étude cinétique à COMURHEX.

production du mélange gazeux

Un mélange H₂O + H₂ + HF + N₂ est produit dans les proportions souhaitées grâce aux 3 débitmètres-régulateurs installés sur les circuits d'alimentation en H₂, HF et N₂, la vapeur d'eau étant quant à elle produite par un évaporateur OMICRON, également avec un débit réglable (entre 0 et 50 l/h). Les circuits sont tracés à 150 °C afin d'éviter toute condensation.

étude gravimétrique

La thermobalance SETARAM est munie d'une nacelle cylindrique de 7 mm de diamètre, permettant d'avoir une hauteur de poudre de 7 à 8 mm en moyenne. Elle est en tôle de platine pour éviter tout risque de chute de la poudre d'une part et de corrosion d'autre part. La thermobalance est alimentée en gaz réactif par le bas. Le four à résistance en inox est refroidi

avec de l'eau à 80 °C pour éviter les problèmes de condensation. Le fléau de la balance est protégé des gaz corrosifs par un contre-courant d'azote.

Un échantillon d'environ 50 mg d' UO_2F_2^* est placé dans la nacelle. Celle-ci est ensuite suspendue au fléau puis introduite rapidement dans le four de la thermobalance alors que celui-ci est déjà à la température de l'expérience. Dès la stabilisation du fléau, le mélange gazeux alimente l'enceinte et la perte de masse est enregistrée en fonction du temps.

analyse des produits

La production d' HF est suivie en continu par ionométrie : le gaz sortant de la thermobalance vient lécher† une solution tampon (d'un volume de 200 à 400 ml) dans laquelle plonge une électrode spécifique au lanthane. Celle-ci permet de mesurer la concentration en ions F^- par dosage potentiométrique. L'analyse des gaz sortant de l'ionomètre par chromatographie n'a pas pu être effectuée comme prévu, car les à-coups de pressions provoqués par les manœuvres des vannes pour l'alimentation des colonnes se répercutaient dans la balance en déstabilisant la nacelle, ce qui d'une part perturbait la mesure de masse, et d'autre part risquait de provoquer des retours de gaz corrosifs vers le fléau de la balance.

La poudre issue de l'expérience est caractérisée par diffraction des rayons X au LAMMI à Montpellier. Elle est ensuite analysée par le Laboratoire de Contrôle de FBFC à Romans pour déterminer la teneur résiduelle en fluor, par pyrohydrolyse puis mesure à l'électrode spécifique.

remarques

Une longue étude préliminaire a été nécessaire pour mettre au point le dispositif expérimental. En particulier, du fait des problèmes d'envol de la poudre, il n'est pas possible de travailler avec un débit gazeux total de plus de 25 l/h. De ce fait, l'évaporateur d'eau est utilisé dans le bas de sa gamme de production, et donc avec une précision assez médiocre (fluctuations de 7 à 11 %).

Un comportement curieux est observé au niveau de l'ionomètre. En effet, en l'absence de poudre réactive, sous un simple balayage d'azote, la concentration en fluor croît continuellement dans la solution. Le signal de fond est de l'ordre de 10^{-6} à $2 \cdot 10^{-6}$ mol l^{-1} min $^{-1}$, soit environ 7 % du signal à mesurer au cours d'une expérience. L'hypothèse émise pour expliquer ce phénomène est la dépassivation progressive des surfaces métalliques du circuit de la thermobalance. Une correction du signal ionométrique est donc nécessaire pour tenir compte de ce phénomène. Comme la valeur du signal de fond ne semble pas corrélée à la température ou à la teneur en vapeur d'eau, la correction est effectuée en considérant que la

* Les échantillons de poudre utilisés sont issus des prélèvements effectués sur le four COGEMA en fonctionnement.

† Il a en effet été montré, lors de tests de mise au point de la méthode et d'étalonnage, que la mesure était meilleure dans cette configuration que lors d'un barbotage. En outre, le léchage est préférable pour les mesures avec la thermobalance puisqu'il évite les fluctuations de pression dues au bulle à bulle.

production parasite est constante dans le temps pour chaque expérience. Elle est calculée juste avant le début de l'essai, lorsque le dispositif est en température et sous balayage d'azote.

L'injection des gaz réactifs était tardive lors des premiers essais, et la perte de masse était déjà importante à cet instant ce qui rend l'interprétation des courbes gravimétriques délicate ; ce défaut a été corrigé par la suite.

↳ plan d'essais

Les 17 essais réalisés sont récapitulés dans le Tableau II- 5.

essai	N ₂	H ₂ O	H ₂	HF	température
1	100	0	0	0	600
2	40	60	0	0	800
3	55	45	0	0	800
4	55	45	0	0	600
5	55	45	0	0	700
6	55	45	0	0	500
7	70	30	0	0	600
8	70	30	0	0	800
9	40	60	0	0	600
10	100	0	0	0	800
11	25	45	30	0	700
12	10	45	45	0	700
13	45	30	0	25	700
14	20	30	0	50	700
15	100	0	0	0	120
16	55	45	0	0	600
17	70	30	0	0	700

Tableau II- 5 : Plan d'essais pour l'étude cinétique à COMURHEX.

(les compositions gazeuses sont données en % molaires et les températures en °C)

L'essai 16 est effectué avec un débit total de 30 Nl/h au lieu de 20 pour les autres essais.

2. dépouillement des essais

Les résultats bruts sont d'une part les mesures effectuées sur la thermobalance, à savoir la masse et la température en fonction du temps, et d'autre part les données enregistrées par

l'ionomètre, c'est-à-dire la concentration en fluor dans la solution tampon en fonction du temps.

La balance étant tarée en début d'essai avec la nacelle et le débit gazeux, la masse mesurée est directement la masse de poudre. De même, l'ionomètre est étalonné avant chaque essai à l'aide de solutions témoins, afin que le signal de sortie de l'ionomètre soit directement donné en concentration de fluor. Il faut déterminer le signal de fond pour le retrancher du signal donné par l'ionomètre, et vérifier que la température dans la thermobalance est bien stable. Il faut enfin caler les instants initiaux des deux séries de mesures.

↳ normalisation des mesures de masse

Les masses d'échantillons étant différentes pour chaque essai, il est nécessaire de normaliser les mesures pour pouvoir comparer les expériences entre elles. Du fait des fluctuations de masse lors de l'introduction de la poudre d' UO_2F_2 , et du manque de précision sur sa composition exacte, en particulier en ce qui concerne l'humidité, il n'est pas possible de normaliser les courbes de perte de masse par rapport à la masse initiale. Aussi la normalisation est-elle effectuée par rapport à la masse finale, en se basant sur les caractérisations de la poudre correspondante.

La masse réduite de référence est 1 pour U_3O_8 pur. La masse réduite \bar{m} est calculée à chaque instant à l'aide de la relation (II- 4), à partir de la masse m mesurée par la thermobalance, de la masse m_{finale} sur le palier en fin de réaction et de la masse réduite du produit final (qui n'est pas toujours U_3O_8 pur). Cette dernière est obtenue en divisant par la masse molaire d' U_3O_8 (sous sa forme monomère $\text{UO}_{8/3}$) la masse molaire du produit (ou du mélange de produits) caractérisé par diffraction des rayons X et dosage du fluor résiduel.

$$\bar{m}(t) = \frac{m(t)}{m_{\text{finale}}} \cdot \bar{m}_{\text{produit final}} \quad (\text{II- 4})$$

Les courbes peuvent également être présentées en terme d'avancement X , celui-ci étant calculé à l'aide de la relation (II- 5). X vaut 1 pour U_3O_8 pur.

$$X(t) = \frac{\frac{m(t)}{m_{\text{finale}}} - \frac{M_{\text{initiale}}}{M_{\text{UO}_{8/3}}}}{1 - \frac{M_{\text{initiale}}}{M_{\text{UO}_{8/3}}}} \quad (\text{II- 5})$$

↳ normalisation des mesures de concentration en fluor

Tout comme pour les mesures de masse, il est nécessaire de normaliser les mesures de concentration en fluor. Cette transformation est effectuée à l'aide de la relation (II- 6). La

concentration réduite en fluor \bar{F} est obtenue à partir de la concentration en fluor F , de la masse initiale de poudre dans la nacelle, de la masse molaire de la poudre initiale et du nombre d'atomes de fluor par atome d'uranium dans cette poudre. La masse initiale est mesurée à l'aide d'une balance de précision juste avant l'introduction de la nacelle dans la thermobalance.

$$\bar{F}(t) = F(t) \cdot \left(\frac{m_{\text{initiale}}}{M_{\text{initiale}}} \cdot n_{\text{initial}} \right) \quad (\text{II- 6})$$

3. résultats

Le Tableau II- 6 récapitule les caractérisations effectuées sur les poudres finales. Un exemple de diffractogramme, obtenu lors de l'essai 1 bis, est montré Figure II- 5 : il est identifié comme étant un mélange d' UO_2F_2 et d' U_3O_8 , grâce à la présence de la raie à 8,48 degrés thêta, et aux doublets à 13 et 17 degrés thêta avec les raies de plus faible intensité à droite. Le dosage du fluor permet ensuite de quantifier la teneur en UO_2F_2 , et donc de positionner le palier de masse final dans l'échelle des masses réduites.

Le produit final est le plus souvent U_3O_8 ou U_3O_{8-x} , mais le produit final contient parfois UO_3 ou $\text{UO}_{2,9}$, et même UO_2F_2 résiduel. Le produit caractérisé par diffraction des rayons X pour les essais sous hydrogène n'est pas UO_2 mais U_3O_8 . L'examen complet des courbes thermogravimétrique révèle à la fin de ces essais une prise de masse qui correspond quantitativement à la ré-oxydation d' UO_2 en U_3O_8 . Le produit final obtenu au palier pour ces essais (avant la prise de masse) sera donc considéré comme étant UO_2 .

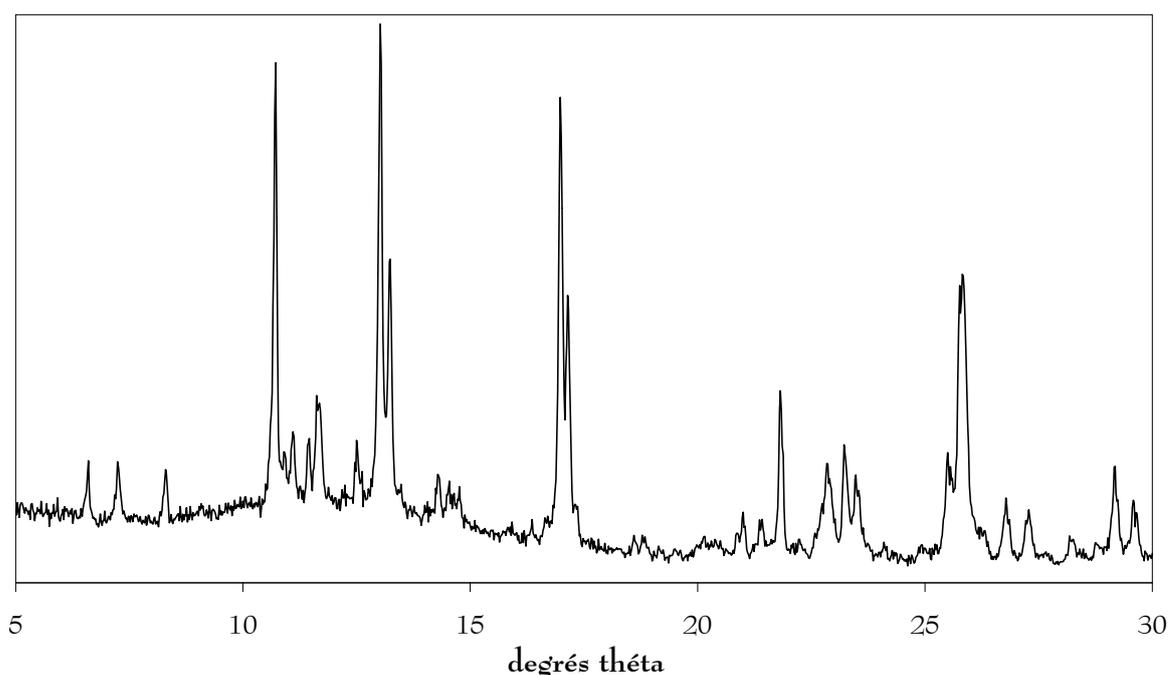


Figure II- 5 : Diffractogramme d'un mélange d' UO_2F_2 et d' U_3O_8 (essai 1 bis).

essai	couleur	caractérisation par diffraction des rayons X	teneur en fluor [$\mu\text{g F} / \text{g poudre}$]	pourcentage d' UO_2F_2 dans l'hypothèse d'un mélange $\text{U}_3\text{O}_8 + \text{UO}_2\text{F}_2$
1	marron dessus jaune dessous	U_3O_8		
1 bis	vert olive	$\text{U}_3\text{O}_8 + \text{UO}_2\text{F}_2$	45679	37,0
2	noir	U_3O_8		
2 bis	olive noire	U_3O_{8-x}	2222	1,8
3	noir	U_3O_{8-x}		
3 bis	olive noire	U_3O_{8-x}		
4	olive noire	$\text{U}_3\text{O}_8 + \text{UO}_3 + \text{UO}_2\text{F}_2$		
5	olive noire	U_3O_8	628	0,5
6	marron clair	$\text{UO}_{2,9}$	1871	1,5
7	vert olive	$\text{U}_3\text{O}_8 + \text{UO}_3 + \text{UO}_2\text{F}_2$	6615	5,4
8 bis	olive noire	U_3O_8	208	0,2
9	olive noire	U_3O_8		
10	olive noire	U_3O_8		
11	olive noire	$\text{U}_3\text{O}_{8-x} + \text{UO}_3$		
12	olive noire	U_3O_{8-x}	2386	1,9
13	olive noire	$\text{U}_3\text{O}_8 + \text{UO}_2\text{F}_2$	166	0,1
14 bis	olive noire			
15	jaune	UO_2F_2		
16	vert olive	U_3O_8		
17	vert olive	U_3O_8		

Tableau II- 6 : Caractérisation des produits issus des essais en thermobalance.

Des exemples de courbes normalisées sont donnés Figure II- 6 à Figure II- 8. Un exemple de comparaison de courbes d'avancement est montré sur la Figure II- 9.

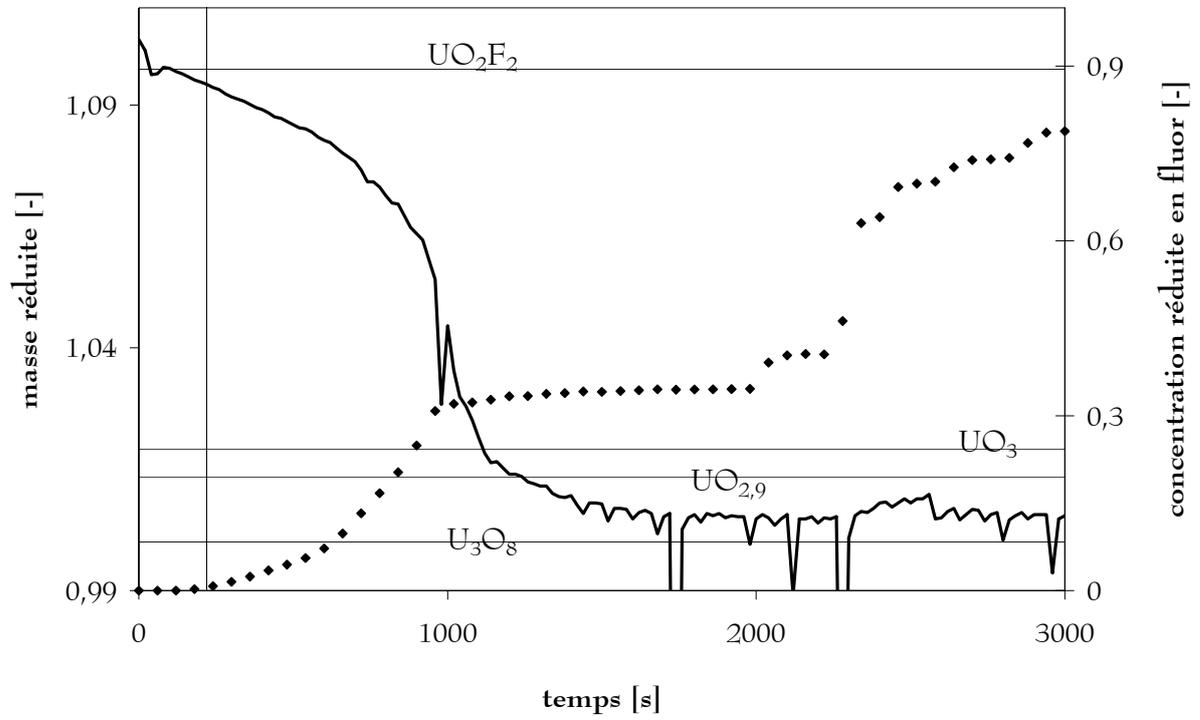


Figure II- 6 : Perte de masse et concentration en fluor.

essai 4 – 45 % d' H_2O – 600 °C

La perte de masse est tracée en trait plein et l'échelle correspondante est donnée à gauche ;
 la concentration réduite en fluor est tracée en pointillés et l'échelle correspondante est à droite ;
 les traits horizontaux positionnent les masses réduites des différents produits purs ;
 le trait vertical indique l'instant d'injection des gaz réactifs.

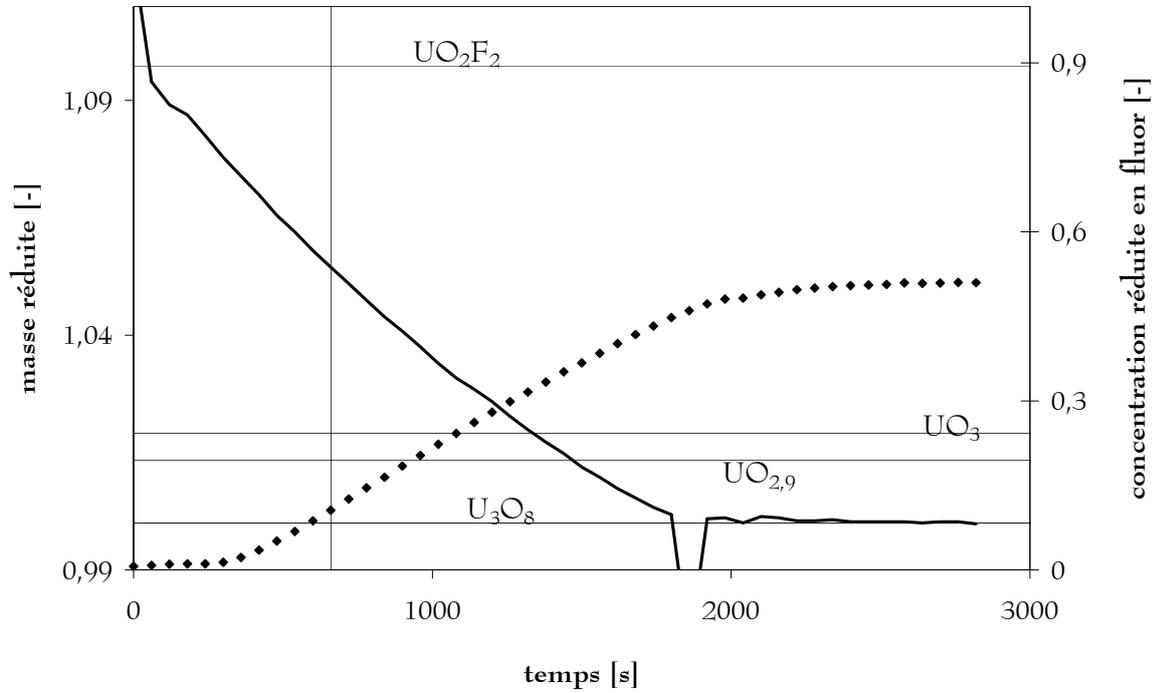


Figure II- 7 : Perte de masse et concentration en fluor.
essai 8 bis – 30 % H₂O – 800 °C

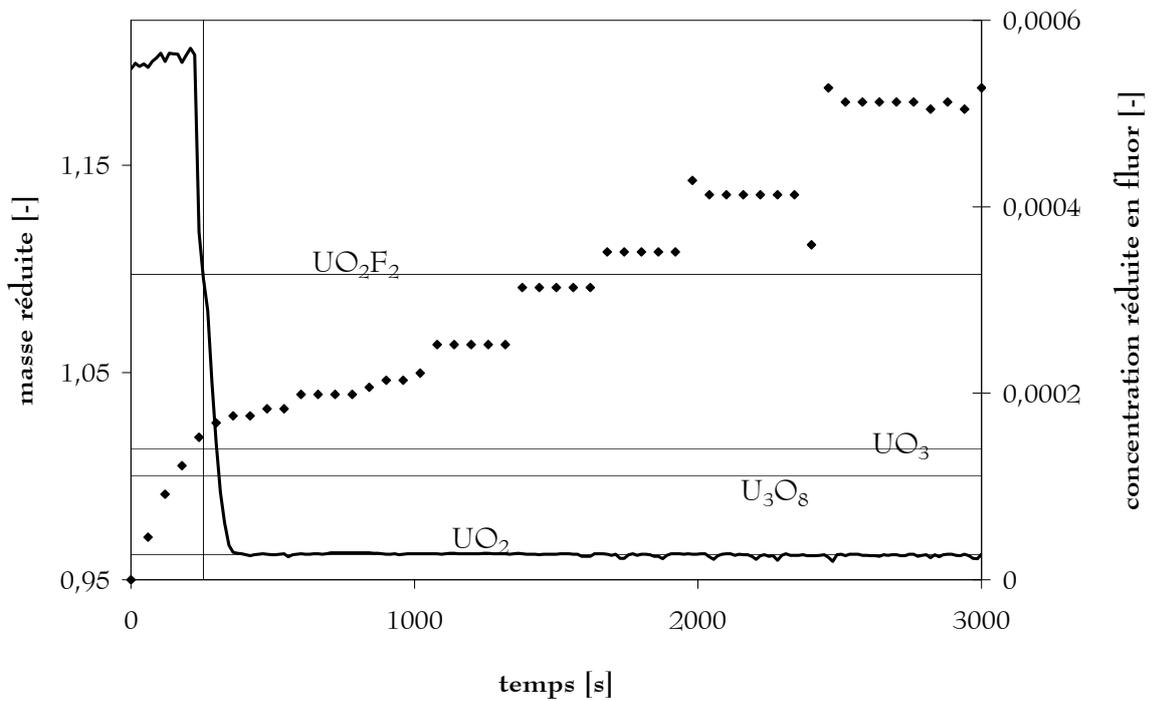


Figure II- 8 : Perte de masse et concentration en fluor.
essai 12 – 45 % H₂O – 45 % H₂ – 700 °C

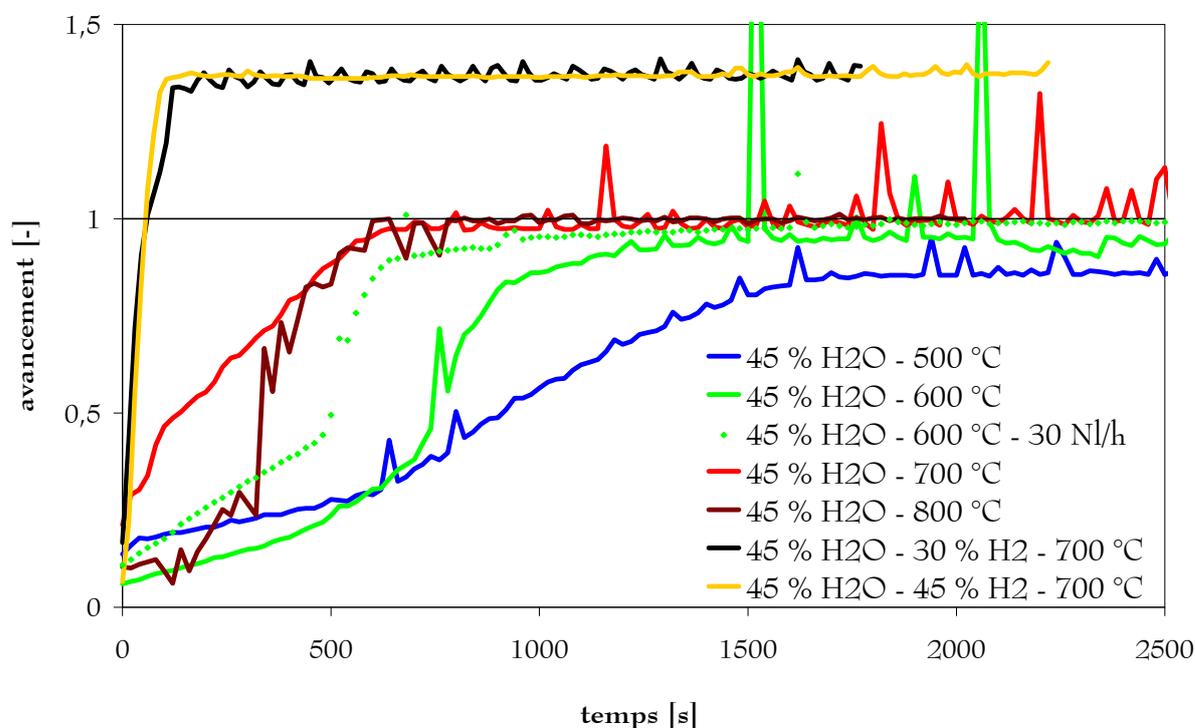


Figure II- 9 : Avancement en fonction du temps. (essais à 45 % d'H₂O)

↳ commentaires généraux

Au regard des courbes obtenues, il est difficile de faire la synthèse de l'ensemble des essais tant les variations de comportement avec les teneurs en gaz réactif ou avec la température semblent parfois curieuses.

La perte de masse se produit généralement en plusieurs étapes relativement linéaires, qui s'accroissent avec la température et avec la teneur en vapeur d'eau. Dans la plupart des cas, et en particulier aux plus faibles températures et teneurs en vapeur d'eau, la courbe présente deux étapes : $\text{UO}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{UO}_3$ (ou $\text{UO}_{2,9}$ *) puis $\text{UO}_3 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8$.

Entre UO_2F_2 et UO_3 (ou $\text{UO}_{2,9}$), les courbes présentent dans certains cas une rupture de pente avec accélération de la réaction [Figure II- 6], dans d'autres cas [Figure II- 7] la perte de masse est constante. Il n'y a pas de corrélation systématique entre l'allure de la courbe et la température ou la composition gazeuse, de plus le point de changement de pente n'est pas invariant et ne correspond pas à un intermédiaire réactionnel connu.

* Il n'est pas possible de trancher entre UO_3 et $\text{UO}_{2,9}$, aussi pour simplifier, seul UO_3 sera pris en considération.

Entre UO_3 et U_3O_8 , la perte de masse est toujours relativement linéaire, mais elle ralentit par rapport à l'étape $\text{UO}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{UO}_3$. Ces allures sont conformes à ce qu'avait observé Favre (1977) [Figure II- 3].

Les **essais en présence d'hydrogène** semblent mettre en évidence une très forte accélération de la réaction, mais ils aboutissent à des pertes de masse nettement supérieures à celles attendues, aussi ces essais sont-ils à considérer avec grande précaution. Les **essais en présence de fluorure d'hydrogène** n'ont malheureusement pas abouti.

La variation linéaire de la masse en fonction du temps pourrait suggérer une limitation par transfert externe. Toutefois, une évaluation du temps caractéristique du transfert externe indique qu'il est inférieur à 10 secondes dans les conditions les plus limitantes de température et de concentration en vapeur d'eau, et pour un nombre de Sherwood de 2. Ce temps est nettement inférieur au temps de réaction en général, il ne devrait donc pas y avoir de limitation due au transfert externe dans la configuration de la thermobalance. La variation linéaire de la masse en fonction du temps pourrait également être attribuée à une limitation par un mécanisme de surface constante, par exemple l'adsorption ou la désorption d'un réactif ou d'un produit gazeux, mais les éléments disponibles ne permettent pas de tester plus avant cette hypothèse.

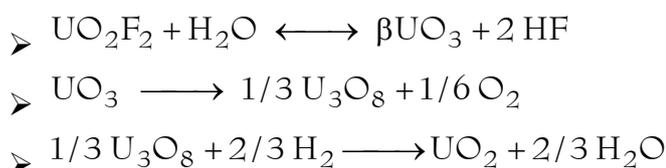
Un calcul d'ordre de grandeur du temps de renouvellement du gaz par diffusion sur toute l'épaisseur de la poudre dans la nacelle donne une valeur d'environ 5 secondes, pour un coefficient de diffusion de l'ordre de $2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. La diffusion gazeuse dans le lit de poudre ne devrait donc pas non plus être limitante. Enfin le temps caractéristique de chauffage, qui pourrait être sensible lors de l'introduction de la nacelle dans la thermobalance, est de seulement 5 secondes pour une diffusivité thermique dans la poudre de $25 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

Les courbes de concentration en fluor mesurées par l'ionomètre sont généralement assez symétriques par rapport aux courbes de perte de masse, avec cependant des accidents inexplicables [Figure II- 6]. La correction du signal de fond sur les mesures de l'ionomètre permet généralement d'obtenir un palier de concentration en fluor en fin d'essai, mais ce palier correspond à une concentration réduite en fluor autour de 0,4 à 0,6, et non 1, ce qui laisse supposer que l'HF produit par la réaction n'est pas entièrement absorbé par la solution tampon dans la cellule ionométrique. Il faudrait peut-être envisager de construire une cellule plus grande permettant d'accroître la surface de contact liquide / gaz, et éventuellement le volume de solution. Enfin l'augmentation de concentration en fluor ne s'arrête pas après que la masse a dépassé celle correspondant à UO_3 , même si un changement de pente est notable sur certains essais.

4. exploitation

Au vu des difficultés d'interprétation et du manque de cohérence entre certaines expérimentations, seule une cinétique empirique formelle a pu être déterminée. Cette loi très simple ne permet pas de représenter la forme de tous les thermogrammes obtenus, mais elle permet de rendre compte du temps total de réaction et de l'influence de la température et des teneurs en vapeur d'eau et en hydrogène sur celui-ci. Elle reflète également la forme relativement linéaire des courbes et les deux phases $\text{UO}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{UO}_3$ et $\text{UO}_3 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8$.

Les masses réduites des deux composés UO_3 et $\text{UO}_{2,9}$ sont très proches, et les courbes de perte de masse ne présentent pas un comportement particulier à ce niveau. C'est pourquoi l'étape $\text{UO}_3 \rightarrow \text{UO}_{2,9}$ n'a pas été distinguée pour établir la loi cinétique et les réactions retenues sont les suivantes :



La loi cinétique choisie est exprimée selon la relation (II- 7) à l'aide d'un ordre formel n par rapport au titre $y_{\text{H}_2\text{O}}$ en vapeur d'eau, d'une énergie d'activation E_a selon une loi de type Arrhénius, et d'une constante k . L'influence de la teneur en hydrogène est représentée à l'aide du coefficient d'accélération a . Les valeurs moyennes de ces différentes grandeurs sont données dans le Tableau II- 7 pour chacune des étapes réactionnelles. Cette cinétique formelle n'est pas fondée sur des processus physico-chimiques bien identifiés, mais elle permet d'obtenir une loi directement utilisable dans le modèle global de four.

$$\frac{dX}{dt} = k \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{\mathcal{R} \cdot T}\right) \cdot y_{\text{H}_2\text{O}}^n \cdot (1 + a \cdot y_{\text{H}_2}) \quad (\text{II- 7})$$

où X est le taux de conversion d' UO_2F_2

	k [s^{-1}]	E_a [kJ mol^{-1}]	n [-]	a [-]
$\text{UO}_2\text{F}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{UO}_3 + 2 \text{HF}$	0,192	29	1,7	25
$\text{UO}_3 \rightarrow \text{UO}_{8/3} + 1/6 \text{O}_2$	0,102	49	0	100

Tableau II- 7 : Constantes des lois cinétiques déterminées à l'aide des essais réalisés à COMURHEX.

↳ comparaisons

Les valeurs obtenues à l'aide de ces expressions sont comparées aux mesures effectuées ainsi qu'aux lois obtenues par Seleznev (1974) et Favre (1977) sur la Figure II- 10. Dans cet

exemple, la loi trouvée par Favre prédit correctement le temps total de réaction, mais ce n'est pas toujours le cas, notamment pour d'autres températures. L'expression de Seleznev conduit à sous-estimer très nettement le temps total de réaction, et ce pour toutes les conditions explorées dans la présente étude. La loi cinétique déterminée ici représente de façon relativement satisfaisante les temps de réaction des deux étapes $\text{UO}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{UO}_3$ puis $\text{UO}_3 \rightarrow \text{UO}_{8/3}$.

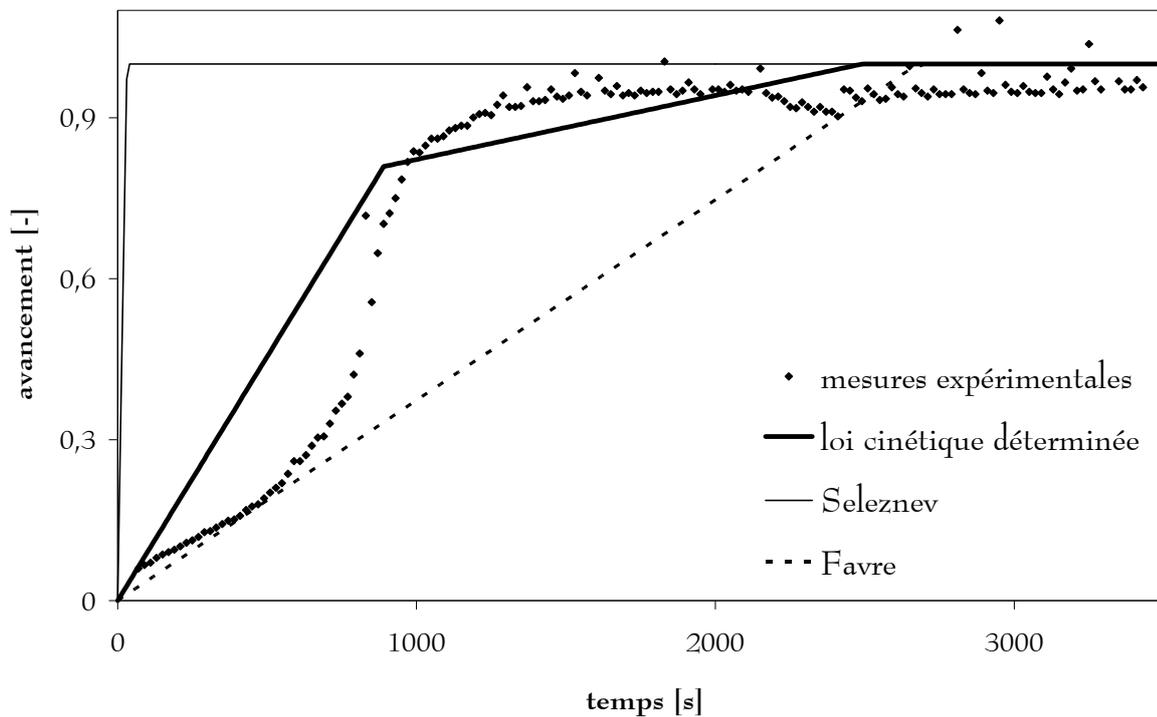


Figure II- 10 : Comparaison des lois cinétiques obtenues avec les résultats de la littérature. (30 % H₂O - 700 °C)

3- étude gravimétrique complémentaire

L'influence de l'hydrogène sur les vitesses de réaction n'ayant pas pu être déterminée de façon satisfaisante lors des essais précédents, une étude complémentaire a été réalisée au LAMMI par Célia Lepeytre dans le cadre de sa thèse*. Elle a étudié la défluoration d' UO_2F_2 sous air humide (300 mbar de vapeur d'eau) à haute température (700 à 800 °C), puis la réduction d' UO_2F_2 à 700 °C en présence de vapeur d'eau (300, 380 et 450 mbar) sous diverses teneurs en hydrogène (de 5 à 45 %).

1. dispositif expérimental

Une balance de précision est munie d'un fil auquel est suspendue une nacelle cylindrique dont le fond est constitué de deux grilles métalliques qui permettent la circulation des gaz tout en interdisant la chute de matière solide. Cette nacelle est placée dans un four régulé en température et alimenté en gaz réactif par le bas. L'ensemble permet d'effectuer des mesures de thermogravimétrie sous atmosphère contrôlée.

La production de la vapeur d'eau est assurée par un bouilleur, sa température est régulée précisément afin d'obtenir la teneur en vapeur d'eau souhaitée, en fonction de la température de saturation. L'hydrogène est fourni par une bouteille munie d'un régulateur de débit. Le gaz neutre utilisé est l'argon. [Figure II- 11]

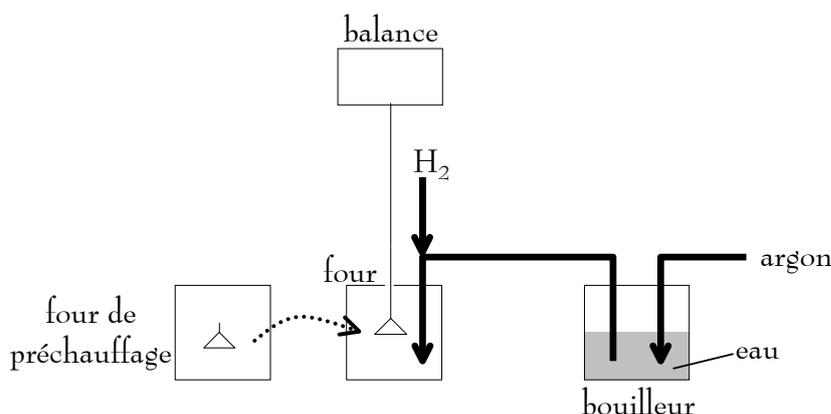


Figure II- 11 : Dispositif expérimental pour l'étude cinétique au LAMMI.

protocole de mesure

L'atmosphère et la température désirées sont maintenues pendant au minimum 4 heures avant l'introduction de l'échantillon. Celui-ci, environ 200 mg d' UO_2F_2 prélevé dans le four

* "Étude de la réduction de UO_2F_2 à hautes températures sous air ambiant et sous dihydrogène", C. Lepeytre, F. Morato, B. Ducourant, R. Fourcade

COGEMA en fonctionnement, est placé pendant au moins 30 minutes dans un four à 200 °C. Il est introduit brutalement dans le four de mesure, et l'enregistrement gravimétrique commence après 5 secondes, temps nécessaire pour que les perturbations subies par la balance lors de la manœuvre disparaissent. La perte de masse est enregistrée jusqu'à l'obtention du palier de fin de réaction.

2. résultats

Trois premiers essais ont été effectués sous 300 mbar de vapeur d'eau et pour des températures de 700, 750 et 800 °C. Les courbes gravimétriques sont présentées sur la Figure II- 12.

Puis trois séries d'essais ont été menées à 700 °C sous 300, 380 et 450 mbar de vapeur d'eau et pour des teneurs en hydrogène de 5 à 45 %. Dans ce cas, la quantité d' UO_2F_2 utilisée est de 400 mg (et non 200 mg comme pour les trois premiers essais) afin d'améliorer la sensibilité, dans la mesure où l'écart de masse relatif entre U_3O_8 et UO_2 est seulement de 4 %.

Des courbes gravimétriques de ces essais sont présentées sur la Figure II- 13 et la Figure II- 14. Elles ont la même allure que celles obtenues lors des essais précédents : une perte de masse relativement linéaire, plus lente pour les réactions $\text{UO}_3 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8$ et $\text{U}_3\text{O}_8 \rightarrow \text{UO}_2$ que pour l'étape $\text{UO}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{UO}_3$.

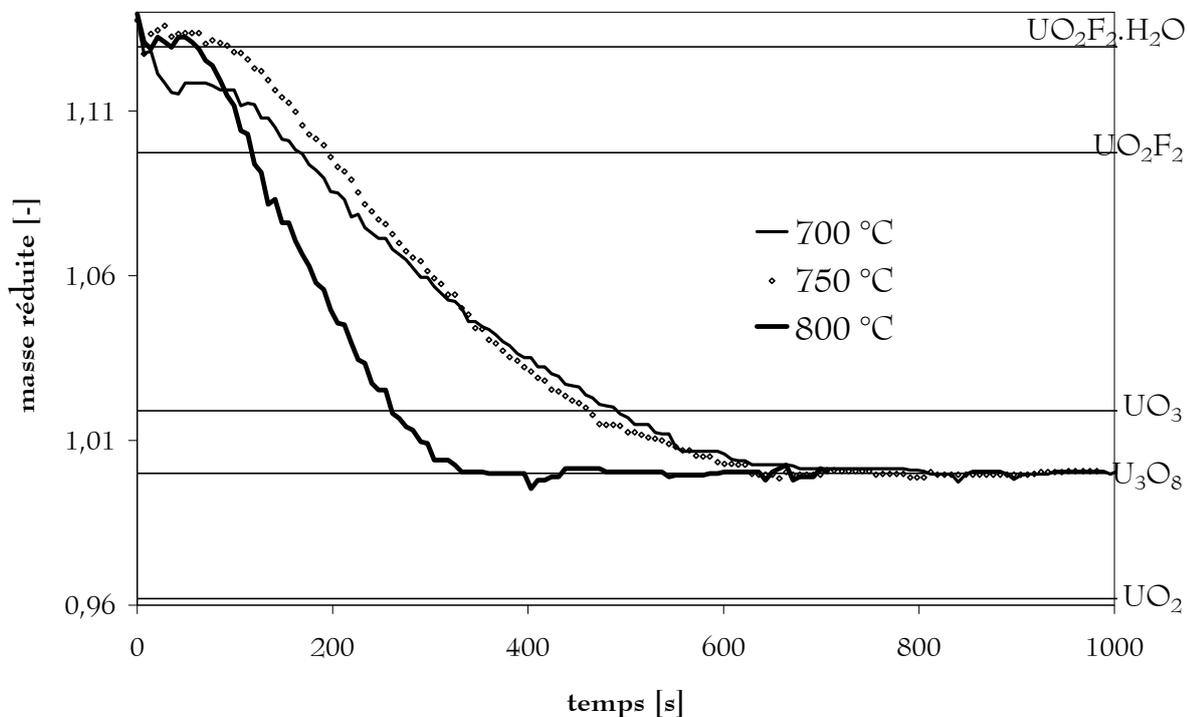


Figure II- 12 : Essais à différentes températures, sous 300 mbar d' H_2O .

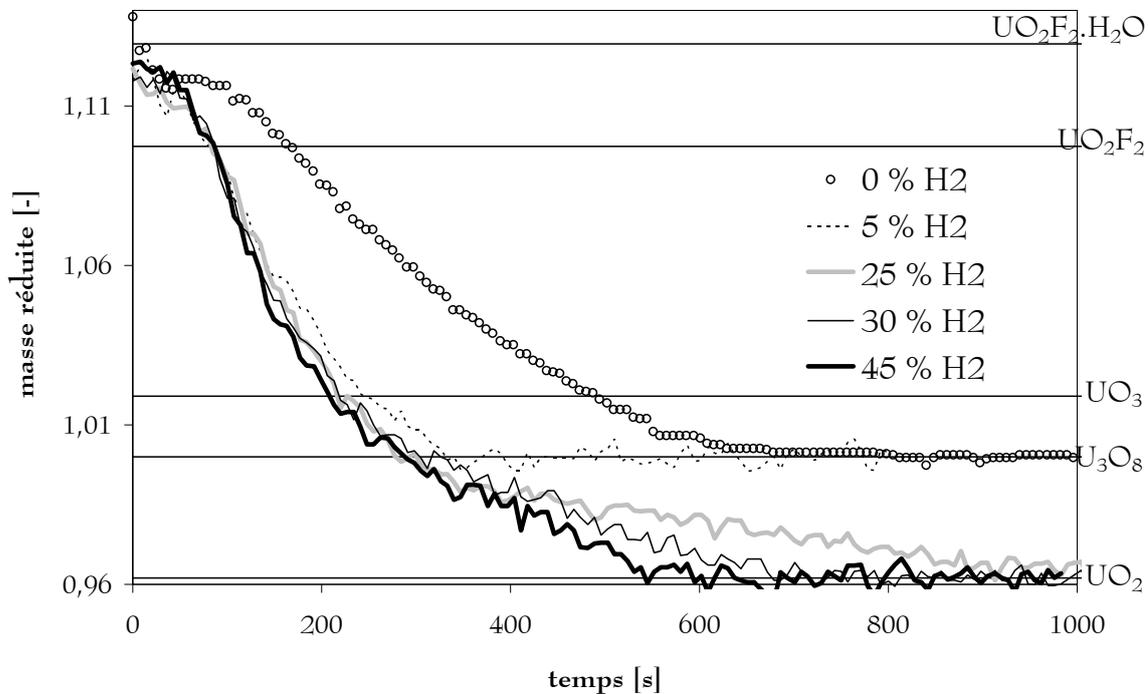


Figure II- 13 : Essais pour différentes teneurs en hydrogène, à 700 °C, sous 300 mbar d'H₂O.

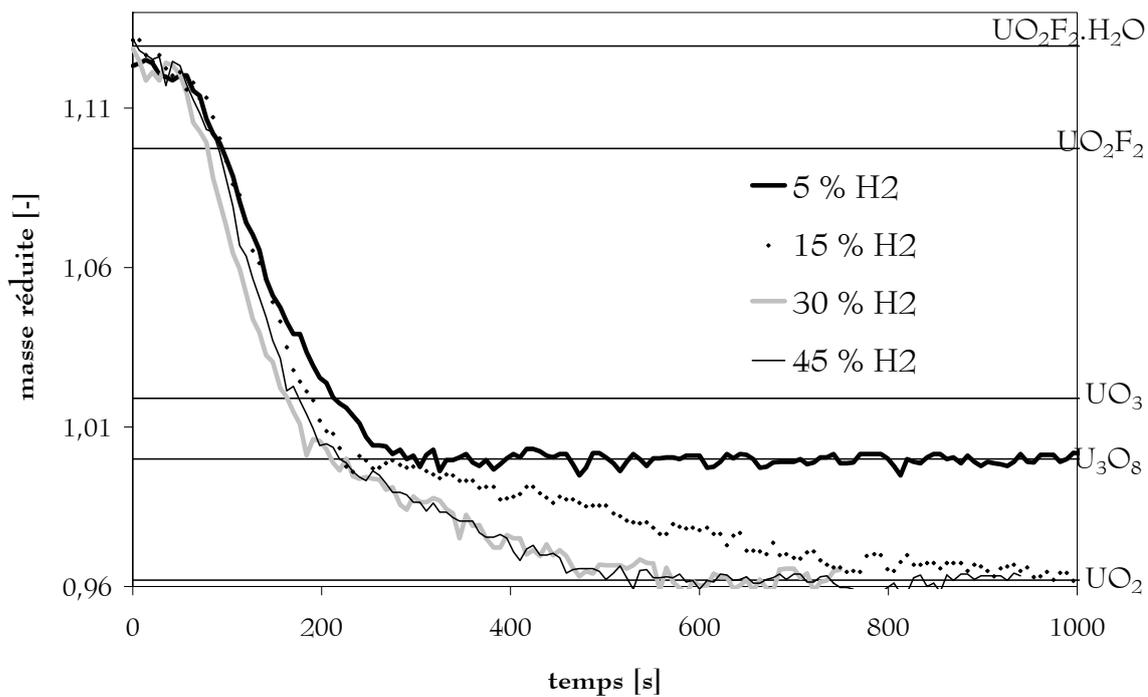


Figure II- 14 : Essais pour différentes teneurs en hydrogène, à 700 °C, sous 450 mbar d'H₂O.

La Figure II- 15 montre que les réactions sont plus rapides ici que lors des essais précédents. L'effet accélérateur de l'hydrogène est cette fois clairement mis en évidence [voir également Figure II- 13], mais il est moins fulgurant que ce qui avait été observé lors des essais réalisés à COMURHEX, pour lesquels il persistait quelques doutes.

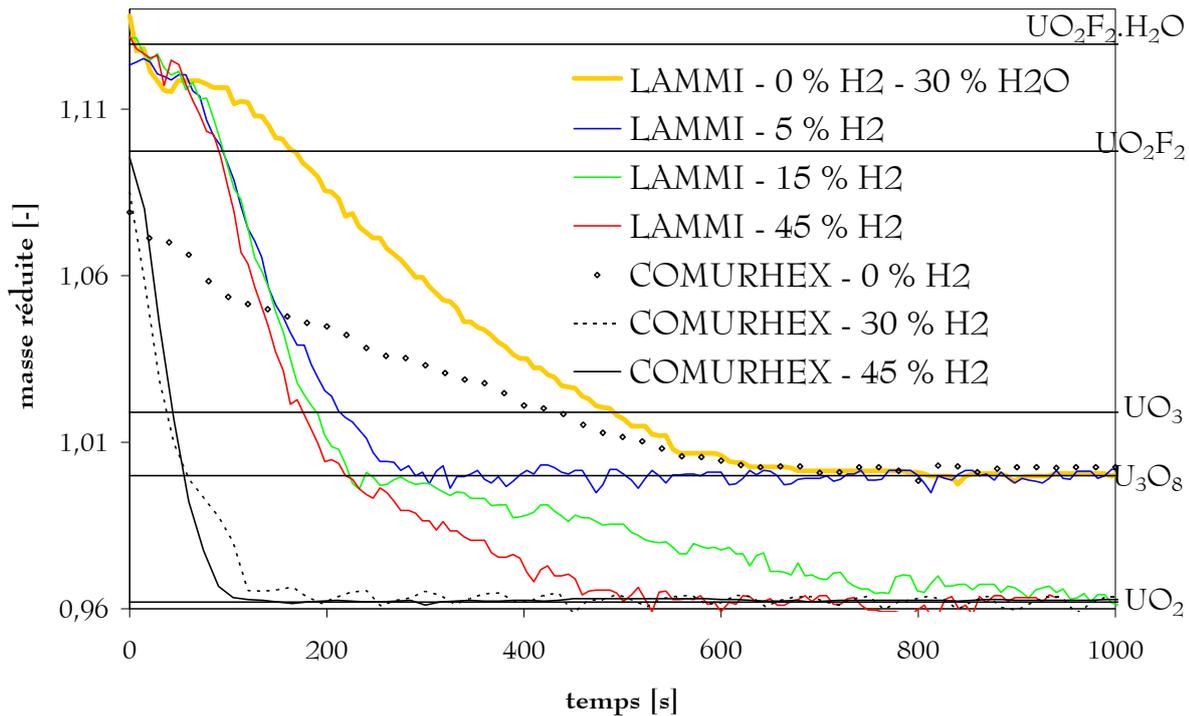


Figure II- 15 : Comparaison entre les expériences effectuées à COMURHEX et celles menées au LAMMI. (à 700 °C, 300 mbar de vapeur d'eau)

Enfin ces essais montrent que la réduction d' U_3O_8 en UO_2 n'est pas possible aux faibles teneurs en hydrogène [Figure II- 13]. La relation (II- 8) donne la teneur minimum en hydrogène pour que la réduction $U_3O_8 \rightarrow UO_2$ puisse avoir lieu, en fonction de la teneur en vapeur d'eau.

$$y_{H_2}^{\min} = 0,455 - 0,660 \cdot y_{H_2O} \quad (\text{II- 8})$$

Cinétique formelle

La première série de trois essais sous vapeur d'eau seule permet de déterminer les énergies d'activation des deux premières étapes réactionnelles. Les trois séries d'essais suivantes permettent de déterminer les ordres formels, les facteurs d'accélération et les constantes des trois étapes de la transformation d' UO_2F_2 en UO_2 . Les constantes des lois cinétiques déterminées à partir de ces essais sont données dans le Tableau II- 8. L'énergie d'activation de

la troisième étape n'ayant pas été déterminée expérimentalement, c'est une valeur moyenne issue de la littérature qui est utilisée.

	k [s ⁻¹]	Ea [kJ mol ⁻¹]	n [-]	a [-]
UO ₂ F ₂ + H ₂ O = UO ₃ + 2 HF	47,247	70	0,9	2,15
UO ₃ → UO _{8/3} + 1/6 O ₂	2989	110	1,2	2,45
UO _{8/3} + 2/3 H ₂ → UO ₂ + 2/3 H ₂ O	(23162)	(115)	1,6	/

Tableau II- 8 : Constantes des lois cinétiques déterminées à l'aide des essais réalisés au LAMMI.

$$\text{pour les deux premières étapes : } \frac{dX}{dt} = k \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{\mathcal{R} \cdot T}\right) \cdot y_{\text{H}_2\text{O}}^n \cdot (1 + a \cdot y_{\text{H}_2})$$

$$\text{pour la troisième : } \frac{dX}{dt} = k \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{\mathcal{R} \cdot T}\right) \cdot y_{\text{H}_2}^n$$

Ces lois cinétiques constituent ainsi un second jeu de données utilisables pour le modèle global de four. Elles permettent en outre d'obtenir une loi similaire aux deux premières pour la réduction d'U₃O₈ en UO₂, étape qu'il n'était pas possible de caractériser avec les essais réalisés à COMURHEX.

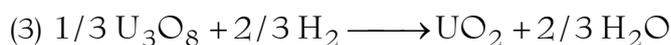
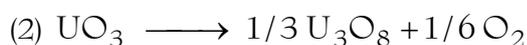
II. MODÈLE CINÉTIQUE

Les expérimentations ne pouvant pas être interprétées à l'aide d'un modèle cinétique de type cœur rétrécissant par exemple, l'approche des temps caractéristiques additifs utilisée par Szekely (1976) a été retenue. Le temps total de réaction est décomposé en un temps de transfert externe, un temps de diffusion interne et un temps de réaction proprement dite.

1/ principe général

Dans les fours tournants de défluoration et réduction du difluorure d'uranyle, les trois réactions considérées* se déroulent soit au sein du lit de poudre dans la partie inférieure du four et dans les releveurs, soit au niveau des particules chutant des releveurs à travers le gaz. Dans les deux premiers cas, pour décrire l'ensemble des phénomènes de transfert de matière associés à ces réactions hétérogènes, il est nécessaire de tenir compte des vitesses de transport des réactifs et des produits de la phase gazeuse : transfert externe par échange convectif entre la surface du lit et le gaz qui le balaye, et diffusion dans le gaz interparticulaire au sein du lit. Un autre phénomène, le brassage du lit, induit un mouvement de convection du gaz interparticulaire déplacé avec le solide. La description qui suit n'en tient pas compte, ce point sera discuté au quatrième chapitre.

La Figure II- 16 montre en géométrie mono-dimensionnelle et en régime quasi-stationnaire, l'allure des profils du titre y_A en gaz réactif et de l'avancement local X pour une réaction $A(g) + b B(s) \rightarrow p P(g) + q Q(s)$ au sein d'un lit de poudre immobile léché par un gaz. Outre le cas général (a), trois cas limites sont représentés : (b) le régime de transfert externe, (c) le régime de diffusion interne et (d) le régime chimique.



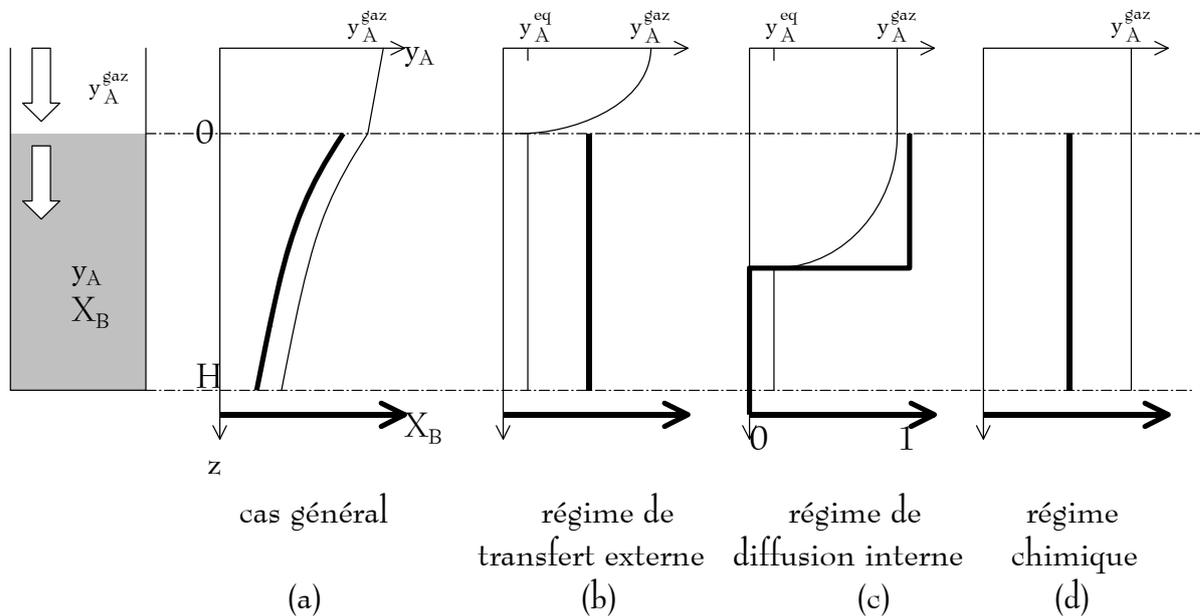


Figure II- 16 : Allure des profils du titre en A et du taux de conversion en B pour différents régimes.

En régime de transfert externe, la transformation globale est limitée par l'apport en gaz réactif de la phase gazeuse vers la surface du lit. La concentration en A dans le lit est égale à la concentration à l'équilibre thermodynamique dans le cas d'une réaction réversible, et nulle sinon. En régime de diffusion interne, c'est le transport par diffusion dans le gaz interparticulaire qui est limitant ; un front de réaction sépare alors le lit en une zone complètement convertie au-dessus et une zone non convertie au-dessous. Enfin en régime chimique, la réaction proprement dite est limitante, les profils sont uniformes puisque les processus de transport sont très rapides devant la réaction.

Les principales réactions régissant le problème sont le bilan en A (II- 9), le bilan en B (II- 10), l'expression (II- 11) de φ_A où la diffusion suit la loi de Fick, et l'expression (II- 12) de la densité de flux à la surface.

$$d(\varphi_A \cdot S) = -r \cdot dV \tag{II- 9}$$

où φ_A est la densité de flux molaire de A et r la vitesse de réaction en moles de A par unité de volume du lit et par unité de temps.

$$\rho_{B_0}^* \cdot \frac{dX_B}{dt} = b \cdot r \quad (\text{II- 10})$$

où $\rho_{B_0}^*$ est la concentration molaire apparente initiale en B du lit
et X_B le taux de conversion local

$$\varphi_A = y_A \cdot \varphi_t - D \cdot C_t \cdot \frac{dy_A}{dx} \quad (\text{II- 11})$$

où φ_t et C_t sont respectivement la densité de flux et la concentration molaires totales du gaz
et D le coefficient de diffusion effectif de A dans le lit

$$\varphi_A^{\text{surf}} = k_G \cdot C_t \cdot (y_A^{\text{gaz}} - y_A^{\text{surface}})^* \quad (\text{II- 12})$$

où k_G est la conductance de transfert externe

Dans le cas général, et notamment pour des lois de vitesse de réaction plus complexes que $r = k \cdot C_A$, le problème doit être résolu numériquement. Pour simplifier cette résolution dans le cadre d'un modèle global de four, l'approche des temps caractéristiques additifs de Szekely (1976) peut être utilisée pour combiner entre elles les résistances externe, diffusionnelle et chimique. La loi des temps caractéristiques additifs exprime que le temps nécessaire pour obtenir une conversion donnée est la somme des temps qui seraient nécessaires pour obtenir cette même conversion en régime de transfert externe, en régime de diffusion interne et en régime chimique. Selon Sohn (1978), cette méthode est exacte pour une réaction du premier ordre dans le cas de particules non poreuses, mais elle peut être étendue, sous sa forme différentielle, à la plupart des réactions gaz / solide. La loi des temps caractéristiques additifs est habituellement utilisée à l'échelle des particules de solide, dans le cas présent elle est appliquée à l'ensemble du lit de poudre.

* Dans le cas d'une réaction réversible, Bird (1960) préconise d'utiliser l'expression suivante pour le flux

molaire en gaz : $\varphi_A^{\text{surf}} = k_G \cdot C_t \cdot \frac{y_A^{\text{gaz}} - y_A^{\text{surface}}}{1 + y_A^{\text{eq}}}$.

2/ étude détaillée pour chaque réaction

L'application de cette approche à chacune des réactions considérées et dans chaque zone de poudre est détaillée en Annexe C (zone notée 1 dans le fond du four, 2 dans l'ensemble des releveurs et 3 dans la phase gazeuse, comme illustré sur la Figure II- 17).

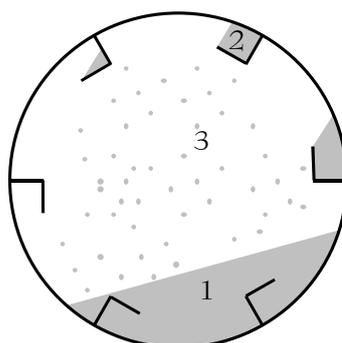
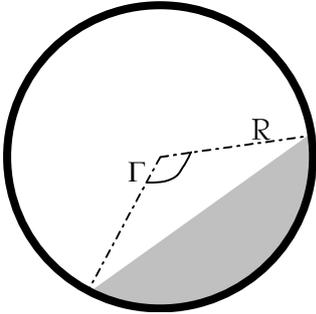
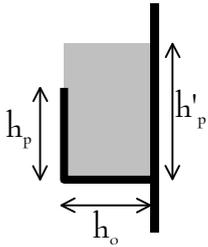
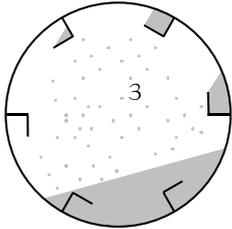


Figure II- 17 : Répartition moyenne de la poudre dans une section transversale de four.

Le Tableau II- 9 résume les résultats de ces calculs et donne les expressions utilisées par la suite pour déterminer la vitesse globale de réaction dans chaque zone. Les principales hypothèses employées dans la modélisation ayant conduit à ces expressions sont rappelées ci-dessous :

- Les cinétiques des réactions proprement dites sont les cinétiques formelles données dans le Tableau II- 7 et le Tableau II- 8.
- La réaction (1) est renversable proche de l'équilibre [voir page 138] et non-équimolaire.
- La réaction (2) est une simple décomposition thermique qui ne fait intervenir aucun gaz réactif, aussi aucune limitation diffusionnelle ou par transfert externe n'est à prendre en compte. Une limitation pour l'évacuation de l'oxygène produit aurait éventuellement pu être considérée.
- La zone 1 présente une géométrie à surfaces non conservatives, ce qui conduit à des expressions relativement complexes.
- Dans la zone 3, le gaz est supposé avoir un accès direct aux grains, et par conséquent les réactions se déroulent en régime chimique.

réaction (1)	
$\text{UO}_2\text{F}_2 + \text{H}_2\text{O} \longleftrightarrow \text{UO}_3 + 2 \text{HF}$	
<p>zone 1 : fond du four</p> 	$\frac{dX_{11}}{dt} = \frac{1}{t_{\text{ext } 11} + t_{\text{dif } 11} \cdot f(\Gamma, X_{11}) + t_{\text{chim } 1}}$ $f(\Gamma, X) = \frac{\Gamma \cdot (\Gamma - \sin \Gamma) \cdot (1 - X) - c \cdot b \cdot (\Gamma - \sin \Gamma)^b \cdot (1 - X)^{b-1}}{\frac{\Gamma^2}{2} + \cos \Gamma - 1}$ <p style="text-align: center;">$c = 1,433877$ et $b = 1,344015$</p> $t_{\text{ext } 11} = \frac{\rho_{\text{UO}_2\text{F}_2}}{M_{\text{UO}_2\text{F}_2}} \cdot \frac{R}{4 k_G \cdot Ct} \cdot \frac{\Gamma - \sin \Gamma}{\sin \frac{\Gamma}{2}} \cdot \frac{1 + y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{eq}}}{y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{gaz}} - y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{eq}}}$ $t_{\text{dif } 11} = \frac{\rho_{\text{UO}_2\text{F}_2}}{M_{\text{UO}_2\text{F}_2}} \cdot \frac{R^2}{8 \cdot D \cdot Ct} \cdot \left(\frac{\Gamma^2}{2} + \cos \Gamma - 1 \right) \cdot \left(\ln \frac{1 + y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{gaz}}}{1 + y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{eq}}} \right)^{-1}$ $t_{\text{chim } 1} = \frac{1}{k_1 \cdot \exp\left(-\frac{E_{a1}}{R \cdot T}\right) \cdot (1 + a_1 \cdot y_{\text{H}_2}) \cdot \left[y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{gaz } n_1} - \left(\frac{y_{\text{HF}}^{\text{gaz } 2}}{K_y} \right)^{n_1} \right]}$
<p>zone 2 : releveurs</p> 	$\frac{dX_{12}}{dt} = \frac{1}{t_{\text{ext } 12} + 2 t_{\text{dif } 12} \cdot X_{12} + t_{\text{chim } 1}}$ $t_{\text{ext } 12} = \frac{\rho_{\text{UO}_2\text{F}_2}}{M_{\text{UO}_2\text{F}_2}} \cdot \frac{h'_p}{k_G \cdot Ct} \cdot \frac{1 + y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{eq}}}{y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{gaz}} - y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{eq}}}$ $t_{\text{dif } 12} = \frac{\rho_{\text{UO}_2\text{F}_2}}{M_{\text{UO}_2\text{F}_2}} \cdot \frac{h'_p{}^2}{2 \cdot D \cdot Ct} \cdot \left(\ln \frac{1 + y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{gaz}}}{1 + y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{eq}}} \right)^{-1}$
<p>zone 3 : dans le gaz</p> 	$\frac{dX_{13}}{dt} = \frac{1}{t_{\text{chim } 1}}$

réaction (2) $UO_3 \longrightarrow 1/3 U_3O_8 + 1/6 O_2$	réaction (3) $1/3 U_3O_8 + 2/3 H_2 \longrightarrow UO_2 + 2/3 H_2O$
$\frac{dX_2}{dt} = \frac{1}{t_{chim\ 2}}$ $t_{chim\ 2} = \frac{1}{k_2 \cdot \exp\left(-\frac{Ea_2}{R \cdot T}\right) \cdot (1 + a_2 \cdot y_{H_2}) \cdot y_{H_2O}^{n_2}}$	$\frac{dX_{31}}{dt} = \frac{1}{t_{ext\ 31} + t_{dif\ 31} \cdot f(\Gamma, X_{31}) + t_{chim\ 3}}$ $t_{ext\ 31} = \frac{\rho_{UO_8/3}}{M_{UO_8/3}} \cdot \frac{R}{4 k_G \cdot Ct} \cdot \frac{\Gamma - \sin \Gamma}{\sin \frac{\Gamma}{2}} \cdot \frac{1}{y_{H_2}^{gaz}}$ $t_{dif\ 31} = \frac{\rho_{UO_8/3}}{M_{UO_8/3}} \cdot \frac{R^2}{12 D \cdot Ct} \cdot \left(\frac{\Gamma^2}{2} + \cos \Gamma - 1\right) \cdot \frac{1}{\ln(1 + y_{H_2}^{gaz})}$ $t_{chim\ 3} = \frac{1}{k_3 \cdot \exp\left(-\frac{Ea_3}{R \cdot T}\right) \cdot y_{H_2}^{n_3}}$
	$\frac{dX_{32}}{dt} = \frac{1}{t_{ext\ 32} + 2 t_{dif\ 32} \cdot X_{32} + t_{chim\ 3}}$ $t_{ext\ 32} = \frac{\rho_{UO_8/3}}{M_{UO_8/3}} \cdot \frac{2 h'_p}{3 k_G \cdot Ct} \cdot \frac{1}{y_{H_2}^{gaz}}$ $t_{dif\ 32} = \frac{\rho_{UO_8/3}}{M_{UO_8/3}} \cdot \frac{h'_p{}^2}{3 \cdot D \cdot Ct} \cdot \frac{1}{\ln(1 + y_{H_2}^{gaz})}$
	$\frac{dX_{33}}{dt} = \frac{1}{t_{chim\ 3}}$

Tableau II- 9 : Calcul de la vitesse globale des différentes réactions dans chaque zone de poudre.

3/ coefficients de transferts

Les coefficients caractéristiques en régime chimique sont ceux déterminés expérimentalement. Il reste à obtenir des expressions donnant la conductance de transfert externe k_G et le coefficient de diffusion interne D .

↳ transfert externe

La loi des temps caractéristiques additifs est ici utilisée à l'échelle du lit de poudre, il faut donc une expression donnant la conductance de transfert externe dans le cas d'un gaz léchant la surface d'un lit de poudre. La relation (II- 13) est celle qui semble la mieux adaptée parmi les expressions disponibles dans la littérature. Elle donne le nombre de Sherwood pour une plaque plane et lisse, en régime laminaire [voir discussion page 66]. Les nombres de Reynolds Re_L et de Schmidt Sc sont calculés dans le gaz et la longueur caractéristique choisie est la longueur totale du four tournant. La relation (II- 14) permet de l'adapter au cas d'un matériau de rugosité r par analogie avec la relation de Churchill en thermique. Le nombre de Reynolds Re est cette fois calculé avec le diamètre équivalent D_{eq} , obtenu à partir de la section de passage disponible pour le gaz comme indiqué par la relation (II- 15). La rugosité est prise égale au diamètre des particules. La conductance de transfert externe k_G se déduit finalement du nombre de Sherwood par l'équation (II- 16). *

$$Sh_{lisse} = 0,664 \cdot Re_L^{1/2} \cdot Sc^{1/3} \quad (II- 13)$$

$$\text{où } Re_L = \frac{\rho \cdot v \cdot L}{\mu} \text{ et } Sc = \frac{\mu}{\rho \cdot D}$$

$$Sh = Sh_{lisse} \cdot \frac{\ln \left[\left(\frac{7}{Re} \right)^{0,9} \right]^{-1}}{\ln \left[\left(\frac{7}{Re} \right)^{0,9} + 0,27 \cdot \frac{r}{D_{eq}} \right]^{-1}} \quad (II- 14)$$

$$\text{où } Re = \frac{\rho \cdot v \cdot D_{eq}}{\mu}$$

* Toutes ces relations sont tirées de Midoux (1988).

$$D_{\text{eq}} = \sqrt{4 \cdot (1-Z)} \cdot R \quad (\text{II- 15})$$

$$k_G = \text{Sh} \cdot \frac{L}{D} \quad (\text{II- 16})$$

↳ diffusion interne

Il s'agit ici de la diffusion dans un milieu poreux. D'après Villermaux (1993), le coefficient de diffusion effectif D peut être obtenu à partir de la diffusivité Diff , de la porosité p et de la tortuosité τ_p à l'aide de la relation (II- 17). Toujours d'après Villermaux (1993), la diffusivité est quant à elle calculée à partir de la diffusivité moléculaire ordinaire \mathcal{D} et de la diffusivité de Knudsen D_K , selon la relation de Bosanquet (II- 18). La diffusivité moléculaire du gaz A dans le gaz B est donnée selon la théorie de Chapman-Enskog (1951) par la relation (II- 19), où Ω_D est l'intégrale de collision, σ_{AB} le diamètre moyen de collision du binaire A - B et P la pression totale. La valeur de l'intégrale de collision est obtenue à l'aide de la relation de Neufeld* (II- 20) en fonction du rapport énergétique potentiel de Lennard-Jones ε/k_B . Enfin la diffusivité de Knudsen est donnée selon Villermaux (1993) par la relation (II- 21) en fonction du diamètre δ des pores.

$$D = \frac{p \cdot \text{Diff}}{\tau_p} \quad (\text{II- 17})$$

$$\frac{1}{\text{Diff}} = \frac{1}{\mathcal{D}} + \frac{1}{D_K} \quad (\text{II- 18})$$

$$\mathcal{D} = \frac{0,001858 \cdot T^{3/2}}{P \cdot \sigma_{AB}^2 \cdot \Omega_D} \cdot \left(\frac{M_A + M_B}{M_A \cdot M_B} \right)^{1/2} \quad (\text{II- 19})$$

où \mathcal{D} est en $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, T en K , P en atm , σ_{AB} en Å ,
 Ω_D est sans dimension et les masses molaires M sont en g mol^{-1}

* Citée dans "The Properties of Gases and Liquids", R.C. Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Poling, Ed. McGraw-Hill (1987)

$$\Omega_D = \frac{1,06036}{\left(\frac{k_B \cdot T}{\varepsilon}\right)^{0,15610}} + \frac{0,19300}{\exp\left(0,47635 \cdot \frac{k_B \cdot T}{\varepsilon}\right)} + \frac{1,03587}{\exp\left(1,52996 \cdot \frac{k_B \cdot T}{\varepsilon}\right)} + \frac{1,76474}{\exp\left(3,89411 \cdot \frac{k_B \cdot T}{\varepsilon}\right)} \quad (\text{II- 20})$$

où $\varepsilon/k_B = 59,7$ K pour H_2 , 809,1 pour H_2O , 330 pour HF, 71,7 pour N_2 et 106,7 pour O_2

$$D_K = \frac{\delta}{3} \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot \mathcal{R} \cdot T}{\pi \cdot M}} \quad (\text{II- 21})$$

4/ équilibre thermodynamique

Le diagramme de Kellogg correspondant aux réactions mises en jeu dans les fours est donné Figure II- 18. D'après les valeurs d'enthalpie libre standard de réaction, les deux premières réactions semblent réversibles. Il est important de préciser à ce stade que dans les fours industriels l'oxygène formé par la réaction (2)* est instantanément recombinaé avec l'hydrogène présent pour former de l'eau. Aussi la réaction inverse à prendre en compte est la réaction (II- 22), qui d'après le diagramme de Kellogg, ne peut avoir lieu. Seule la réaction (1) est réversible proche de l'équilibre.



Ce raisonnement repose sur les enthalpies libres standard. En réalité, il faut étudier le signe de l'enthalpie libre de réaction, qui dépend de la composition gazeuse. En considérant les températures et les compositions gazeuses typiques des fours [voir Tableau II- 4], le calcul montre que les conclusions précédentes demeurent valides. Une approche plus rigoureuse consisterait à déterminer, par minimisation de l'enthalpie libre du système global à l'aide d'un logiciel de thermodynamique, les phases à l'équilibre pour l'ensemble des températures et compositions gazeuses des fours, qui ne sont malheureusement pas accessibles.

* (1) $UO_2F_2 + H_2O \longleftrightarrow UO_3 + 2 HF$

(2) $UO_3 \longrightarrow 1/3 U_3O_8 + 1/6 O_2$

(3) $1/3 U_3O_8 + 2/3 H_2 \longrightarrow UO_2 + 2/3 H_2O$

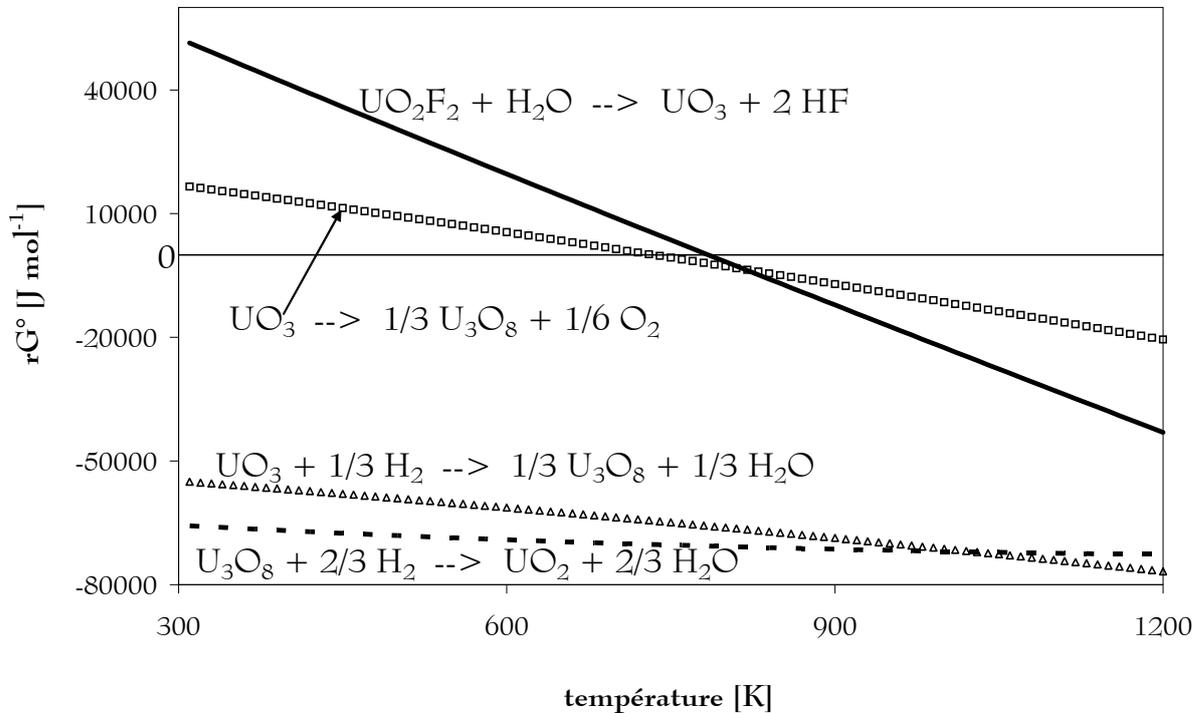


Figure II- 18 : Diagramme de Kellogg.

Les essais en thermobalance sous atmosphère riche en HF n'ayant pas abouti, l'influence sur la cinétique de la réaction $\text{UO}_2\text{F}_2 \leftarrow \text{UO}_3$ n'a pas pu être déterminée. Toutefois il est possible de la prendre en compte à deux niveaux.

➤ D'une part la loi de vitesse de réaction peut être écrite selon la relation (II- 23), où K_{y1} et K_{y2} sont les constantes d'équilibre des réactions suivantes :

$$\text{UO}_2\text{F}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{UO}_3 + 2 \text{HF} \quad K_{y1} = \frac{y_{\text{HF}}^{\text{eq}^2}}{y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{eq}}}$$

$$\text{UO}_2\text{F}_2 + \text{H}_2 = \text{UO}_2 + 2 \text{HF} \quad K_{y2} = \frac{y_{\text{HF}}^{\text{eq}^2}}{y_{\text{H}_2}^{\text{eq}}}$$

➤ D'autre part, la concentration limite à prendre en compte dans le modèle des temps caractéristiques additifs est celle à l'équilibre thermodynamique donnée par la relation (II- 26).

$$\frac{dX}{dt} = k \cdot \left[y_{\text{H}_2\text{O}}^n \cdot \exp\left(-\frac{E_{a1}}{\mathcal{R} \cdot T}\right) \cdot \left(1 - \frac{y_{\text{HF}}^{2n}}{y_{\text{H}_2\text{O}}^n \cdot K_1}\right) + a \cdot y_{\text{H}_2} \cdot \exp\left(-\frac{E_{a2}}{\mathcal{R} \cdot T}\right) \cdot \left(1 - \frac{y_{\text{HF}}^2}{y_{\text{H}_2} \cdot K_2}\right) \right] \quad (\text{II- 23})$$

Les flux molaires en vapeur d'eau et en fluorure d'hydrogène, ainsi que le flux total en gaz peuvent être exprimés en fonction de l'avancement X_g côté gaz à l'aide des relations (II- 24).

Les constantes d'équilibre K_p et K_y s'écrivent selon (II- 25). Après résolution de l'équation du second degré correspondante, les relations (II- 26) permettent d'obtenir les titres en vapeur d'eau et en fluorure d'hydrogène à l'équilibre thermodynamique.

$$\left. \begin{aligned} \phi_{\text{H}_2\text{O}} &= \phi_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{gaz}} \cdot (1 - X_g) \\ \phi_{\text{HF}} &= \phi_{\text{HF}}^{\text{gaz}} + 2 \cdot \phi_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{gaz}} \cdot X_g \\ \phi_{\text{gaz}} &= \phi_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{gaz}} \cdot (1 + X_g) + \phi_{\text{H}_2}^{\text{gaz}} + \phi_{\text{HF}}^{\text{gaz}} + \phi_{\text{N}_2}^{\text{gaz}} + \phi_{\text{O}_2}^{\text{gaz}} \end{aligned} \right\} \quad (\text{II- 24})$$

$$\left. \begin{aligned} K_{p1}(T) &= \exp\left(-\frac{\Delta_r G_1^\circ(T)}{\mathcal{R} \cdot T}\right) = \frac{y_{\text{HF}}^{\text{eq}2}}{y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{eq}}} \cdot \frac{P_{\text{totale}}}{P^\circ} \quad \text{et} \quad K_{y1} = \frac{y_{\text{HF}}^{\text{eq}2}}{y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{eq}}} = K_{p1}(T) \cdot \frac{P^\circ}{P_{\text{totale}}} \\ K_{p2}(T) &= \exp\left(-\frac{\Delta_r G_2^\circ(T)}{\mathcal{R} \cdot T}\right) = \frac{y_{\text{HF}}^{\text{eq}2}}{y_{\text{H}_2}^{\text{eq}}} \cdot \frac{P_{\text{totale}}}{P^\circ} \quad \text{et} \quad K_{y2} = \frac{y_{\text{HF}}^{\text{eq}2}}{y_{\text{H}_2}^{\text{eq}}} = K_{p2}(T) \cdot \frac{P^\circ}{P_{\text{totale}}} \end{aligned} \right\} \quad (\text{II- 25})$$

$$y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{eq}} = \frac{1 - X_g^{\text{eq}}}{1 + X_g^{\text{eq}} + q} \quad \text{et} \quad y_{\text{HF}}^{\text{eq}} = \frac{2 X_g^{\text{eq}} + f}{1 + X_g^{\text{eq}} + q} \quad (\text{II- 26})$$

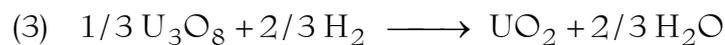
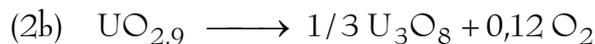
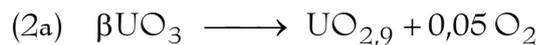
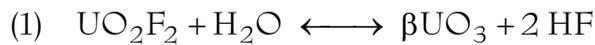
$$\text{où } q = \frac{\phi_{\text{H}_2}^{\text{gaz}} + \phi_{\text{HF}}^{\text{gaz}} + \phi_{\text{N}_2}^{\text{gaz}} + \phi_{\text{O}_2}^{\text{gaz}}}{\phi_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{gaz}}} \quad \text{et} \quad f = \frac{\phi_{\text{HF}}^{\text{gaz}}}{\phi_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{gaz}}}$$

$$\text{et } X_g^{\text{eq}} = \frac{-(4f + q \cdot K_{y1}) + \sqrt{(4f + q \cdot K_{y1})^2 - 4 \cdot (4 + K_{y1}) \cdot (f^2 - K_{y1} - q \cdot K_{y1})}}{2 \cdot (4 + K_{y1})}$$

CONCLUSION

Des échantillons de poudres prélevés en entrée et en sortie des fours ont été caractérisés finement.

Le schéma réactionnel de la transformation d' UO_2F_2 en U_3O_8 ou en UO_2 a été établi expérimentalement par l'équipe du Professeur Fourcade à Montpellier, dans les conditions de fonctionnement des fours industriels en terme de températures et de compositions gazeuses.



Les lois cinétiques correspondant aux étapes (1), (2)=(2a)+(2b) et (3) ont été déterminées expérimentalement. Il n'a été possible de déterminer qu'une loi très simple, permettant de calculer la vitesse constante de chacune des étapes en fonction de la température et de la composition gazeuse. À cette occasion, un **effet accélérateur de l'hydrogène** a été mis en évidence. Les valeurs des constantes obtenues sont données dans le Tableau II- 7 pour les expériences réalisées à COMURHEX Pierrelatte et dans le Tableau II- 8 pour celles réalisées par l'équipe du Professeur Fourcade à Montpellier.

$$\text{pour (1) et (2)} : \frac{dX}{dt} = k \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{\mathcal{R} \cdot T}\right) \cdot y_{\text{H}_2\text{O}}^n \cdot (1 + a \cdot y_{\text{H}_2})$$

$$\text{pour (3)} : \frac{dX}{dt} = k \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{\mathcal{R} \cdot T}\right) \cdot y_{\text{H}_2}^n$$

En s'appuyant sur ces résultats expérimentaux, un modèle cinétique a été mis en place, incluant outre les cinétiques chimiques des trois réactions, la prise en compte des résistances au transport de matière par transfert externe et par diffusion. Dans une zone k de poudre, la vitesse de la réaction (i) est calculée comme indiqué ci-dessous. Le détail des expressions des temps caractéristiques et de la fonction f est donné pour chaque réaction et pour chaque zone de poudre dans le Tableau II- 9, page 135.

$$\frac{dX_{ik}}{dt} = \frac{1}{t_{\text{ext } ik} + t_{\text{dif } ik} \cdot f(\Gamma, X_{ik}) + t_{\text{chim } i}}$$

Chapitre 3 : étude thermique

Les échanges thermiques jouent un rôle primordial dans les fours tournants de défluoration (réactions endothermiques) et réduction (réaction exothermique) du difluorure d'uranyle, dans la mesure où ils conditionnent notamment l'avancement de ces réactions.

À la différence des études thermiques antérieures sur les fours tournants, il est ici impératif de prendre en compte les équipements internes dans les bilans. Ils représentent en effet une surface d'échange non négligeable : équivalant à environ 15 % de la surface interne du cylindre seul pour les fours COGEMA, et 30 % dans les fours FBFC.

Ce chapitre présente une modélisation des échanges thermiques se produisant dans les fours industriels, basée sur les modèles thermiques de la littérature. Les bilans thermiques à mettre en œuvre nécessitent la connaissance d'un certain nombre de grandeurs caractéristiques, tels que les coefficients d'échange, les propriétés thermiques des poudres et des matériaux (conductivité thermique et émissivité), ainsi que les surfaces d'échange mise en jeu dans les transferts thermiques.

I.	modèle thermique	145
	1/ bibliographie	145
	2/ représentation des échanges thermiques	146
II.	grandeurs caractéristiques	153
	1/ coefficients d'échange	153
	2/ propriétés thermiques des poudres	159
	3/ surfaces d'échange	163

I. MODÈLE THERMIQUE

Le modèle thermique des fours industriels considérés dans cette étude, est basé sur les travaux rapportés dans la littérature^(* †), et prend en compte la géométrie particulière de ces fours.

1/ bibliographie

Suite à la crise énergétique du milieu des années soixante-dix, de nombreux travaux ont été entrepris sur les échanges thermiques dans les fours tournants, en particulier par les chercheurs de l'équipe de Brimacombe[‡].

Des études théoriques^{*} permettent de décrire et de modéliser les différents modes de transferts thermiques qui ont lieu dans les fours tournants. Parallèlement, des études expérimentales[†] hiérarchisent les différents types d'échange dans diverses configurations de fours, et établissent des corrélations permettant de déterminer les valeurs des coefficients d'échanges correspondants.

Les travaux de Brimacombe (1978) et Boateng (1996) mettent en évidence l'importance du mouvement de la charge solide. Outre l'influence du taux de remplissage, qui détermine les surfaces d'échange solide / paroi et solide / gaz, le mouvement de roulement du solide conditionne le transfert entre la paroi (ou le gaz) et la couche active chaude du solide, puis le transfert au sein du solide lui-même par mélange, qui selon Boateng (1996), est prépondérant par rapport au transfert par conduction.

Enfin ces études (Kern (1974), Barr (1989), Boateng (1996) notamment) montrent que les échanges thermiques dans les fours tournants sont essentiellement transversaux, et que les transferts axiaux peuvent être négligés, en dehors des termes advectifs. En première approximation, les phénomènes thermiques dans les fours tournants peuvent par conséquent être représentés avec une bonne précision à l'aide des bilans dans les tranches successives d'un

* Sass (1967), Kern (1974), Jenkins (1981), Gorog (1981 et 1982), Barr (1989), Boateng (1996).

† Lehmberg (1977), Brimacombe (1978), Tscheng (1979), Watkinson (1982).

‡ Brimacombe (1978), Tscheng (1979), Gorog (1981 et 1982), Watkinson (1982), Barr (1989), Boateng (1996).

four. Ces bilans permettent le calcul des flux globaux échangés entre la charge solide, le gaz, la paroi et le milieu extérieur dans chacune de ces tranches.

2/ représentation des échanges thermiques

Cette démarche est couplée à la prise en compte des équipements internes, afin de décrire les échanges thermiques dans les fours industriels.

1- principe général

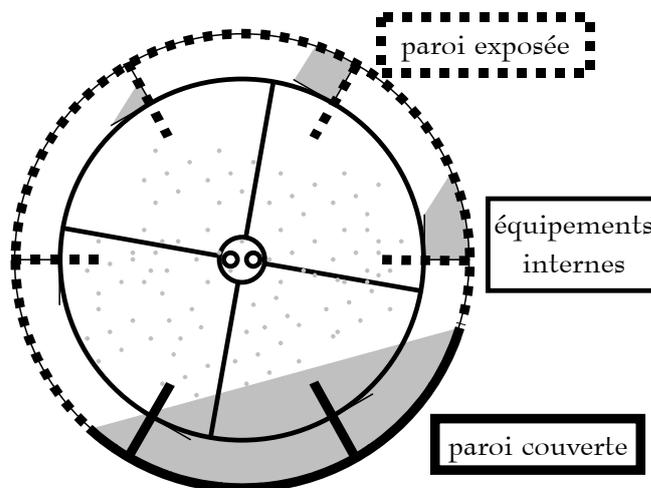


Figure III- 1 : Une section transversale d'un four.

Quatre zones distinctes sont à prendre en considération : la charge solide, le gaz, la paroi et les équipements internes [Figure III- 1]. La partie de la paroi en contact avec la poudre est appelée paroi couverte, tandis que celle en contact avec le gaz est appelée paroi exposée. Il faut noter que dans cette description, les relevés sont considérés comme des ailettes thermiques liées à la paroi [voir page 148].

Dans cette première approche, les échanges au sein d'une même zone ne sont pas pris en compte, par conséquent la température est uniforme dans chacune d'elle. Cette hypothèse sera discutée ultérieurement. Les échanges entre les quatre zones sont répertoriés ci-dessous :

- La charge solide échange par convection et rayonnement avec le gaz. Elle échange avec la paroi par conduction-convection et par rayonnement. Enfin elle échange avec les équipements internes par convection et rayonnement.
- Outre ses échanges avec la charge solide, le gaz échange par convection et rayonnement avec la paroi et avec les équipements internes.
- En plus des transferts déjà cités, la paroi et les équipements internes échangent entre eux par rayonnement.

À ces différents modes de transfert viennent enfin s'ajouter les termes advectifs pour la charge solide et pour le gaz.

2- discussion des hypothèses

Il n'est pas envisageable de décrire très précisément chacun des transferts thermiques mis en jeu dans un four tournant, car la description deviendrait vite très complexe, et par conséquent peu utilisable dans un modèle global de four. Aussi est-il nécessaire d'apporter un certain nombre de simplifications.

1. le rayonnement

Conformément aux conclusions des chercheurs de l'équipe de Brimacombe*, le rayonnement est supposé localisé, de sorte que le flux transféré entre deux surfaces peut être négligé si elles sont distantes, suivant l'axe, de plus d'un diamètre de four. Toujours d'après les travaux de ces auteurs, le rayonnement dans les fours tournants est souvent le mode de transfert dominant, il est donc important de le décrire le plus finement possible. Toutefois les modèles très complets, comme par exemple celui de Gorog (1981), sont extrêmement lourds à mettre en œuvre. De plus ils nécessitent souvent la connaissance d'un grand nombre de paramètres dont beaucoup sont inaccessibles dans le cas présent. C'est par exemple le cas de l'influence des particules se trouvant dans la phase gazeuse sur l'émissivité de cette phase.

Le rayonnement sera représenté à l'aide de lois simples dues à Maniatis (1974) : par exemple la relation (III- 1) donne le flux échangé par rayonnement entre deux éléments 1 et 2 en fonction de leurs températures respectives T_1 et T_2 , de leurs émissivités ε_1 et ε_2 , et de l'émissivité ε_g du gaz entre eux, du facteur de forme F_{12} , et de la constante de Stefan-Boltzmann σ .

* Brimacombe (1978), Tscheng (1979), Gorog (1981 et 1982), Watkinson (1982), Barr (1989), Boateng (1996).

$$\dot{Q}_{\text{ray}}^{1-2} = S \cdot \sigma \cdot \varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2 \cdot (1 - \varepsilon_g) \cdot F_{12} \cdot (T_1^4 - T_2^4) \quad (\text{III- 1})$$

Les émissivités des poudres et des parois seront mesurées expérimentalement [voir page 162] et celles des gaz seront supposées égales à celle de la vapeur d'eau, soit 0,3, McAdams (1954). Les facteurs de forme seront estimés au mieux en fonction de la géométrie, et notamment des rapports de surfaces exposées. Le facteur de forme pour l'échange radiatif entre la surface du lit et la paroi interne non couverte du four pourra être calculé à l'aide de l'expression proposée par Stevenson et Grafton (1961).

2. les releveurs

Les releveurs sont assimilés à des ailettes thermiques droites, et non recourbées à 90 °, ce qui a priori ne devrait guère affecter les résultats. Le flux de chaleur transféré par une ailette mince d'épaisseur l_1 , de longueur $(h_o + h_p)$ et de largeur l_2 , est donnée par la relation (III- 2)*, en fonction de la conductivité thermique λ de l'ailette, de la température T du milieu, et du coefficient h d'échange par convection avec ce milieu. La longueur efficace L_{eff} de l'ailette est définie comme étant la longueur d'une ailette à température uniforme T_p qui échange le même flux \dot{Q} avec ce milieu, soit (III- 3). Ainsi la longueur efficace est donnée par l'expression (III- 4).

$$\dot{Q} = \lambda \cdot (e \cdot l) \cdot \chi \cdot (T_p - T) \cdot \frac{\text{th} \left[\chi \cdot (h_o + h_p) \right] + \frac{h}{\lambda \cdot \chi}}{1 + \frac{h}{\lambda \cdot \chi} \cdot \text{th} \left[\chi \cdot (h_o + h_p) \right]} \quad (\text{III- 2})$$

$$\text{où } \chi^2 = \frac{h \cdot 2 \cdot (l_1 + l_2)}{\lambda \cdot (l_1 \cdot l_2)}, \text{ et dans le cas d'une ailette mince } \chi = \sqrt{\frac{2 h}{\lambda \cdot l_1}}$$

$$\dot{Q} = h \cdot 2 \cdot (l_1 + l_2) \cdot L_{\text{eff}} \cdot (T_p - T) \quad (\text{III- 3})$$

* Tiré du polycopié d'André Laurent "Transfert de chaleur par rayonnement thermique" (1995)

$$L_{\text{eff}} = \chi^{-1} \cdot \frac{\text{th} [\chi \cdot (h_o + h_p)] + \frac{h}{\lambda \cdot \chi}}{1 + \frac{h}{\lambda \cdot \chi} \cdot \text{th} [\chi \cdot (h_o + h_p)]} \quad (\text{III- 4})$$

Dans le cas des rezeveurs chargés de poudre, deux longueurs efficaces doivent être définies : l'une côté gaz avec $T=T_g$ et $h=h_{sp}$, et l'autre côté solide avec $T=T_s$ et $h=h_{sp}$. Un calcul d'ordre de grandeur montre que dans les conditions de fonctionnement des fours, la longueur efficace représente environ 90 à 95 % de la longueur réelle côté gaz comme côté solide. En première approximation, la longueur efficace des rezeveurs sera donc prise égale à leur longueur réelle.

3. l'uniformité des températures

Dans la description utilisée, les températures de la charge solide, du gaz, de la paroi et des équipements internes sont considérées comme uniformes dans une section droite de four.

↳ dans la charge solide

Les transferts par conduction et convection (due au mélange) au sein de la charge solide sont négligés. Les prendre en compte obligerait à discrétiser la paroi et le lit de poudre pour résoudre numériquement les bilans thermiques différentiels. Ceci augmenterait considérablement les temps de calcul. Cependant les mesures de conductivité thermique des poudres [présentées à partir de la page 159], indiquent qu'un effort devra être fait à ce niveau à l'avenir. Dans cette optique, le modèle développé par Boateng (1996) semble bien adapté. Il est intéressant de noter ici l'une des conclusions de ses travaux : dans un lit bien mélangé, le champ de vitesse résultant du brassage de la poudre accroît la conductivité effective du lit de poudre et augmente par conséquent l'uniformité de la température au sein de la charge solide. Dans l'exemple cité (sable dont la conductivité thermique est d'environ $0,3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), le gradient de température n'excède pas 30 degrés pour un taux de remplissage de 12 %.

Reste que l'approximation de la température uniforme pour la charge solide est probablement abusive, dans la mesure où la poudre est répartie dans le fond du four, dans les rezeveurs et dans la phase gazeuse. C'est pourquoi la température des particules se trouvant dans le gaz sera prise égale à T_g .

↳ dans le gaz

D'après les travaux de Gorog (1981), il n'est pas nécessaire, pour les calculs de rayonnement, de prendre en compte un gradient de température du gaz dans une section droite de four tournant. Cette approximation sera étendue à tous les modes de transfert de chaleur.

↳ dans la paroi

Du fait de la faible épaisseur des parois métalliques, le gradient de température dans l'épaisseur de la paroi est très faible. Une estimation de ce gradient peut être faite en utilisant les températures de la charge solide calculées à l'aide du modèle global de four [voir quatrième chapitre]. Il est de l'ordre de 5 degrés, pour une paroi d'un centimètre d'épaisseur et de conductivité thermique environ $22 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, avec un coefficient d'échange thermique solide / paroi de $100 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ [voir chapitre 4 pour le choix de cette valeur]. Les gradients de température dans l'épaisseur de la paroi seront par conséquent négligés.

Des gradients autour de la circonférence de la paroi sont souvent observés dans les travaux rapportés dans la littérature. Ces gradients permettent notamment le phénomène dit de régénération décrit par Barr (1989) : une partie de l'énergie absorbée par la paroi exposée au gaz chaud est retransférée à la charge solide lors de la rotation du four (ou l'inverse). Dans le cas des fours COGEMA, qui ont un grand diamètre et ne sont chauffés que par des résistances situées sous le four, ce phénomène pourrait être sensible. Cependant les mesures par pyrométrie optique effectuées à l'automne 1999 n'ont pas montré d'écart significatif entre les températures de la paroi externe de part et d'autre du four. Les fours FBFC ont un plus faible diamètre et sont chauffés en haut et en bas, les gradients de température sur la circonférence sont donc probablement très faibles.

↳ dans les équipements internes

Il est très probable qu'il y ait des gradients de température au sein des équipements internes, mais la très grande complexité de leur géométrie imposerait une modélisation en trois dimensions beaucoup trop lourde à mettre en œuvre au sein d'un modèle global de four, par rapport à l'amélioration des résultats qui peut être attendue.

4. les transferts axiaux

Les flux de chaleur axiaux autres que les flux advectifs sont négligés.

D'après les travaux de Boateng (1996), la conduction axiale dans la charge solide est en effet négligeable. Un calcul de l'ordre de grandeur du critère de Péclet thermique (III- 5), dans les conditions les plus limitantes, aboutit à des valeurs d'au moins 50.

$$Pe = Re \cdot Pr = \frac{\rho \cdot u \cdot C_p \cdot l}{\lambda} \quad (\text{III- 5})$$

où la distance caractéristique l est prise égale à la section divisée par le périmètre du lit, selon Saatdjian (1993).

Par ailleurs, d'après les travaux de Barr (1989), le gradient de température dans la paroi est cinquante fois inférieur dans la direction axiale à celui dans la direction radiale.

Par conséquent la conduction axiale au sein de la poudre ou dans la paroi sera négligée.

3- bilans thermiques

Le bilan thermique local sur la phase solide, établi en régime permanent sur une tranche élémentaire de volume dV , est donné par la relation (III- 6). Pour la phase gazeuse, il est donné par la relation (III- 7), et par la relation (III- 8) pour les équipements internes.

↳ bilan thermique sur la charge solide

$$\frac{d\dot{Q}_{sg}}{dV} + \frac{d\dot{Q}_{sp}}{dV} + \frac{d\dot{Q}_{si}}{dV} + \sum_k r_k \cdot \Delta_r H_k + \left(\sum_i C_{P_i} \cdot \phi_i \right) \cdot \frac{dT_s}{dV} = 0 \quad (\text{III- 6})$$

où $d\dot{Q}_{sg}$ est la puissance cédée localement par le solide au gaz,

$d\dot{Q}_{sp}$ est la puissance cédée localement par le solide à la paroi,

$d\dot{Q}_{si}$ est la puissance cédée localement par le solide aux équipements internes,

ϕ_i est le flux molaire de l'espèce solide i ,

C_{P_i} est la capacité calorifique molaire de l'espèce solide i ,

T_s est la température de la charge solide,

r_k est la vitesse volumique de la réaction (k),

$\Delta_r H_k$ est l'enthalpie de réaction de la réaction (k).

↳ bilan thermique sur la phase gazeuse

$$\frac{d\dot{Q}_{gs}}{dV} + \frac{d\dot{Q}_{gp}}{dV} + \frac{d\dot{Q}_{gi}}{dV} + \left(\sum_j C_{Pj} \cdot \phi_j \right) \cdot \frac{dT_g}{dV} = 0 \quad (\text{III- 7})$$

où $d\dot{Q}_{gs} = -d\dot{Q}_{sg}$ est la puissance cédée localement par le gaz à la charge solide,

$d\dot{Q}_{gp}$ est la puissance cédée localement par le gaz à la paroi,

$d\dot{Q}_{gi}$ est la puissance cédée localement par le gaz aux équipements internes,

ϕ_j est le flux molaire de l'espèce gazeuse j ,

C_{Pj} est la capacité calorifique molaire de l'espèce gazeuse j ,

T_g est la température du gaz.

↳ bilan thermique sur les équipements internes

$$\frac{d\dot{Q}_{is}}{dV} + \frac{d\dot{Q}_{ig}}{dV} + \frac{d\dot{Q}_{ip}}{dV} = 0 \quad (\text{III- 8})$$

où $d\dot{Q}_{is} = -d\dot{Q}_{si}$ est la puissance cédée localement par les équipements internes à la charge solide,

$d\dot{Q}_{ig} = -d\dot{Q}_{gi}$ est la puissance cédée localement par les équipements internes au gaz,

$d\dot{Q}_{ip}$ est la puissance cédée localement par les équipements internes à la paroi,

T_i est la température des équipements internes.

↳ pour la paroi

Dans le cas des fours étudiés, la température de paroi est connue et fixée (c'est l'un des paramètres de conduite du procédé). Il n'est donc pas nécessaire de prendre en compte les échanges de la paroi avec l'extérieur, et par conséquent il n'est pas utile d'écrire le bilan thermique pour la paroi.

II. GRANDEURS CARACTÉRISTIQUES

Les transferts de chaleur entre la charge solide, le gaz circulant à contre-courant, la paroi et les équipements internes s'effectuent par convection, conduction et rayonnement. Pour être en mesure d'établir les bilans thermiques dans ces fours, il est nécessaire de déterminer, expérimentalement ou à l'aide de corrélations de la littérature, les coefficients d'échange convectif, les conductivités thermiques, ainsi que les émissivités. Il est enfin indispensable de déterminer de façon précise les surfaces d'échange.

1/ coefficients d'échange thermique

1- bibliographie

Un certain nombre de corrélations est disponible dans la littérature pour calculer les coefficients de transfert thermique. L'ordre de grandeur de ces coefficients est calculé pour chacune des corrélations, dans les conditions de fonctionnement nominal des fours industriels.

1. échange gaz / paroi

Les corrélations de la littérature donnant le coefficient d'échange gaz / paroi sont rassemblées dans le Tableau III- 1. La valeur moyenne de $4 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ pourra être utilisée dans le modèle global de four.

	corrélation	ordre de grandeur
Perry (1997)	$23,7 \cdot \overline{Q}_g^{-0,67}$	$4 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$
	$1,315 \cdot \frac{\overline{Q}_g^{-0,46}}{R}$	$1 \text{ à } 2 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$
Dumont (1978)	$37,2 \cdot \frac{\dot{Q}_g}{R^{1,5}}$	$3 \text{ à } 5 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$
Kreith (1980)	$0,0187 \cdot \frac{\lambda_g}{R} \cdot Re^{0,8} \cdot Pr^{0,33} \cdot \left(\frac{R}{L}\right)^{0,055}$	$2,5 \text{ à } 4,5 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$
Rohsenow (1973)	$0,63 \cdot \frac{\lambda_g}{R} \cdot \left(\frac{Re \cdot Pr}{L - z} \cdot R\right)^{0,4334}$	$1 \text{ à } 8 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ (en fonction de la position axiale)
Tscheng (1979)	$0,77 \cdot \frac{\lambda_g}{R} \cdot Re^{0,575} \cdot Re_\omega^{-0,292}$	$3 \text{ à } 6 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$

Tableau III- 1 : Corrélations pour le calcul du coefficient de transfert thermique gaz / paroi. (Toutes les grandeurs sont en unités SI.)

\dot{Q}_g et \overline{Q}_g sont respectivement le flux et la densité de flux massique de gaz. Le nombre de Reynolds Re est calculé avec comme distance caractéristique le diamètre du four et comme vitesse celle du gaz. Dans le cas de Re_ω , c'est la vitesse linéaire correspondant à la vitesse de rotation ω du four qui est utilisée, et la distance caractéristique est le diamètre équivalent du four compte tenu du taux de remplissage.

2. échange solide / gaz

Le Tableau III- 2 résume les corrélations trouvées dans la littérature pour le coefficient d'échange solide / gaz. Des mesures de ce coefficient n'ayant pas été réalisées, la valeur intermédiaire de $10 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ sera utilisée dans le modèle global de four.

	corrélation	ordre de grandeur
Watkinson(1978)	$\frac{0,332}{L-z} \cdot \lambda_g \cdot Re^{1/2} \cdot Pr^{1/3}$	0,2 à 9 W m ⁻² K ⁻¹ (en fonction de la position axiale)
Tscheng (1979)	$0,23 \cdot \frac{\lambda_g}{R} \cdot Re^{0,535} \cdot Re_\omega^{0,104} \cdot Z^{-0,341}$	13 à 25 W m ⁻² K ⁻¹ (selon le four)
Gorog (1982)	$0,4 \cdot \overline{Q}_g^{-0,62}$	0,074 W m ⁻² K ⁻¹

Tableau III- 2 : Corrélations pour le calcul du coefficient de transfert thermique solide / gaz. (Toutes les grandeurs sont en unités SI.)

3. échange solide / paroi

Les corrélations trouvées dans la littérature pour le coefficient d'échange solide / paroi sont regroupées dans le Tableau III- 3. Les ordres de grandeur varient considérablement en fonction de la corrélation utilisée, et ce coefficient sera mesuré expérimentalement [voir paragraphe suivant].

	corrélation	ordre de grandeur
théorie de la pénétration	$2 \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot \lambda_{eff} \cdot \rho_{app} \cdot C_{p_{poudre}} \cdot \omega}{\Gamma}}$	130 W m ⁻² K ⁻¹
Wachters (1964)	$0,667 \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot \lambda_{eff} \cdot \rho_{app} \cdot C_{p_{poudre}} \cdot \omega}{\Gamma}}$	44 W m ⁻² K ⁻¹
Dumont (1978)	$18,41 \cdot \sqrt{\omega \cdot [1 + 2,5 \cdot 10^{-4} \cdot (T_p - 273,15)]}$	30 W m ⁻² K ⁻¹
Tscheng (1979)	$\frac{11,6 \cdot \lambda_{eff}}{\Gamma \cdot R} \cdot \left(\frac{\omega \cdot R^2 \cdot \Gamma \cdot \rho_{app} \cdot C_{p_{poudre}}}{\lambda_{eff}} \right)^{0,3}$	185 W m ⁻² K ⁻¹
Imber (1962)	$0,25 \cdot \left(\frac{Q_g}{A} \right)^{0,67}$	0,1 à 0,2 W m ⁻² K ⁻¹
Lybaert (1987)	corrélations imbriquées	0,08 W m ⁻² K ⁻¹

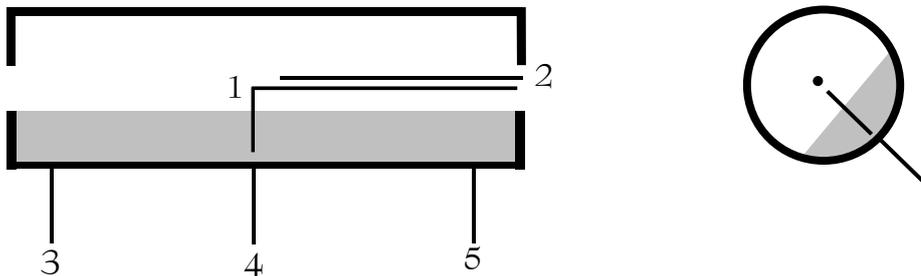
Tableau III- 3 : Corrélations pour le calcul du coefficient de transfert thermique solide / paroi. (Toutes les grandeurs sont en unités SI.)

2- mesures expérimentales

D'après les études de Hanrot (1992), Lebas (1995) et Nicole (1996), le flux convectif le plus important dans une section droite de four tournant est celui correspondant au transfert solide / paroi, devant le transfert solide / gaz et enfin le transfert gaz / paroi. La connaissance précise du coefficient h_{sp} est donc nécessaire. Compte tenu du fait que les corrélations présentées au paragraphe précédent donnent des ordres de grandeur très différents pour ce coefficient, il est apparu indispensable de le déterminer expérimentalement.

1. dispositif expérimental *

Un four tournant de laboratoire d'1 m de long et de 75 mm de diamètre est muni de diaphragmes en entrée et en sortie. Il dispose de cinq points de mesure de température [Figure III- 2] : 3 thermocouples en contact avec la paroi, un thermocouple plongeant dans la poudre et un thermocouple placé dans le gaz. Ce four est maintenu horizontal afin d'éviter le déplacement axial de la poudre. La phase gazeuse est inerte et stagnante.



**Figure III- 2 : Dispositif expérimental
pour la détermination du coefficient d'échange solide / paroi.**
(vue en coupe axiale à gauche et en coupe transversale à droite)

↳ méthode de dépouillement

Le bilan thermique local sur la charge solide en l'absence de réaction et de transport axial, est donné en régime transitoire par la relation (III- 9). Les termes d'échange avec le gaz sont négligés par rapport à ceux avec la paroi, conformément aux résultats rapportés dans la littérature. La température de la charge solide est supposée uniforme.

* Voir également le rapport SQE/R&D 2000/096 de Jean-François Fournié et Didier Hartmann.

$$m_s \cdot C_{p_s} \cdot \frac{d(T_s)}{dt} = h_{sp} \cdot S_{sp} \cdot (T_s - T_p) \quad (\text{III- 9})$$

où m_s est la masse totale de poudre dans le four,
 S_{sp} est la surface de contact entre la charge solide et la paroi.

Dans le cas où la température de la paroi est maintenue constante, et en supposant la capacité calorifique du solide constante, cette relation peut être intégrée, pour obtenir l'expression (III- 10), ou encore l'expression de la température du solide en fonction du temps (III- 11).

$$\ln \left(\frac{T_p - T_s}{T_p - T_{s_o}} \right) = - \frac{h_{sp} \cdot S_{sp}}{m_s \cdot C_{p_s}} \cdot t \quad (\text{III- 10})$$

$$T_s = T_p - (T_p - T_{s_o}) \cdot \exp \left(- \frac{t}{\tau} \right) \quad (\text{III- 11})$$

$$\text{où } \tau = \frac{m_s \cdot C_{p_s}}{h_{sp} \cdot S_{sp}}$$

2. seconde campagne d'essais

La procédure expérimentale utilisée est celle décrite par Wes (1976). Le four de laboratoire est chargé de poudre d' U_3O_8 à température ambiante, avec un taux de remplissage d'environ 17 %. Il est maintenu immobile, et chauffé jusqu'à ce que la température de paroi désirée soit atteinte. Cette température étant maintenue constante, le four est mis en rotation et l'enregistrement des cinq températures en fonction du temps commence. La phase gazeuse est inerte et stagnante. Un exemple de courbes de température obtenues est montré Figure III- 3.

Au cours de cette campagne d'essais, des problèmes de métrologie sont constatés : la température du solide en fin d'expérience est supérieure à celle mesurée à la paroi. Cette observation traduit la difficulté des mesures de températures dans un lit de poudre en mouvement. Une correction des signaux des thermocouples a pu être apportée grâce à des mesures complémentaires : les deux thermocouples sont plongés l'un à côté de l'autre dans de la poudre maintenue à température constante, ce qui permet d'évaluer l'écart relatif des températures mesurées. Cette procédure est répétée pour diverses températures entre 400 et 800 °C. Cependant la correction déduite de cet "étalonnage" ne suffit pas à ce que la température mesurée dans la poudre ne dépasse pas celle mesurée à la paroi.

La méthode de dépouillement consistant à tracer $\ln \left(\frac{T_p - T_s}{T_p - T_{s_o}} \right)$ en fonction du temps et pour déduire la valeur de h_{sp} de la pente de la droite obtenue n'est donc pas utilisable. Une seconde

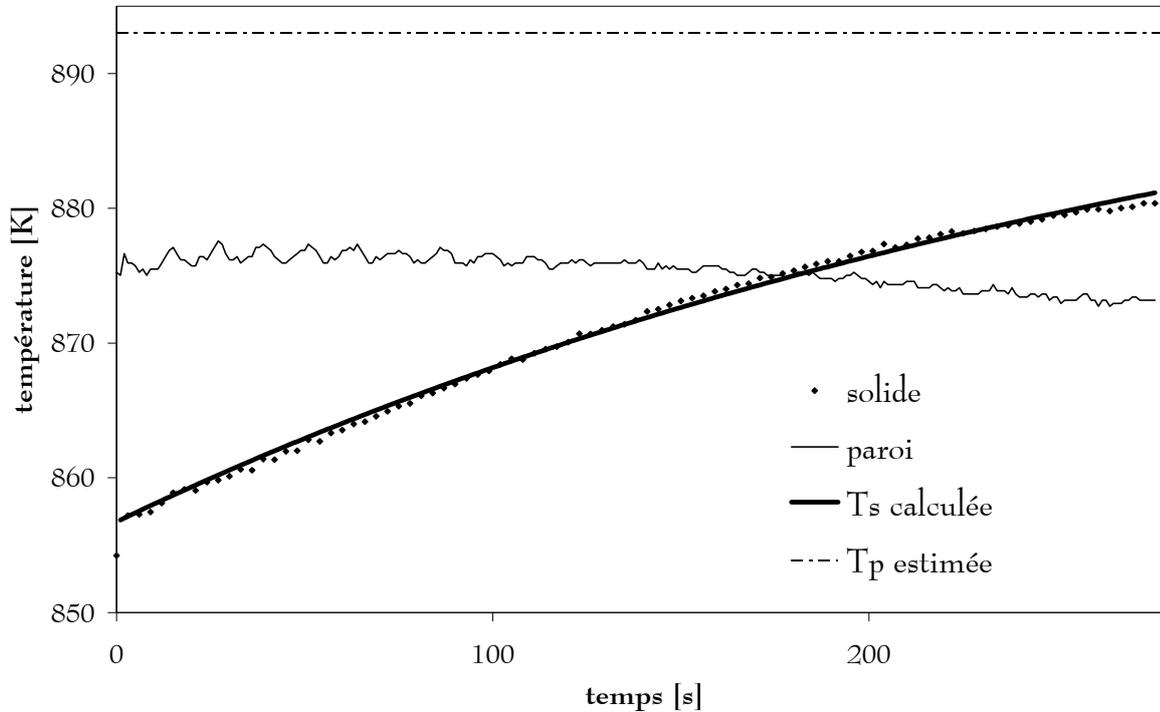


Figure III- 3 : Mesure du coefficient de transfert thermique solide / paroi : exemple de résultat avec le second protocole expérimental.
(vitesse de rotation 2 tr/min, température de paroi 600 °C)

méthode de dépouillement a donc été utilisée : la température T_p est supposée constante et l'équation (III- 11) est optimisée à l'aide des deux paramètres T_p et τ afin de représenter au mieux les mesures de température de poudre. La courbe (T_s vs t) calculée et la température T_p estimée sont portées sur la Figure III- 3. La température de paroi estimée est généralement environ 10 °C plus élevée que celle obtenue après correction conformément à l'étalonnage décrit précédemment. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau III- 4.

vitesse de rotation [tr/min]	2				5	8
température [°C]	400	600	800	800	600	600
h_{sp} [$W m^{-2} K^{-1}$]	$11,8 \pm 0$	24 ± 1	40 ± 5	62 ± 10	$15,5 \pm 0,5$	$38,2 \pm 0$

Tableau III- 4 : Coefficient d'échange thermique h_{sp} mesuré expérimentalement.

Avec ces résultats, il n'est guère possible d'établir les lois de variation du coefficient d'échange solide / paroi avec la température et la vitesse de rotation. Malgré tout, le sens des variations observées correspond à la physique des phénomènes. De plus, ces données expérimentales permettent de trancher entre les ordres de grandeur présentés dans le Tableau III- 3, où les valeurs de h_{sp} variaient entre 0,08 et 185 $W m^{-2} K^{-1}$. La valeur moyenne de 30 $W m^{-2} K^{-1}$ aux températures du procédé sera utilisée dans le modèle global de four.

2/ propriétés thermiques des poudres

1- conductivité

1. bibliographie

Seules des mesures de conductivité thermique des oxydes d'uranium à la masse volumique théorique (ou très proche) sont rapportées dans la littérature [Tableau III- 5].

auteur	U ₃ O ₈
Katz (1951)	6
Noda (1979)	1,5

auteur	UO ₂ (vers 700 °C)
Katz (1951)	0,56
Kingery (1954)	4,15
Hedge (1956)	3,25
Pascal (1961)	4,04

Tableau III- 5 : Conductivité thermique des oxydes d'uranium. (en W m⁻¹ K⁻¹)

Dans un lit de poudre, le flux thermique transféré doit être calculé à l'aide de la conductivité thermique effective du lit, Missenard (1965). Celle-ci prend en compte un certain nombre de phénomènes : la conduction dans le solide, mais aussi au contact entre les grains et dans le gaz interstitiel ; l'influence de la convection du gaz en mouvement ; et enfin le rayonnement entre les grains à travers le gaz à haute température. À l'aide des valeurs du Tableau III- 5, et des données sur la conductivité thermique des gaz [voir Annexe A], il est possible de déterminer la conductivité thermique effective des poudres en fonction de leur porosité, à l'aide de la relation (III- 12) de Zehner et Schlünder (1970). Vers 700 °C, pour des grains de 20 μm et une porosité de 88 %, une émissivité de la poudre de 0,5, une conductivité thermique de 4 W m⁻¹ K⁻¹ pour le solide dense et de 0,1 W m⁻¹ K⁻¹ pour le gaz, la conductivité thermique effective de la poudre d'UO₂ calculée à l'aide de cette relation est de 0,2 W m⁻¹ K⁻¹.

$$\lambda_{\text{eff}} = \lambda_g \cdot \left[\left(1 - \sqrt{1-p}\right) \cdot (1+p \cdot C) + \frac{2\sqrt{1-p}}{1+(C-B) \cdot \Lambda} \cdot A \right] \quad \text{(III- 12)}$$

$$\text{où } A = \frac{1+(C-1) \cdot \Lambda}{(1+(C-B) \cdot \Lambda)^2} \cdot B \cdot \ln \left(\frac{1+C \cdot \Lambda}{B \cdot \Lambda} \right) - \frac{B-1}{1+(C-B) \cdot \Lambda} + \frac{B+1}{2 \cdot B} \cdot (C-B),$$

$$B \approx \left(\frac{1-p}{p} \right)^{10/9}, \quad C = 0,227 \cdot \frac{\varepsilon_s}{2-\varepsilon_s} \cdot \left(\frac{T_s}{100} \right)^3 \cdot \frac{d_p}{\lambda_g} \quad \text{et} \quad \Lambda = \frac{\lambda_{\text{vg}}}{\lambda_s}.$$

2. mesures expérimentales *

Les conductivités thermiques effectives des poudres sont mesurées par la méthode dite du fil chaud†. La cellule de mesure ainsi que le programme de dépouillement ont été mis au point par Benjamin Rémy du LEMTA à Nancy. Un cylindre hermétique, de 10 cm de diamètre et de 10 cm de haut, est rempli de poudre et placé dans un four [Figure III- 4]. Dans ce cylindre est disposé un fil métallique sur lequel est soudé un thermocouple. Lorsque la température de l'expérience est atteinte, une puissance constante est délivrée au fil, et la température du thermocouple est enregistrée en fonction du temps. Cette cellule permet en outre de travailler sous atmosphère contrôlée ou sous vide. La conductivité thermique effective de la poudre est obtenue en fonction des mesures à partir de la relation (III- 13).

$$\lambda_{\text{eff}} = \frac{q}{4 \pi} \cdot \ln \left(\frac{t - t_0}{T - T_0} \right) \quad (\text{III- 13})$$

où q est la densité de flux linéique [W m^{-1}] appliquée au fil chaud



Figure III- 4 : Cellule de mesure de la conductivité thermique des poudres en place dans le four.

Un exemple de thermogramme est donné Figure III- 5, il permet de déterminer la conductivité thermique à l'aide de la relation (III- 13).

* Voir également le rapport SQE/R&D 2000/116 de Jean-François Fournié et Didier Hartmann.

† Degiovanni A., Conductivité et diffusivité thermique des solides, Techniques de l'ingénieur, vol. R2 : mesures et contrôle, R 2850

De Ponte F., Klarsfeld S., Conductivité thermique des isolants, Techniques de l'ingénieur, vol. R2 : mesures et contrôle, R 2930

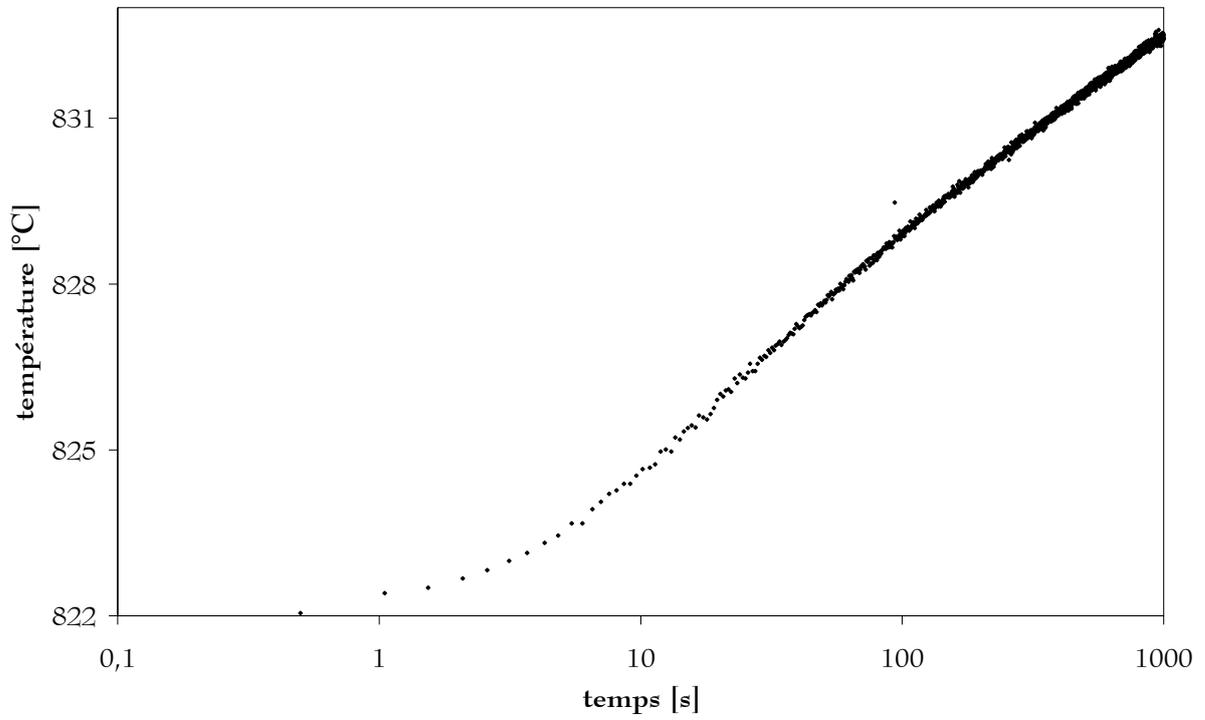


Figure III- 5 : Température du fil chaud en fonction du temps.
(essai à 800 °C avec de la poudre d' U_3O_8 dans l'air)

Les résultats bruts obtenus sont donnés dans le Tableau III- 6, et les corrélations déduites dans le Tableau III- 7. La conductivité thermique des poudres augmente avec la température, avec le tassement et avec la conductivité thermique du gaz interstitiel. La relation de Zehner et Schlünder permet de bien rendre compte des valeurs obtenues, à condition de considérer que le tassement du lit est tel que la porosité est seulement de 61 %.

poudre	gaz	T ambiante	200 °C	350 °C	500 °C	800 °C
UO_2F_2	air	0,107	0,111	0,158	0,193	
U_3O_8 COGEMA	air	0,101	0,129	0,139	0,153	0,185
	hélium	0,243			0,226	0,284
	vide	0,061			0,084	
U_3O_8 COGEMA tassé	air	0,122				

Tableau III- 6 : Conductivités thermiques des poudres en $W m^{-1} K^{-1}$.

UO_2F_2	$89,346 + 0,1821 T$
U_3O_8 COGEMA	$100,73 + 0,1077 T$
U_3O_8 COGEMA sous hélium	$234,72 + 0,0421 T$
U_3O_8 COGEMA sous vide	$59,471 + 0,0488 T$

Tableau III- 7 : Conductivités thermiques des poudres en $10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ en fonction de la température en $^{\circ}\text{C}$.

2- émissivité *

Les émissivités des poudres et des alliages constituant les parois sont mesurées à l'aide du dispositif schématisé Figure III- 6. Le thermocouple témoin est placé dans l'axe de visée du pyromètre, juste sous la surface du lit de poudre (ou bien soudé dans la plaque métallique pour les mesures sur les échantillons de paroi). À l'équilibre thermique, l'émissivité est ajustée sur le pyromètre à l'aide d'un potentiomètre, de telle sorte que la mesure de température affichée par le pyromètre soit identique à celle du thermocouple témoin.

Après l'ajustement de la surface visée par rapport à la distance entre le pyromètre et l'échantillon, puis l'étalonnage du pyromètre sur une surface d'émissivité connue, les mesures sont effectuées à différentes températures. Puisque les alliages métalliques s'oxydent très vite lorsqu'ils sont maintenus à de telles températures, les émissivités mesurées pour les parois sont donc les émissivités des métaux oxydés, c'est-à-dire tels qu'ils sont dans les fours industriels. Pour les mesures à haute température, la poudre d' UO_2 est placée sous atmosphère d'azote afin d'éviter son oxydation.

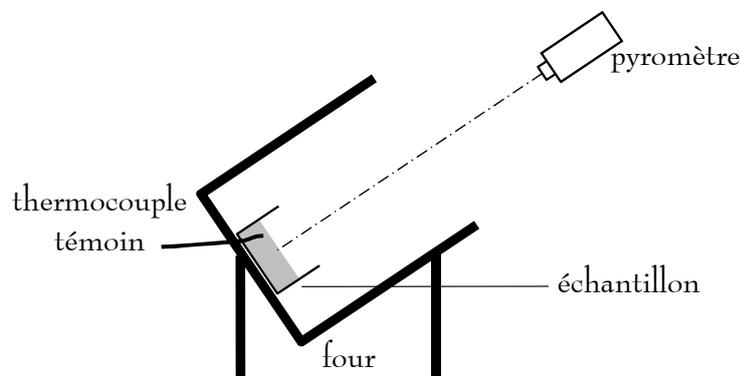


Figure III- 6 : Dispositif de mesure des émissivités.

* Voir également le rapport SQE/R&D 2000/027 de Jean-François Fournié et Didier Hartmann.

Les résultats obtenus sont donnés dans le Tableau III- 8 et le Tableau III- 9.

Inconel 600	0,46 à 400 °C	0,43 à 600 °C	0,43 à 700 °C
Inconel 625	0,20 à 400 °C (0,27 après refroidissement)	0,20 à 500 °C	0,22 à 740 °C
Hasteloy S	0,77 à 400 °C	0,71 à 600 °C	0,65 à 750 °C

Tableau III- 8 : Émissivités mesurées pour les parois.

UO ₂ F ₂	0,50
U ₃ O ₈ COGEMA	0,40 + 0,0002 T
U ₃ O ₈ FBFC	0,34 + 0,0003 T
UO ₂	0,53 (entre 300 et 500 °C)

Tableau III- 9 : Émissivités mesurées pour les poudres. (températures en °C)

3/ surfaces d'échange

Les surfaces d'échange sont calculées de façon géométrique dans la configuration correspondant à la répartition moyenne de la poudre, comme illustré sur la Figure III- 7. Les expressions obtenues sont résumées dans le Tableau III- 10.

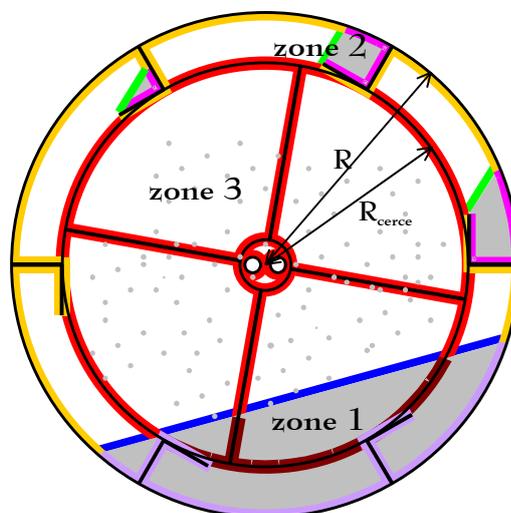


Figure III- 7 : Surfaces d'échange thermique.
(Les couleurs utilisées sont les mêmes que sur la Figure III- 8.)

poudre dans la zone 1 / gaz	$S_{s1g} = 2 \cdot R \cdot \sin \frac{\Gamma}{2}$
poudre dans la zone 2 / gaz	$S_{s2g} = N'_2 \cdot \frac{h_p}{\sin(\gamma - \delta)}$ $+ N_2 \cdot \left[\sqrt{R^2 - l^2} \cdot \sin^2(\delta - \gamma) - l \cdot \cos(\delta - \gamma) - \frac{h_p}{\sin(\delta - \gamma)} \right]^*$
poudre dans la zone 3 / gaz	$S_{s3g} = \eta_G \cdot \frac{6}{d_p}$
poudre dans la zone 1 / paroi	$S_{s1p} = \Gamma \cdot R + 2 \cdot N_1 \cdot (h_o + h_p)$
poudre dans la zone 2 / paroi	$S_{s2p} = n_2 \cdot (\beta \cdot R + h_o + h_p) + N'_2 \cdot h_p \cdot \left(1 + \frac{1}{\tan(\gamma - \delta)} \right)$
poudre / équipements internes	$S_{si} = \begin{cases} 0 & \text{si } \Gamma < 2 \cdot \cos^{-1} \left(\frac{R_{cerce}}{R} \right) \\ R_{cerce} \cdot \left(2 \cdot \Gamma' \cdot l_{cerce} + 1 - \cos \frac{\Gamma'}{2} \right) & \text{sin on} \end{cases}$
gaz / paroi	$S_{gp} = (2\pi - \Gamma) \cdot R + N_2 \cdot (h_o + h_p)$ $+ N'_2 \cdot \left(2 \cdot h_o + h_p \cdot \left[1 - \frac{1}{\tan(\gamma - \delta)} \right] \right) + 2 \cdot N_3 \cdot (h_o + h_p)$
gaz / équipements internes	$S_{gi} = \begin{cases} 0,630 \text{ m}^2 \text{ m}^{-1} - S_{si} & \text{pour COGEMA} \\ 0,719 \text{ m}^2 \text{ m}^{-1} - S_{si} & \text{pour FBFC} \end{cases}$

Tableau III- 10 : Expressions des surfaces linéiques d'échange.

où $\Gamma' = 2 \cdot \cos^{-1} \left(\frac{R_{cerce}}{R} \cdot \cos \frac{\Gamma}{2} \right)$, $l = R - h_o - \frac{h_p}{\tan(\delta - \gamma)}$ et β est défini page 62,

N_1 est le nombre de releveurs se trouvant dans la poudre dans la zone 1,

N_2 est le nombre de releveurs entre γ_D et γ_2 [voir page 62],

N'_2 est le nombre de releveurs entre γ_2 et γ_F ,

N_3 est le nombre de releveurs entièrement dans le gaz.

* Si $\gamma = \delta$, la surface linéique à prendre en compte est $\frac{h_p}{\tan \beta} - (R - h_o)$.

Les variations de ces surfaces d'échange le long des fours COGEMA et FBFC sont données sur la Figure III- 8 et la Figure III- 9, dans les conditions de fonctionnement nominales, et avec le modèle de Kramers-Afacan pour le calcul du profil de chargement. (Les couleurs utilisées sont celles de la Figure III- 7.)

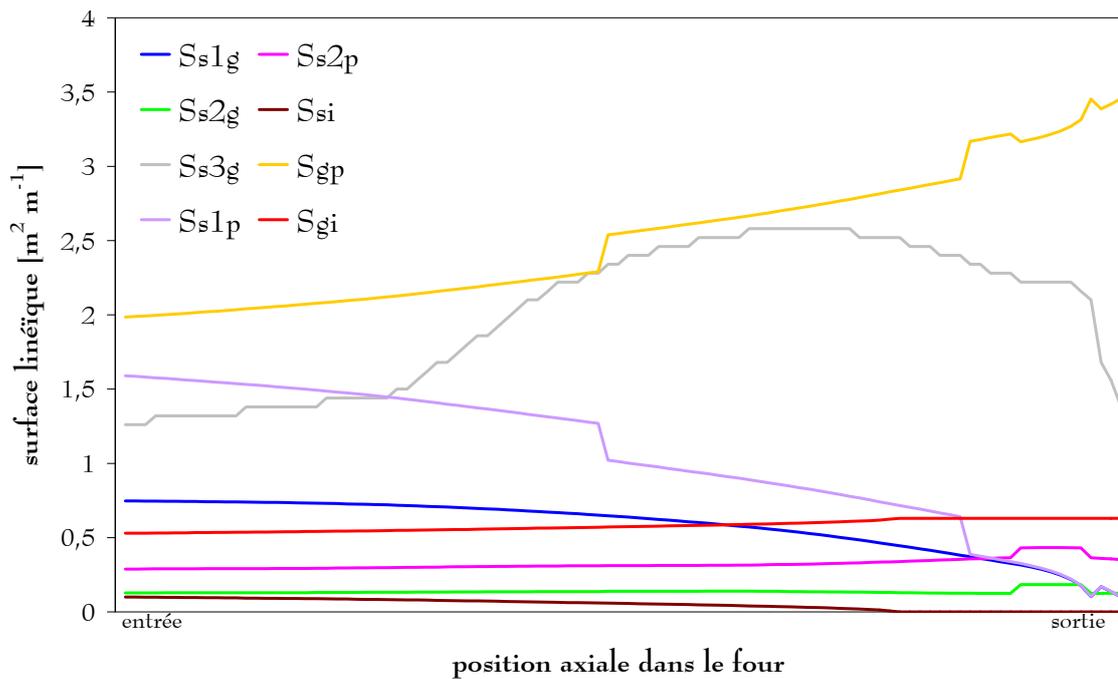


Figure III- 8 : Surfaces d'échange thermique dans un four COGEMA.

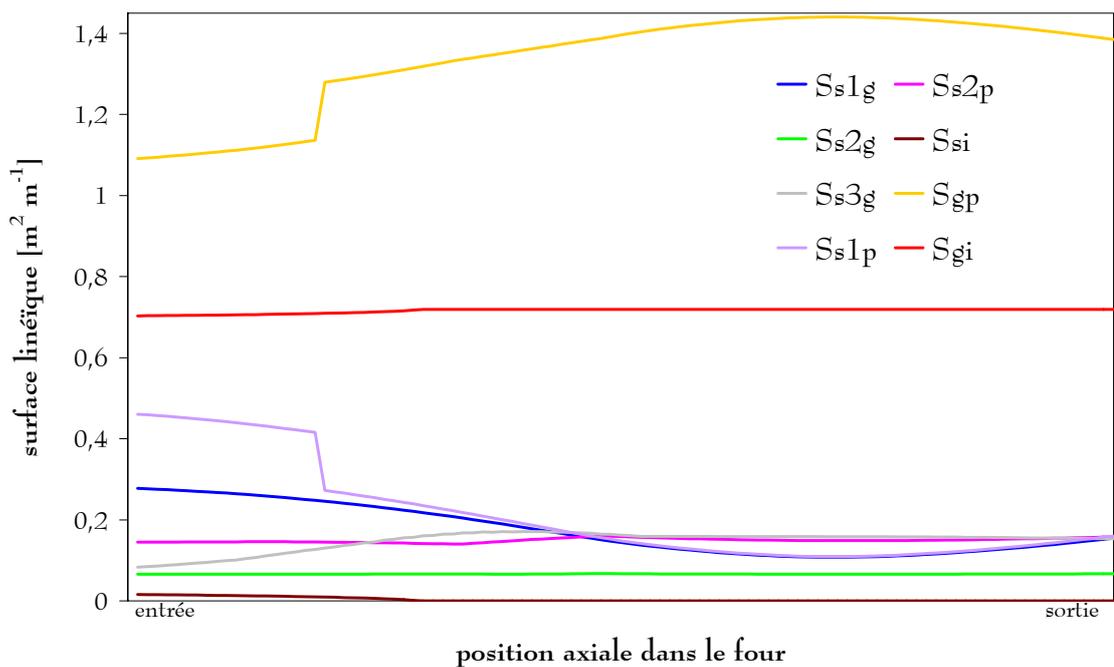


Figure III- 9 : Surfaces d'échange thermique dans un four FBFC.

La surface de contact S_{s3g} entre le solide dans le gaz (zone 3) et le gaz est ici calculée en considérant des amas de particules de 1 cm de diamètre ; c'est la dimension caractéristique observée grossièrement sur les films réalisés lors de l'étude du mouvement transversal de la poudre, mais qui n'a pas pu être mesurée de façon précise.

La somme ($S_{si} + S_{gi}$) des surfaces de contact entre les équipements internes et le solide d'une part et entre les équipements internes et le gaz d'autre part est bien constante ; tout comme la somme ($S_{s1p} + S_{s2p} + S_{gp}$) des surfaces de contact entre la paroi et la poudre dans les zones 1 et 2 d'une part, et le gaz d'autre part.

La surface la plus importante dans les deux fours est la surface de contact gaz / paroi S_{gp} . Les décrochements sur les surfaces S_{s1p} et S_{gp} correspondent à des transitions de configuration : un releveur qui se trouvait dans la poudre en amont de ces décrochements, se trouve dans le gaz en aval, du fait de la décroissance du taux de remplissage le long du four. Dans le cas d'un four FBFC, la grande surface de contact entre le gaz et les équipements internes reflète l'importance de ceux-ci d'un point de vue thermique. Le Tableau III- 11 donne les ordres de grandeur des huit surfaces pour les deux fours.

	S_{si}	S_{s2g}	S_{s2p}	S_{gi}	S_{s1g}	S_{s1p}	S_{s3g}	S_{gp}
COGEMA	0,1	0,1	0,3	0,6	0,7	1,2	2,2	2,4
FBFC	0,0	0,1	0,1	0,7	0,2	0,2	0,1	1,3

Tableau III- 11 : Ordre de grandeur des surfaces d'échange thermique. (en $m^2 m^{-1}$)

CONCLUSION

Le modèle thermique des fours est basé sur les trois bilans ci-dessous, valables dans des sections droites successives de four.

$$\frac{d\dot{Q}_{sg}}{dV} + \frac{d\dot{Q}_{sp}}{dV} + \frac{d\dot{Q}_{si}}{dV} + \sum_k r_k \cdot \Delta r H_k + \left(\sum_i C_{P_i} \cdot \phi_i \right) \cdot \frac{dT_s}{dV} = 0 \quad \text{solide}$$

$$\frac{d\dot{Q}_{gs}}{dV} + \frac{d\dot{Q}_{gp}}{dV} + \frac{d\dot{Q}_{gi}}{dV} + \left(\sum_j C_{P_j} \cdot \phi_j \right) \cdot \frac{dT_g}{dV} = 0 \quad \text{gaz}$$

$$\frac{d\dot{Q}_{is}}{dV} + \frac{d\dot{Q}_{ig}}{dV} + \frac{d\dot{Q}_{ip}}{dV} = 0 \quad \text{équipements internes}$$

Les grandeurs caractéristiques nécessaires à la mise en œuvre de ces bilans ont été obtenues expérimentalement pour les **conductivités thermiques** des poudres et les **émissivités** des parois et des poudres, à l'aide des corrélations de la littérature ou expérimentalement pour les **coefficients d'échange**, et à l'aide de considérations géométriques pour les **surfaces d'échange**.

Les conductivités thermiques des poudres sont de l'ordre de $0,2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ et les émissivités de l'ordre de $0,5$ dans les conditions de fonctionnement normales des fours industriels.

Le coefficient d'échange par convection gaz / paroi est de l'ordre de $4 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ d'après les calculs réalisés à l'aide des corrélations de la littérature. Les valeurs obtenues pour le coefficient d'échange par convection solide / gaz varient de $0,07$ à $25 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ en fonction des corrélations utilisées. Pour le coefficient d'échange par convection solide / paroi, les valeurs vont de $0,08$ à $185 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ en utilisant les corrélations de la littérature, tandis que les mesures expérimentales sont de l'ordre de $30 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$. Les valeurs des coefficients d'échange obtenues étant très variables, il sera nécessaire de tester la sensibilité de ces paramètres dans le modèle global de four.

Par ailleurs, les surfaces d'échange dépendent dans une large mesure de la répartition moyenne de la poudre, et donc du profil de chargement et de la vitesse de rotation.

Chapitre 4 : modélisation

La modélisation consiste à décrire le comportement global des fours tournants de défluoration et réduction du difluorure d'uranyle sur la base des expérimentations et des modèles théoriques présentés dans les chapitres précédents. Il faut prendre en compte l'écoulement de la charge solide et du gaz dans le réacteur, la cinétique des réactions et les transferts thermiques.

Après la mise en place du modèle global de four, les premiers résultats seront comparés à ceux obtenus dans les conditions de production des fours dans le but d'affiner la représentation et d'optimiser les valeurs de certains paramètres, en particulier ceux qui sont connus avec une précision médiocre. Une étude de sensibilité sera alors menée afin de sélectionner les principaux paramètres à optimiser. Les nouveaux résultats seront confrontés aux mesures effectuées sur les fours industriels. Enfin le modèle sera exploité à des fins d'optimisation des procédés.

I.	principe du modèle	171
	1/ discrétisation des fours	172
	2/ modèle d'écoulement du solide	175
	3/ bilans matière	177
	4/ bilans	180
	5/ organigramme	183
	6/ code de calcul	185
II.	amélioration du modèle	187
	1/ premiers résultats	187
	2/ amélioration du modèle	190
III.	résultats du modèle ajusté	197
	1/ fonctionnement nominal	197
	2/ sensibilité du modèle	206
	3/ premières validations	210
IV.	utilisation du modèle	213

I. PRINCIPE DU MODÈLE

Il convient de préciser avant de commencer que ce modèle est développé à des fins d'étude, mais aussi dans le but d'être utilisé à l'avenir au niveau industriel. Il doit donc impérativement répondre aux exigences suivantes :

- Tout d'abord, les données d'entrée du modèle doivent être les données "naturelles" des exploitants. Par exemple, les unités utilisées doivent être celles employées habituellement par les exploitants. Les conditions d'entrée doivent être celles qui existent effectivement sur l'installation, ainsi par exemple, le profil de chauffe du four doit être donné uniquement à l'aide des températures de consigne appliquées au centre de chaque zone de chauffe. Cette exigence a évidemment ses limites, qui peuvent être inhérentes soit à la difficulté de relier ces "données naturelles" aux données nécessaires au calcul, soit au fait que des informations supplémentaires sont nécessaires, auquel cas il faudra faire un certain nombre d'hypothèses. Pour le profil de température à la paroi, il faudra par exemple supposer sa forme entre les points de mesures existants.
- Dans la même optique, les résultats du modèle doivent être immédiatement compréhensibles et interprétables par l'utilisateur. Par exemple, la composition des gaz sortant du four ne doit pas être présentée uniquement en termes de composition molaire au niveau de la boîte d'entrée du four tournant, dans la mesure où il n'y a pas à cet endroit de sortie physique*, et où cette composition n'est pas parlante pour l'exploitant, et par conséquent peu utilisable. Il faut donc en l'occurrence donner également le titre de la solution d'acide fluorhydrique obtenu en sortie de procédé. Cette fois encore cela engendrera parfois des hypothèses supplémentaires, tel que le rendement de condensation dans le cas cité, mais cette démarche est indispensable pour répondre aux attentes des utilisateurs.
- Un grand nombre de paramètres, tels que la géométrie détaillée des fours, les caractéristiques des poudres, les coefficients des lois cinétiques, ou encore les coefficients d'échange thermique, doivent être accessibles afin que les utilisateurs soient à même de tester un très grand nombre de configurations et de conditions opératoires.
- Enfin, le code de calcul doit pouvoir donner rapidement ses résultats, faute de quoi il serait peu utilisé par les exploitants. Par conséquent il faudra être vigilant sur la durée

* Le gaz poursuit en effet son chemin à travers le réacteur d'hydrolyse puis dans le système de traitement décrit dans l'introduction.

d'exécution, et éventuellement simplifier certains modes de représentation trop gourmands en ressources informatiques.

1/ discrétisation des fours

Les mesures de Distribution des Temps de Séjour présentées au premier chapitre ont montré que, du point de vue du mouvement axial de la charge solide, les fours tournants pouvaient être décomposés en une cascade de réacteurs parfaitement agités. Les travaux rapportés dans la littérature* soulignent en outre le caractère essentiellement transversal des échanges thermiques. Ceci conduit tout naturellement à envisager une modélisation des fours par discrétisation en tranches successives de longueur constante [Figure IV- 1], dans lesquelles seront résolus les bilans thermiques et les bilans de matière. Il reste à définir le nombre de ces tranches, et à donner une représentation de chacune d'elles.

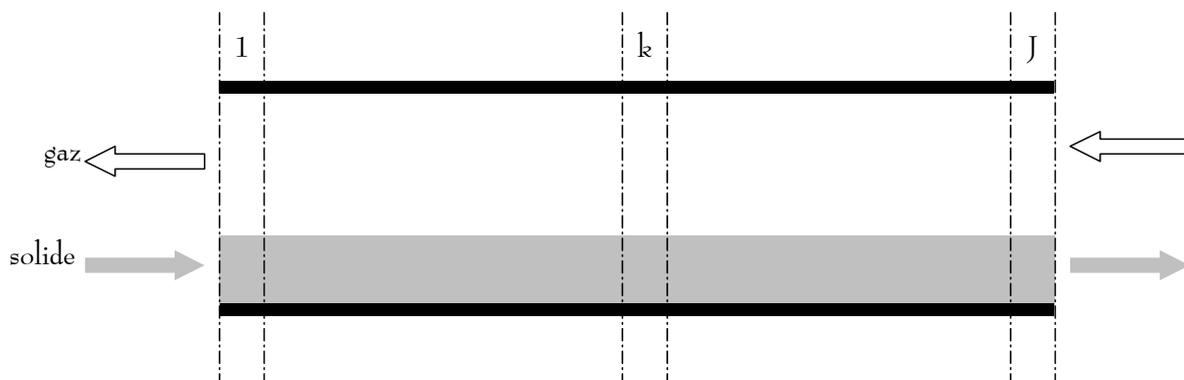


Figure IV- 1 : Discrétisation des fours tournants en tranches successives.

1- nombre de tranches de discrétisation

Trois approches pourraient a priori être retenues pour déterminer le nombre J de tranches à utiliser.

* Kern (1974), Barr (1989), Boateng (1996).

La première consiste à discrétiser les fours tournants en fonction du nombre de réacteurs parfaitement agités en cascade déterminé lors de l'étude dynamique, soit environ 35 tranches pour les fours COGEMA et 55 pour les fours FBFC [voir page 87]. Dans ce cas le caractère légèrement dispersif de l'écoulement axial de la poudre est bien représenté.

La deuxième approche est liée au calcul des bilans de matière et de chaleur, pour lesquels il est souhaitable de discrétiser le plus finement possible les fours.

Enfin la troisième approche consiste à choisir l'échelle de discrétisation en fonction d'un critère de mélange. Selon le principe de modélisation des fours, chaque tranche est considérée comme étant bien mélangée. D'après les mesures effectuées en maquettes froides, un bon mélange est obtenu en 2 révolutions. Pour les vitesses de rotation et les temps de séjour dans les deux types de fours, cela correspondrait à environ 50 tranches, ce qui est cohérent avec les mesures de Distribution des Temps de Séjour.

Afin de guider le choix du nombre de tranches à utiliser dans le modèle, il semble important de tester dès à présent la sensibilité de ce paramètre. La Figure IV- 2 présente les résultats obtenus pour le même calcul avec 50, 100 et 200 tranches de discrétisation.

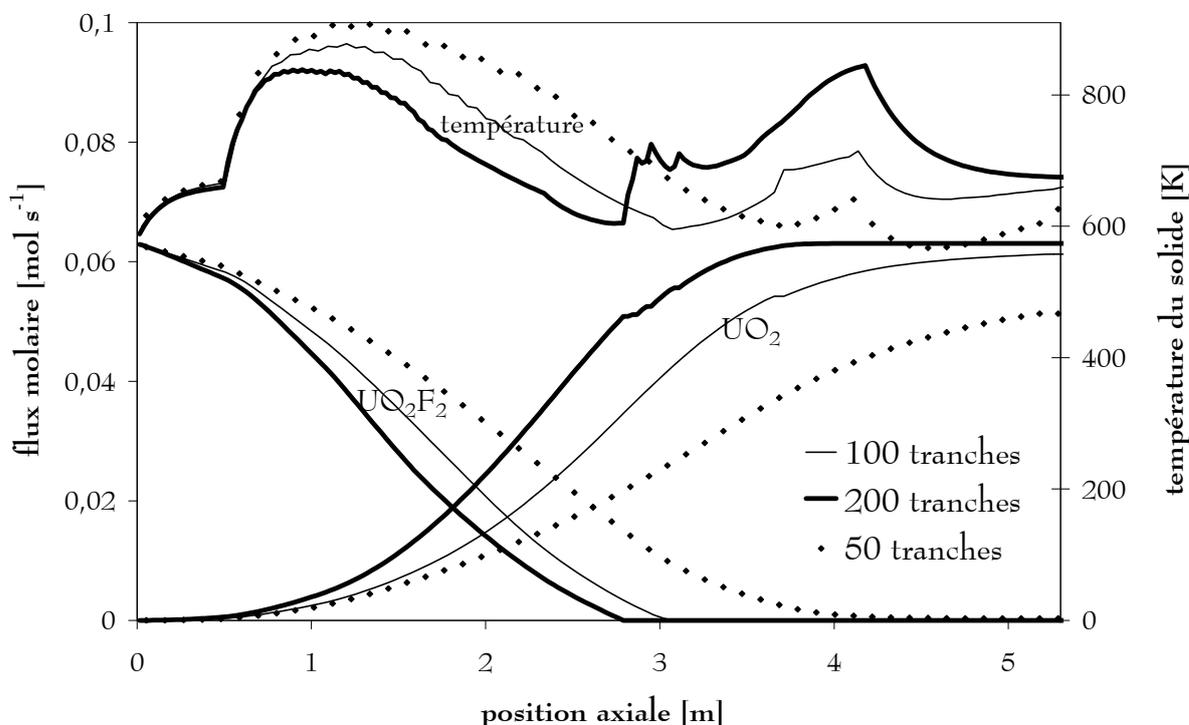


Figure IV- 2 : Influence du nombre de tranches sur les flux molaires d' UO_2F_2 et d' UO_2 et sur les températures du solide. (four FBFC)

Les écarts observés traduisent les difficultés de choix du nombre le plus représentatif, et sont peut-être l'indice de la nécessité d'envisager pour les développements futurs du modèle, une

approche différente, de type statistique, comme par exemple celle du grain témoin utilisée par Lebas (1995). Dans l'immédiat, la valeur de 100 tranches est finalement retenue comme étant un bon compromis entre le raffinement du maillage, la rapidité d'exécution du code de calcul et la représentation de l'écoulement du solide : tous les calculs présentés par la suite ont été effectués avec 100 tranches de discrétisation.

2- représentation de chaque tranche

Chaque tranche doit être décrite dans les directions axiale et transversale.

1. coupe axiale d'une tranche de four

Pour la direction axiale, une difficulté apparaît, due au contre-courant, et en particulier au fait que les débits gazeux ne sont connus qu'au niveau de la sortie du four et les débits de solide qu'au niveau de l'entrée. Quel que soit le sens de propagation du calcul, l'un des deux débits devra donc être initialisé, puis déterminé par itérations successives. Dans l'espoir d'éviter cette boucle d'itération supplémentaire, l'idée de Nicole (1996) est appliquée dans le cas présent. Elle consiste à décaler les tranches de discrétisation de la phase solide et de la phase gazeuse, comme illustré sur la Figure IV- 3. Le sens de propagation choisi pour le calcul est celui qui suit la progression du solide. Avec cette représentation, lors de la résolution des bilans dans une tranche k , toutes les grandeurs concernant le gaz sont connues puisqu'elles ont été calculées à la tranche précédente. Cette représentation est en outre tout à fait cohérente avec le concept de cascade de réacteurs parfaitement agités : côté gaz comme côté solide, les grandeurs à l'intérieur d'une tranche et en sortie de cette même tranche sont égales.

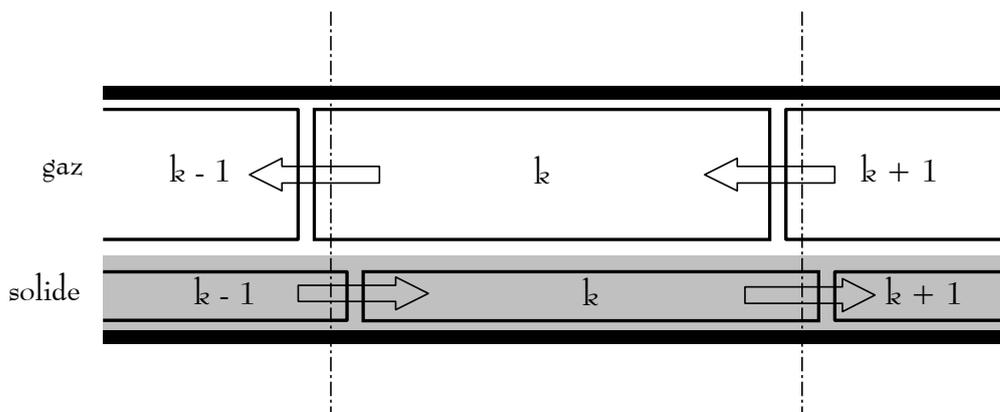


Figure IV- 3 : Décalage des tranches de discrétisation côté solide et côté gaz.

2. coupe transversale d'une tranche de four

Dans une section transversale de four, il faut prendre en compte la répartition moyenne de la poudre au fond du four, dans les releveurs et dans la phase gazeuse [Figure IV- 4]. Celle-ci est calculée en fonction du taux de remplissage dans chaque tranche et de la vitesse de rotation, comme décrit au premier chapitre [à partir de la page 76]. Dans une tranche donnée, cette répartition est supposée figée, et le mouvement des particules entre les zones n'est pris en compte qu'au passage d'une tranche à l'autre [voir équation (IV- 3)].

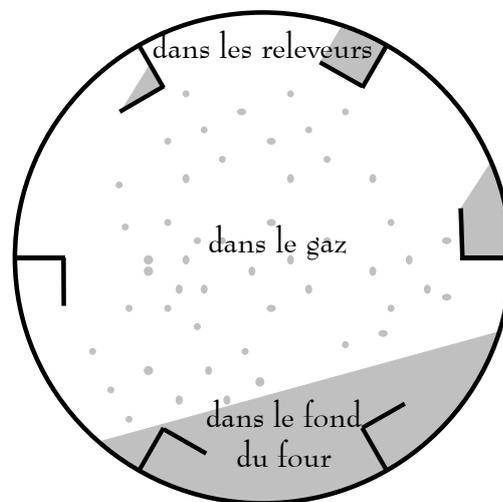


Figure IV- 4 : Coupe transversale d'une tranche de four.

2/ modèle d'écoulement du solide

Dans chaque tranche de four, il faut d'une part déterminer le taux de remplissage, et d'autre part calculer la répartition moyenne de la poudre.

1- profil de chargement

Pour déterminer le taux de remplissage dans chaque tranche, il faut calculer le profil de chargement, c'est-à-dire résoudre l'équation différentielle du premier ordre (I- 13) de la page 94, avec la discrétisation décrite plus haut [Figure IV- 1]. Dans le code de calcul, trois modèles sont proposés pour calculer le profil de chargement : celui de Kramers(1952)-

Afacan(1990), celui de Das Gupta (1992) et celui de Ronco (1960) [voir à partir de la page 94]. Pour le modèle de Kramers-Afacan, le profil de chargement peut alors être obtenu à l'aide de la méthode de Runge-Kutta d'ordre 4 [selon l'équation (IV- 1)]. Les expressions pour les modèles de Das Gupta et de Ronco sont tout à fait similaires.

$$\left. \frac{h}{R} \right|_k = \left. \frac{h}{R} \right|_{k+1} - (Y_1 + 2 \cdot Y_2 + 2 \cdot Y_3 + Y_4) \cdot \frac{L}{6 \cdot N} \quad (\text{IV- 1})$$

où $Y_j = \frac{\tan \alpha}{\cos \theta(k)} - \frac{3 \cdot x_j \cdot \tan \theta(k)}{4\pi \cdot \omega \cdot R^3} \cdot [2 \cdot y_j - (y_j)^2]^{-3/2}$ pour le modèle de Kramers et Afacan,

avec

$x_1 = Q_v(k+1)$	$x_2 = \frac{Q_v(k) + Q_v(k+1)}{2}$	$x_3 = \frac{Q_v(k) + Q_v(k+1)}{2}$	$x_4 = Q_v(k)$
$y_1 = \left. \frac{h}{R} \right _{k+1}$	$y_2 = \left. \frac{h}{R} \right _{k+1} - \frac{Y_1}{2 \cdot N}$	$y_3 = \left. \frac{h}{R} \right _{k+1} - \frac{Y_2}{2 \cdot N}$	$y_4 = \left. \frac{h}{R} \right _{k+1} - \frac{Y_3}{N}$

La condition limite de cette équation est connue à la sortie (la hauteur du lit de poudre en sortie est égale à la hauteur des relevés). Étant donné le sens de propagation du calcul choisi, le calcul du profil de chargement doit donc être effectué une première fois avant de résoudre les bilans de matière et de chaleur. Comme le profil de chargement dépend du profil de conversion, le processus doit être répété jusqu'à ce qu'il y ait convergence sur le profil de chargement.

2- répartition moyenne de la poudre

Une fois que le taux de remplissage est connu dans chaque tranche, il est possible de déterminer la répartition moyenne de la poudre dans cette tranche, selon la procédure décrite au premier chapitre [voir à partir de la page 73].

À ce stade, chaque tranche est parfaitement définie en terme de géométrie.

3/ bilans matière

Pour effectuer les bilans matière dans chaque tranche, il est nécessaire de calculer l'avancement de chaque réaction* dans la tranche considérée.

1- avancement de chaque réaction

Le calcul de l'avancement de chaque réaction dans une tranche donnée est basé sur le modèle cinétique décrit au deuxième chapitre [à partir de la page 130].

Il faut tout d'abord calculer l'avancement de chaque réaction (j) dans chaque zone i de poudre à l'aide de la relation (IV- 2). Dans les cas où la fonction f_{ji} dépend effectivement de l'avancement $X_{ji}(k)$ dans la tranche k †, cette relation est implicite et il faut effectuer des itérations pour converger vers la valeur $X_{ji}(k)$.

L'avancement $\bar{X}_j(k)$ de la réaction (j) dans la tranche k est calculé comme la moyenne des trois avancements $X_{ji}(k)$ pondérés par les fractions de poudre présentes dans chaque zone i, soit la relation (IV- 3). De plus, cette opération permet de rendre compte du bon mélange de la poudre observé dans les maquettes froides, et du mouvement incessant des particules d'une zone de poudre à l'autre.

$$X_{ji}(k) = \bar{X}_j(k-1) + \frac{t_{sej}(k)}{t_{ext\ ji}(k) + t_{dif\ ji}(k) \cdot f_{ji}(\Gamma, X_{ji}(k)) + t_{chim\ j}(k)} \quad (IV- 2)$$

$$\bar{X}_j(k) = \frac{\eta_F(k) \cdot X_{j1}(k) + \eta_R(k) \cdot X_{j2}(k) + \eta_G(k) \cdot X_{j3}(k)}{Z(k)} \quad (IV- 3)$$

* (1) $UO_2F_2 + H_2O \longleftrightarrow UO_3 + 2 HF$

(2) $UO_3 \longrightarrow 1/3 U_3O_8 + 1/6 O_2$

(3) $1/3 U_3O_8 + 2/3 H_2 \longrightarrow UO_2 + 2/3 H_2O$

† C'est-à-dire dans la zone de poudre dans le fond du four pour le cas des réactions (1) et (3).

Ces expressions ne tiennent pas compte de la quantité de réactif effectivement disponible dans la tranche considérée. Avant de pouvoir établir les bilans matière, il peut donc être nécessaire de corriger les avancements des réactions en fonction des espèces solides et gazeuses présentes. Le détail de ces corrections est donné en Annexe B.

remarque

Les propriétés thermodynamiques et de transport sont calculées à la température de la phase concernée par le phénomène considéré. Ainsi le coefficient de diffusion interne est calculé à la température du solide, tandis que la conductance de transfert externe est calculée à la température du gaz. Les enthalpies libres et les vitesses de réaction sont quant à elles calculées à la température du solide.

2- bilans sur les solides

Les flux molaires en solide sont calculés directement à l'aide des avancements de chacune des réactions, en fonction du flux molaire ϕ° d' UO_2F_2 en entrée du four, selon les expressions (IV-4) à (IV-7).*

$$\phi_{\text{UO}_2\text{F}_2}(\mathbf{k}) = \phi^\circ \cdot (1 - X_1(\mathbf{k})) \quad (\text{IV- 4})$$

$$\phi_{\text{UO}_3}(\mathbf{k}) = \phi^\circ \cdot (X_1(\mathbf{k}) - X_2(\mathbf{k})) \quad (\text{IV- 5})$$

$$\phi_{\text{UO}_{8/3}}(\mathbf{k}) = \phi^\circ \cdot (X_2(\mathbf{k}) - X_3(\mathbf{k})) \quad (\text{IV- 6})$$

$$\phi_{\text{UO}_2}(\mathbf{k}) = \phi^\circ \cdot X_3(\mathbf{k}) \quad (\text{IV- 7})$$

* Dans le code de calcul, U_3O_8 est toujours utilisé sous sa forme monomère $\text{UO}_{8/3}$.

3- bilans sur les gaz

L'oxygène produit par la réaction (2) est supposé se recombiner instantanément avec l'hydrogène disponible. Pour homogénéiser le formalisme des équations-bilans, cette recombinaison est explicitée sous la forme d'un avancement $X_0(k)$ calculé à l'aide de la relation (IV- 8).

$$X_0(k) = [X_2(k) - X_2(k-1)] - \frac{6 \cdot \phi_{O_2}(k)}{\phi^o} \quad (\text{IV- 8})$$

Les bilans molaires globaux de chaque espèce gazeuse sur une tranche de four sont donnés par les équations (IV- 9) à (IV- 13).

$$\phi_{H_2}(k+1) = \phi_{H_2}(k) - \phi_{H_2}^{a\lim}(k) - \phi^o \cdot [-2/3 \cdot (X_3(k) - X_3(k-1)) - 1/3 \cdot X_0(k)] \quad (\text{IV- 9})$$

$$\begin{aligned} \phi_{H_2O}(k+1) = \phi_{H_2O}(k) - \phi_{H_2O}^{a\lim}(k) \\ - \phi^o \cdot [-(X_1(k) - X_1(k-1)) + 2/3 \cdot (X_3(k) - X_3(k-1)) + 1/3 \cdot X_0(k)] \end{aligned} \quad (\text{IV- 10})$$

$$\phi_{HF}(k+1) = \phi_{HF}(k) - \phi^o \cdot [2 \cdot (X_1(k) - X_1(k-1))] \quad (\text{IV- 11})$$

$$\phi_{N_2}(k+1) = \phi_{N_2}(k) - \phi_{N_2}^{a\lim}(k) \quad (\text{IV- 12})$$

$$\phi_{O_2}(k+1) = \phi_{O_2}(k) - \phi^o \cdot [1/6 \cdot (X_2(k) - X_2(k-1)) - 1/6 \cdot X_0(k)] \quad (\text{IV- 13})$$

Pour effectuer le bilan en hydrogène, il faut pouvoir tenir compte des injections ponctuelles qui ont lieu dans les fours COGEMA. À ce jour, le flux d'hydrogène sortant de chaque orifice n'est pas connu, par conséquent le flux total d'hydrogène est supposé se répartir uniformément : le flux d'hydrogène sortant de chaque orifice est identique. En outre la vapeur d'eau n'est pas forcément injectée tout à fait en sortie de four, mais éventuellement légèrement en amont. Enfin l'apport en azote a lieu au niveau des joints d'étanchéité et donc pas non plus nécessairement à la sortie du four. Aussi est-il indispensable de prendre en compte un terme source supplémentaire pour les bilans de ces trois gaz, correspondant aux injections ponctuelles.

4/ bilans thermiques

Pour chacune des trois phases sur lesquelles il faut effectuer un bilan thermique, les différents termes sont regroupés selon le mode de transfert, à savoir convection, rayonnement, réaction et advection.

1- sur la phase solide

Les expressions des flux thermiques échangés par convection et par rayonnement [Manitius (1974)], et celle du flux lié aux réactions chimiques sont données par les relations (IV- 14) à (IV- 16). L'équation (IV- 17) donne alors le bilan thermique sur la phase solide.*

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{\text{conv}}^s = & h_{s1g} \cdot S_{s1g} \cdot (T_s(k) - T_g(k)) + h_{s2g} \cdot S_{s2g} \cdot (T_s(k) - T_g(k)) \\ & + h_{s3g} \cdot S_{s3g} \cdot (T_s(k) - T_g(k)) + h_{s1p} \cdot S_{s1p} \cdot (T_s(k) - T_p(k)) \\ & + h_{s2p} \cdot S_{s2p} \cdot (T_s(k) - T_p(k)) + h_{s1i} \cdot S_{s1i} \cdot (T_s(k) - T_i(k)) \end{aligned} \quad (\text{IV- 14})$$

$$\dot{Q}_{\text{ray}}^s = (S_{s1g} + S_{s2g} + S_{s3g}) \cdot \sigma \cdot \left[\begin{array}{l} \varepsilon_s \cdot \varepsilon_p \cdot (1 - \varepsilon_g) \cdot F_{sp} \cdot (T_s^4(k) - T_p^4(k)) \\ + \varepsilon_s \cdot \varepsilon_i \cdot (1 - \varepsilon_g) \cdot F_{si} \cdot (T_s^4(k) - T_i^4(k)) \\ + \varepsilon_s \cdot \varepsilon_g \cdot (T_s^4(k) - T_g^4(k)) \end{array} \right] \quad (\text{IV- 15})$$

$$\dot{Q}_{\text{réac}}^s = \phi^o \cdot \left[\begin{array}{l} (X_1(k) - X_1(k-1)) \cdot \Delta rH_1 \\ + (X_2(k) - X_2(k-1)) \cdot \Delta rH_2 \\ + (X_3(k) - X_3(k-1)) \cdot \Delta rH_3 \end{array} \right] \quad (\text{IV- 16})$$

* Pour satisfaire le bilan thermique global du four, il est nécessaire de calculer la capacité calorifique du solide à la température moyenne entre les tranches k et (k - 1).

$$\begin{aligned} \phi_s(k-1) \cdot C_p \left(\frac{T_s(k) + T_s(k-1)}{2} \right) \cdot T_s(k) = \\ \phi_s(k-1) \cdot C_p \left(\frac{T_s(k) + T_s(k-1)}{2} \right) \cdot T_s(k-1) - \dot{Q}_{\text{conv}}^s - \dot{Q}_{\text{ray}}^s - \dot{Q}_{\text{réac}}^s \end{aligned} \quad (\text{IV- 17})$$

La connaissance de la température du solide étant nécessaire aux calculs d'avancement de réaction, il est nécessaire d'itérer le calcul des bilans matière et du bilan thermique sur la charge solide, jusqu'à ce qu'il y ait convergence de la température T_s .

2- sur la phase gazeuse

Le flux échangé par convection par le gaz est donné par (IV- 18) et le flux échangé par rayonnement par (IV- 19). Enfin le flux de chaleur (IV- 20) apporté par la recombinaison de l'oxygène et de l'hydrogène est attribué au gaz. Le bilan thermique sur la phase gazeuse est alors donné par l'équation (IV- 21), qui prend en compte les alimentations ponctuelles.

$$\begin{aligned} \phi_{\text{conv}} = h_{s1g} \cdot S_{s1g} \cdot (T_g(k) - T_s(k)) + h_{s2g} \cdot S_{s2g} \cdot (T_g(k) - T_s(k)) \\ + h_{s3g} \cdot S_{s3g} \cdot (T_g(k) - T_s(k)) + h_{pg} \cdot S_{pg} \cdot (T_g(k) - T_p(k)) \\ + h_{ig} \cdot S_{ig} \cdot (T_g(k) - T_i(k)) \end{aligned} \quad (\text{IV- 18})$$

$$\begin{aligned} \phi_{\text{ray}} = \varepsilon_g \cdot \varepsilon_s \cdot \sigma \cdot (S_{s1g} + S_{s2g} + S_{s3g}) \cdot (T_g^4(k) - T_s^4(k)) \\ + \varepsilon_g \cdot \varepsilon_p \cdot \sigma \cdot S_{pg} \cdot (T_g^4(k) - T_p^4(k)) + \varepsilon_g \cdot \varepsilon_i \cdot \sigma \cdot S_{ig} \cdot (T_g^4(k) - T_i^4(k)) \end{aligned} \quad (\text{IV- 19})$$

$$\phi_{\text{réac}} = \phi^o \cdot X_0(k) \cdot \Delta r H_0 \quad (\text{IV- 20})$$

$$\begin{aligned} \phi_g(k+1) \cdot C_p \left(\frac{T_g(k) + T_g(k+1)}{2} \right) \cdot T_g(k+1) = \dot{Q}_{\text{conv}}^g + \dot{Q}_{\text{ray}}^g + \dot{Q}_{\text{réac}}^g \\ + \phi_g(k+1) \cdot C_p \left(\frac{T_g(k) + T_g(k+1)}{2} \right) \cdot T_g(k) \\ - \phi_g^{\text{a lim}}(k) \cdot C_p \left(\frac{T_{\text{a lim}}(k) + T_g(k)}{2} \right) \cdot (T_{\text{a lim}}(k) - T_g(k)) \end{aligned} \quad (\text{IV- 21})$$

Avec le décalage des tranches de discrétisation [Figure IV- 3], l'unique inconnue dans ce bilan est la température $T_g(k+1)$, aucune itération n'est donc nécessaire.

3- sur les équipements internes

Pour que le bilan thermique sur les équipements internes soit satisfait, il faut que la somme (IV- 22) soit nulle. Si tel n'est pas le cas, la température des équipements internes doit être ajustée et les trois bilans thermiques doivent être itérés jusqu'à la convergence de T_i .

$$\begin{aligned}
 & h_{s1i} \cdot S_{s1i} \cdot (T_i(k) - T_s(k)) + h_{ig} \cdot S_{ig} \cdot (T_i(k) - T_g(k)) \\
 & + \varepsilon_i \cdot \varepsilon_s \cdot (1 - \varepsilon_g) \cdot \sigma \cdot F_{is} \cdot S_{ig} \cdot (T_i^4(k) - T_s^4(k)) \\
 & + \varepsilon_i \cdot \varepsilon_p \cdot (1 - \varepsilon_g) \cdot \sigma \cdot F_{ip} \cdot S_{ig} \cdot (T_i^4(k) - T_p^4(k)) \\
 & + \varepsilon_i \cdot \varepsilon_g \cdot \sigma \cdot S_{ig} \cdot (T_i^4(k) - T_g^4(k)) = 0
 \end{aligned} \tag{IV- 22}$$

↳ facteurs de forme

Manitius (1974) propose d'utiliser des facteurs de forme égaux à 1 pour les 3 flux échangés par rayonnement. Brimacombe (1978) suggère d'utiliser les expressions (IV- 23). Avec les émissivités mesurées pour les poudres et les parois, et en prenant $0,3^*$ comme émissivité pour les gaz aux températures utilisées, ces facteurs de forme sont proches de 1.

Les facteurs de forme F_{sp} , F_{si} et F_{ip} sont donc pris égaux à 1 dans le modèle. Le facteur de forme F_{is} est déduit des valeurs des surfaces selon : $F_{si} \cdot (S_{s1g} + S_{s2g} + S_{s3g}) = F_{is} \cdot S_{ig}$.

$$F_{sg} = \frac{1}{\varepsilon_g \cdot \varepsilon_s \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon_g} + \frac{1}{\varepsilon_s} - 1 \right)} \quad \text{et} \quad F_{pg} = \frac{1}{\varepsilon_g \cdot \varepsilon_p \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon_g} + \frac{1}{\varepsilon_p} - 1 \right)} \tag{IV- 23}$$

* Mc Adams W.H. (1954) Heat transmission, Ed. McGraw-Hill.

5/ organigramme

L'organigramme du code de calcul présenté sur la Figure IV- 5 découle directement des remarques faites au cours des paragraphes précédents sur les différents niveaux d'itérations nécessaires.

Pour accélérer la convergence, un calcul à rebours* est ajouté, pour les bilans matière dans la phase gazeuse. En effet, les débits gazeux n'étant connus qu'en sortie de four, il est nécessaire de les estimer à l'entrée avant de commencer un calcul. Or parmi les méthodes d'estimation testées, celle-ci est la plus efficace, sans pour autant ralentir le calcul.

Les tests de convergence globaux sont effectués sur deux profils successifs. Les résidus utilisés sont les suivants : 0,01 K pour les températures, 10^{-6} mol s⁻¹ pour les débits molaires et 0,5 % pour les taux de remplissage [voir Annexe B pour plus de détails]. Les tests de convergence au niveau de chaque tranche sont effectués avec les mêmes exigences de précision.

* C'est-à-dire dans le sens inverse du sens habituel de propagation du calcul, voir Figure IV- 3.

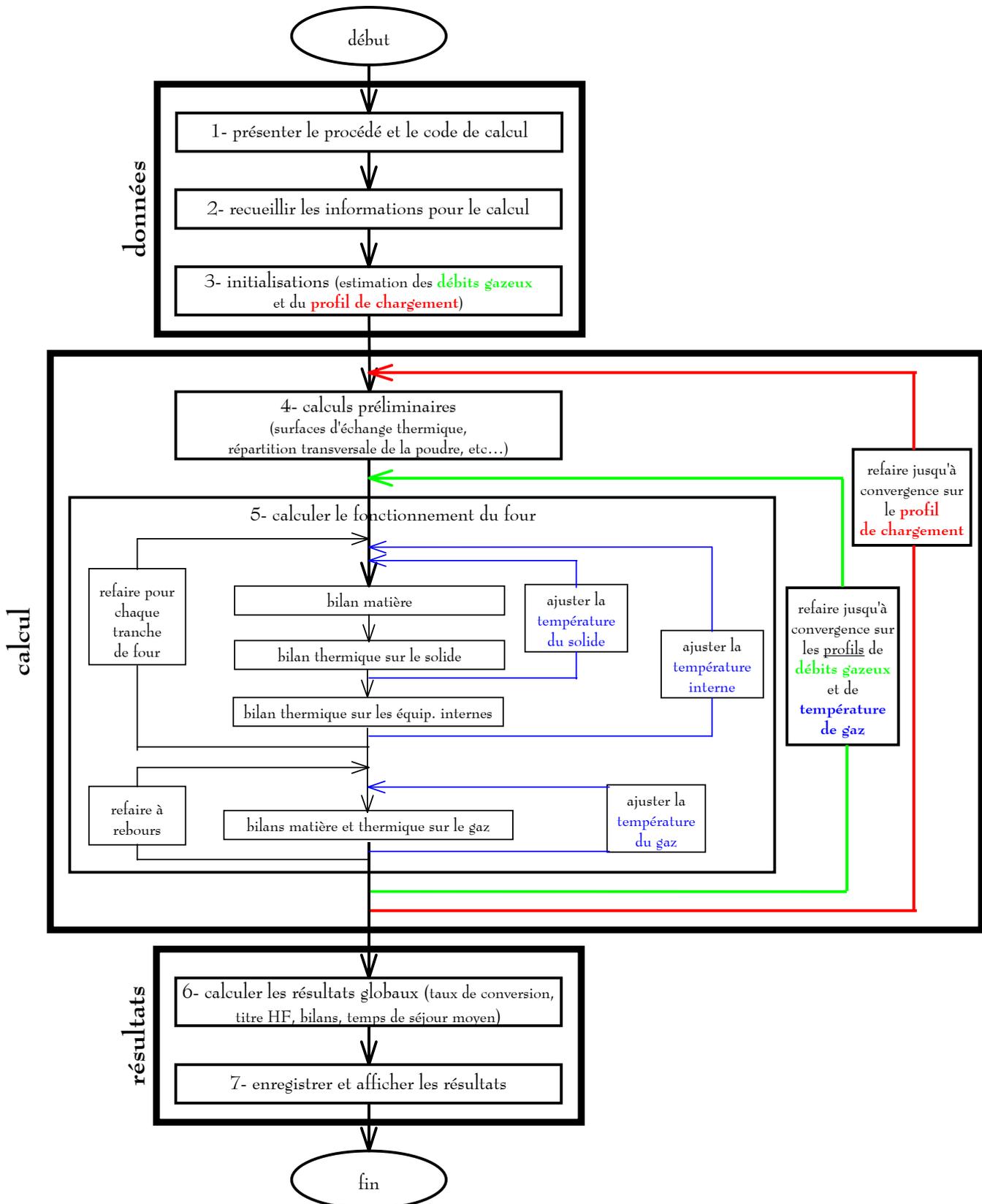


Figure IV- 5 : Organigramme du code de calcul.

6/ code de calcul

Le code de calcul est écrit en Fortran 77. Les données nécessaires ainsi que les résultats sont accessibles sous la forme de fichiers texte. Pour améliorer la convivialité de l'ensemble, une interface graphique a été développée à l'aide du logiciel WinDev par Sébastien Charles, dans le cadre de son stage de deuxième année d'IUT d'informatique.

1- données d'entrée

Avant de présenter les résultats obtenus avec le modèle décrit plus haut, il est utile de récapituler les principales données d'entrée nécessaires à ce modèle. Elles sont regroupées ci-dessous par thèmes :

- conditions de fonctionnement
 - ◆ débits d'alimentation (en kg/h ou en Nm³/h)
 - ◆ vitesse de rotation (en tr/min)
 - ◆ températures de chauffe (en °C)
 - ◆ pression interne du four
- géométrie du four
 - ◆ longueur, rayon, inclinaison
 - ◆ nombre de releveurs, leurs dimensions et leur forme
 - ◆ position des zones de chauffe et des thermocouples de consigne
 - ◆ positions d'injection des gaz
 - ◆ surface des équipements internes par mètre linéaire de four
- propriétés des solides, des gaz et des parois
 - ◆ propriétés classiques [voir Annexe A]
 - ◆ caractéristiques des poudres : masses volumiques théoriques et apparentes, diamètre des particules, diamètres des pores, angles de talus
- paramètres
 - ◆ dynamiques (caractéristiques des lois de déchargement, vitesses de chute, angle d'avalanche)
 - ◆ cinétiques (constantes des lois cinétiques)
 - ◆ thermiques (coefficients d'échange par convection)

Pour chaque type de four, un jeu de données par défaut est disponible, que l'utilisateur peut modifier à loisir.

2- résultats

Les résultats du modèle sont donnés d'une part en termes de résultats globaux (taux de conversion globaux, titre en HF, temps de séjour total, etc...), et d'autre part sous forme graphique : profils de flux molaires, profils de température, profils de répartition de la poudre, etc...

7/ conditions de fonctionnement nominales

Les principales conditions de fonctionnement nominales des deux fours sont rappelées dans le Tableau IV- 1, les données complètes se trouvent en Annexe B.

	COGEMA	FBFC
débit UF ₆	860 kg/h	80 kg/h
débit H ₂ O hydro	91 kg/h	12 kg/h
débit H ₂ O pyro	100 kg/h	18 kg/h
débit H ₂	18 Nm ³ /h	12 Nm ³ /h
vitesse rotation	2 tr/min	7 tr/min
températures de chauffe	750 ; 900 ; 900 ; 780 °C	700 ; 730 ; 740 ; 710 ; 650 ; 630 °C

Tableau IV- 1 : Conditions de fonctionnement nominales.

II. AMÉLIORATION DU MODÈLE

Une première série de résultats est obtenue avec le modèle décrit dans la partie précédente. Les paramètres utilisés sont soit déduits des campagnes de mesures soit estimés à l'aide des corrélations de la littérature [voir trois premiers chapitres]*. Les conditions opératoires utilisées correspondent, pour chacun des fours industriels, au fonctionnement en régime nominal [voir introduction, à partir de la page 9].

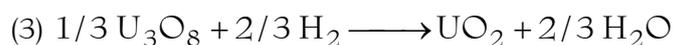
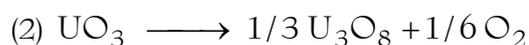
1/ premiers résultats

Avec ces données, et pour le modèle dans son état initial, les résultats pour un four COGEMA et pour un four FBFC sont donnés sur la Figure IV- 6 et sur la Figure IV- 8 en ce qui concerne les profils de flux molaires des solides, et sur la Figure IV- 7 et sur la Figure IV- 9 pour les profils de températures.

La Figure IV- 6 et la Figure IV- 8, ainsi que les taux de conversion en sortie de four pour les trois réactions† (respectivement 37, 35 et 8 % en sortie d'un four COGEMA, et 39, 37 et 36 % en sortie d'un four FBFC) montrent très clairement un problème au niveau de la représentation de la conversion par le modèle. En effet les fours COGEMA produisent de l' U_3O_8 contenant au maximum une vingtaine de pour-cent d' UO_2F_2 , et les fours FBFC produisent de l' UO_2 .

Pour leur part, les profils de températures semblent cohérents à la fois entre eux et avec les profils de flux molaires en solide. Ils seront commentés en détails [à partir de la page 197].

* Pour les paramètres cinétiques, ceux déduits des essais du LAMMI sont utilisés en priorité dans la mesure où ils permettent de décrire la cinétique des trois réactions.



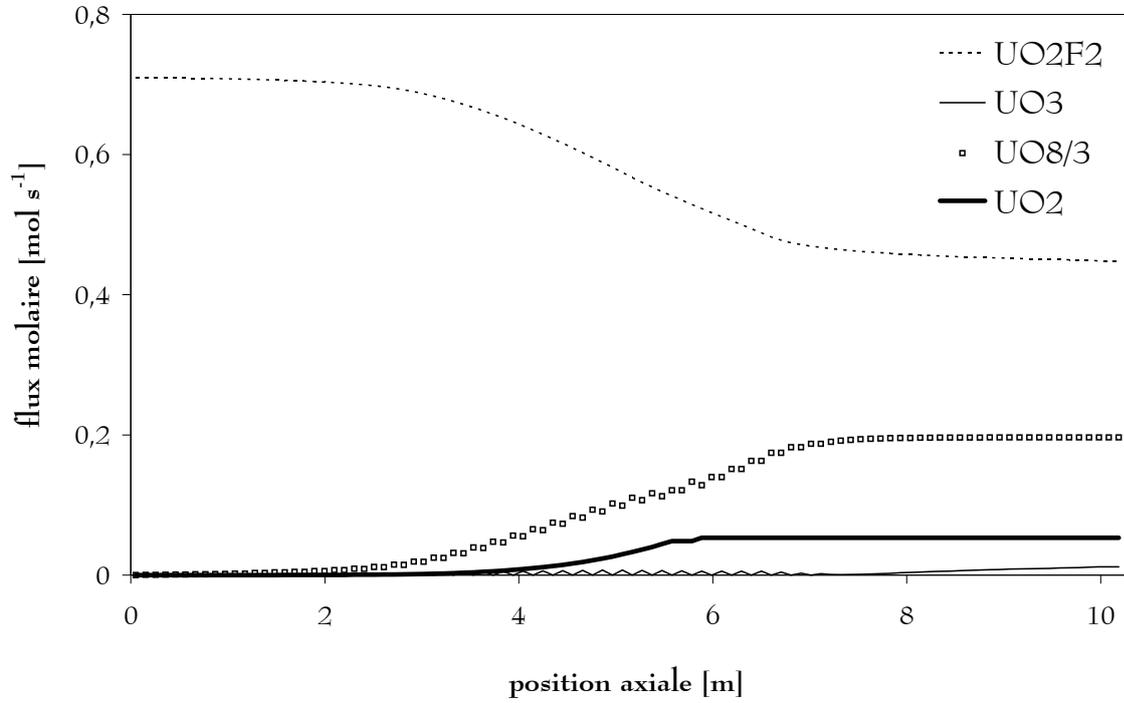


Figure IV- 6 : Profils de flux molaire des solides dans un four COGEMA.
(premiers résultats)

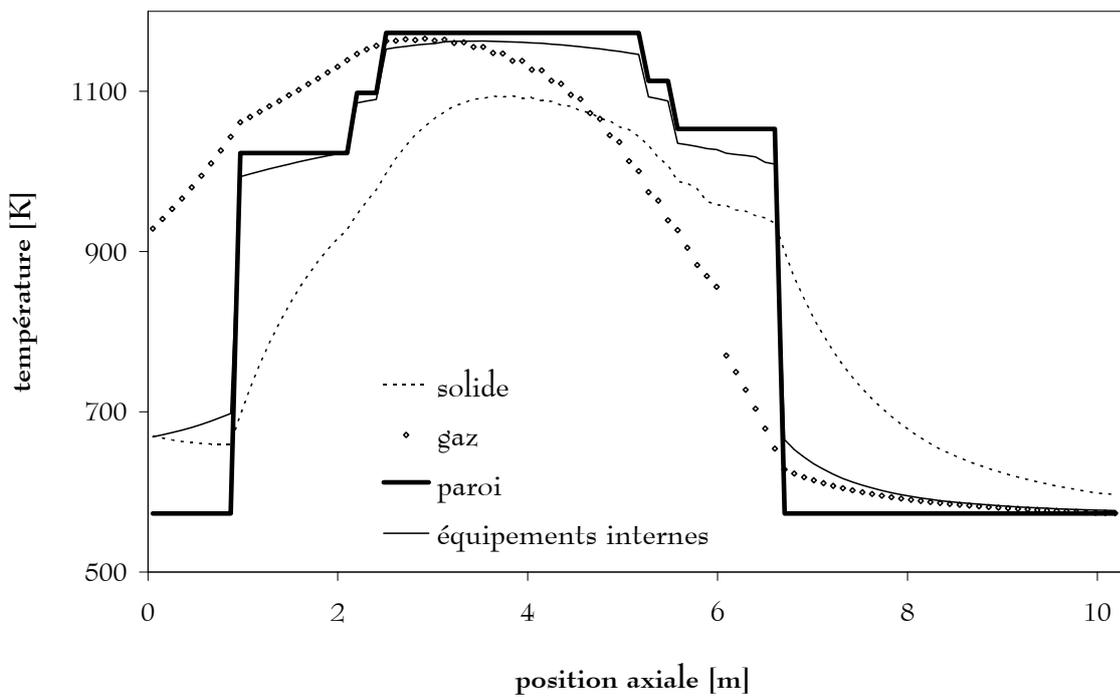


Figure IV- 7 : Profils de température dans un four COGEMA.
(premiers résultats)

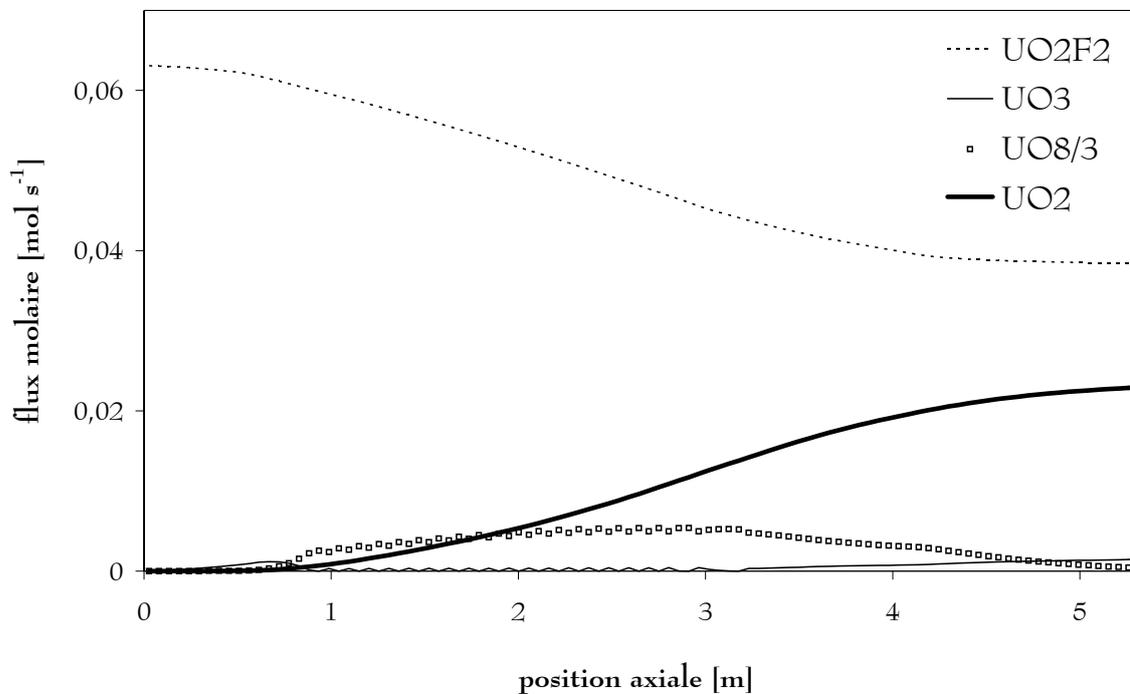


Figure IV- 8 : Profils de flux molaire des solides dans un four FBFC.
(premiers résultats)

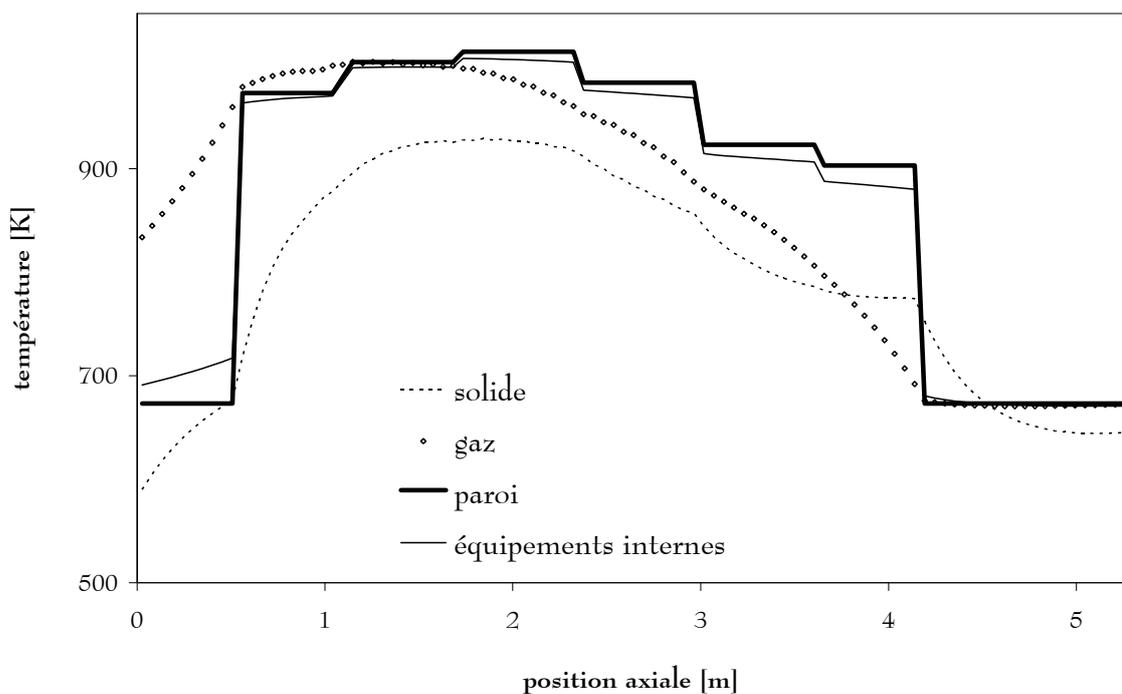


Figure IV- 9 : Profils de température dans un four FBFC.
(premiers résultats)

2/ amélioration du modèle

Il est nécessaire d'effectuer plusieurs tests afin de comprendre à quel niveau la conversion de la poudre est mal représentée. En effet le problème peut venir du modèle cinétique lui-même (de l'hypothèse d'immobilité du lit par exemple) ou encore des lois de vitesse qui sont connues avec peu de précision. Enfin il persiste une grande incertitude expérimentale sur le coefficient d'échange thermique solide / paroi.

1- aspects cinétiques

↳ lois expérimentales disponibles

L'utilisation des données cinétiques déduites des essais effectués à COMURHEX ou au LAMMI change sensiblement les résultats : les taux de conversion des trois réactions en sortie d'un four FBFC sont en effet alors respectivement de 62, 58 et 54 % et 39, 37 et 36 %. Ces écarts proviennent des différences importantes sur les énergies d'activation mesurées : par exemple pour la première réaction, 29 kJ mol⁻¹ d'après les résultats de COMURHEX, et 70 kJ mol⁻¹ d'après ceux du LAMMI. Aussi, aux faibles températures de la charge solide (de l'ordre de 450 à 650 °C pour ces premiers calculs), les réactions sont plus rapides avec les paramètres de COMURHEX qu'avec ceux du LAMMI, alors que dans les conditions des campagnes de mesure (températures de 700 à 800 °C), les cinétiques de réactions étaient plus rapides au LAMMI qu'à COMURHEX.

↳ modification des constantes de vitesse de réaction

Les limitations dues à la diffusion interne et au transfert externe sont importantes : d'après ces premiers calculs, les temps caractéristiques sont de l'ordre de 10³ secondes pour le transfert externe, de 10⁶ s pour la diffusion interne et de 10⁴ s pour la réaction chimique proprement dite. Pour tester la loi cinétique seule, il faut donc inhiber dans le modèle la diffusion interne et le transfert externe. Cela est possible mathématiquement, en multipliant le coefficient de diffusion par 10⁶ et la conductance de transfert externe par 10³ (valeurs minimums pour que ces deux paramètres ne soient plus limitants).

Même en l'absence de limitation diffusionnelle, la conversion est incomplète : les taux de conversions sont respectivement de 100, 61 et 39 % dans le cas d'un four FBFC. Les trois constantes de vitesse k_1 , k_2 et k_3 ne permettent donc pas de représenter convenablement le fonctionnement des fours industriels. Une étude paramétrique montre qu'elles doivent être remplacées par les valeurs $2 \cdot k_1$, $12 \cdot k_2$ et $5 \cdot k_3$ pour obtenir des taux de conversion de 100, 100

et 96 % pour les trois réactions, soit un rapport O/U de 2,02, conforme à la production habituelle des fours FBFC.

Avec ce nouveau jeu de données, lorsque la diffusion interne et le transfert externe sont à nouveau pris en compte, les taux de conversion tombent à 47, 46 et 43 %.

↳ modèle cinétique

Comme il avait été signalé au deuxième chapitre, l'approche utilisée ne rend pas compte de la convection du gaz induite par le mélange au sein du lit de poudre au fond du four. Étant donnée la complexité du phénomène, sa prise en compte complète nécessiterait le développement d'un modèle totalement numérique, pour lequel il faudrait en outre déterminer de nouveaux paramètres, notamment ceux liés à cette convection induite. Une technique permet de rendre compte de cette convection induite en première approximation : il s'agit d'égaliser le temps caractéristique de diffusion et le temps de mélange du lit de poudre (qui sont tous deux une expression du temps de renouvellement du gaz). Ce dernier avait pu être estimé lors de l'étude dynamique [premier chapitre, page 54] : il correspond à environ 2 révolutions. Cette correction n'est effectuée que pour la zone de poudre dans le fond du four, et non pour la zone de poudre dans les releveurs qui n'est pas mélangée, et conserve donc la description initiale. Les taux de conversion sont alors de 75, 72 et 70 %, ce qui n'est toujours pas satisfaisant par rapport à la production industrielle, les fours FBFC produisant de l' UO_2 uniquement.

Avec cette modification du temps caractéristique de diffusion dans le fond du four, l'étude paramétrique sur les constantes de vitesse est à nouveau réalisée. Pour le cas des fours FBFC, les constantes déterminées expérimentalement doivent au minimum être multipliées par 25 pour obtenir une conversion cohérente avec la réalité industrielle. Pour le cas des fours COGEMA, au-delà d'un facteur 40, le gain sur les taux de conversion est minime. La Figure IV- 10 et la Figure IV- 12 présentent les résultats obtenus pour les deux types de fours avec ce dernier facteur. La Figure IV- 13 et la Figure IV- 11 montrent les profils de température correspondants. Les taux de conversion obtenus sont 100, 62 et 61 % pour un four FBFC, et 75, 53 et 21 % pour un four COGEMA.

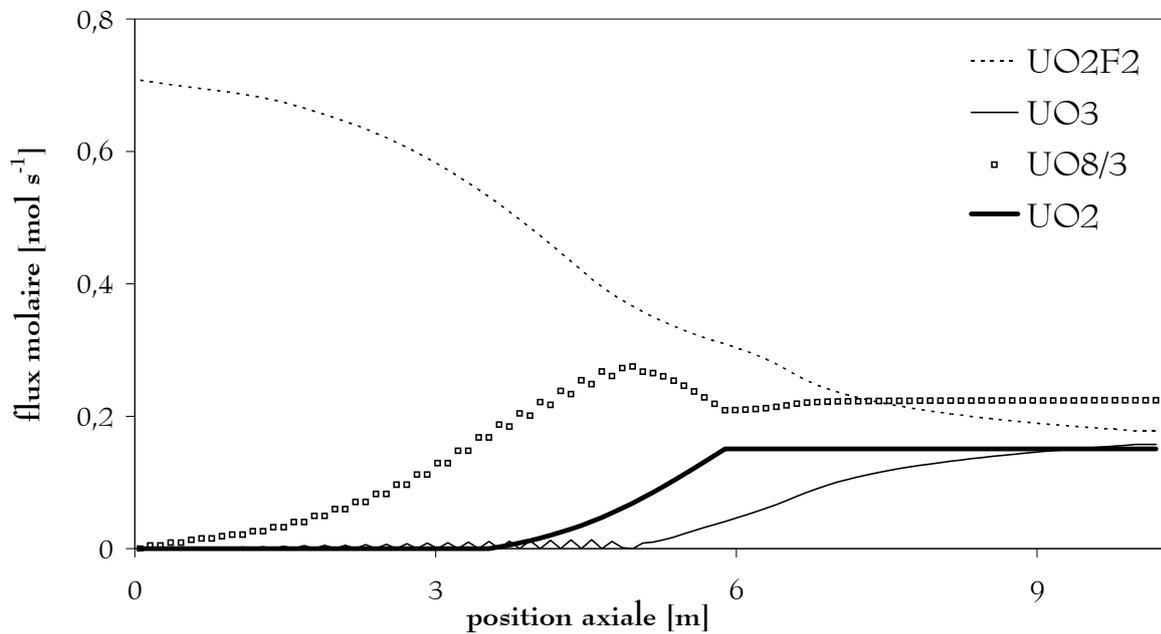


Figure IV- 10 : Profils de flux molaire des solides obtenus après ajustement du modèle cinétique et pour des constantes $40 \cdot k_1$, $40 \cdot k_2$ et $40 \cdot k_3$. (four COGEMA)

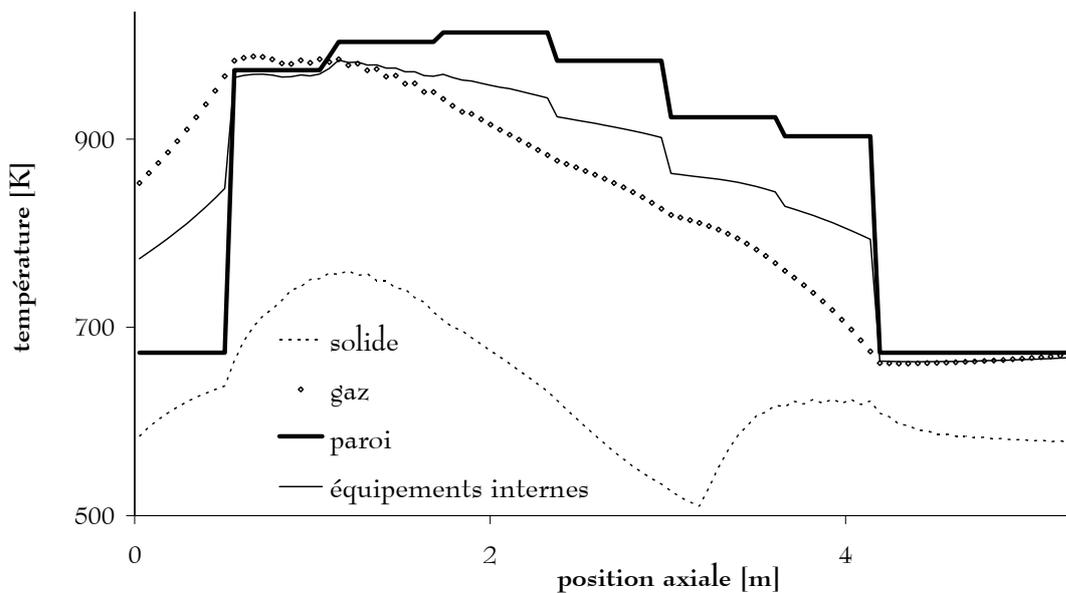


Figure IV- 11 : Profils de température obtenus après ajustement du modèle cinétique et pour des constantes $40 \cdot k_1$, $40 \cdot k_2$ et $40 \cdot k_3$. (four FBFC)

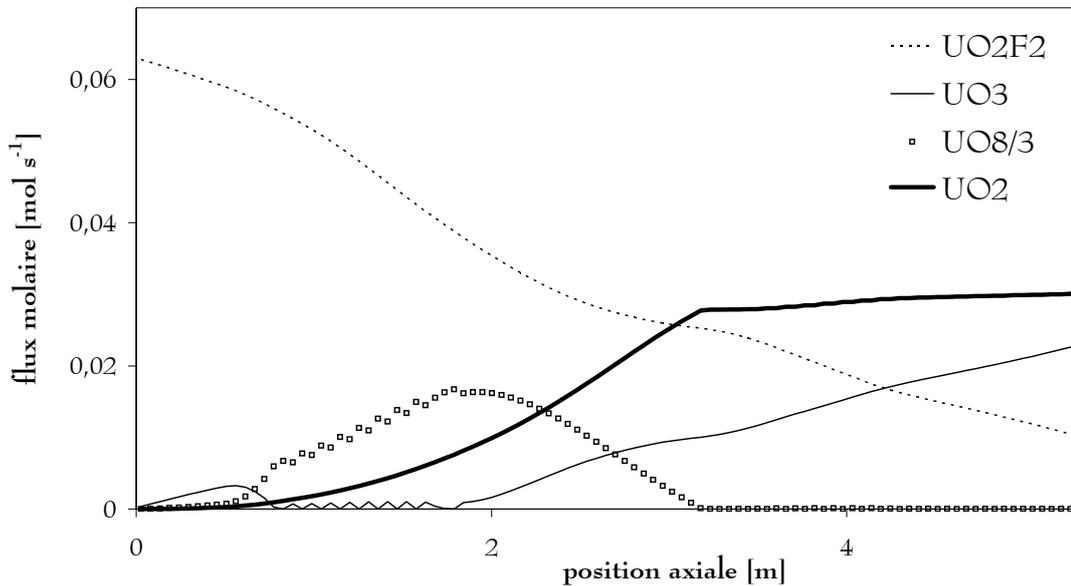


Figure IV- 12 : Profils de flux molaire des solides obtenus après ajustement du modèle cinétique et pour des constantes $40 \cdot k_1$, $40 \cdot k_2$ et $40 \cdot k_3$. (four FBFC)

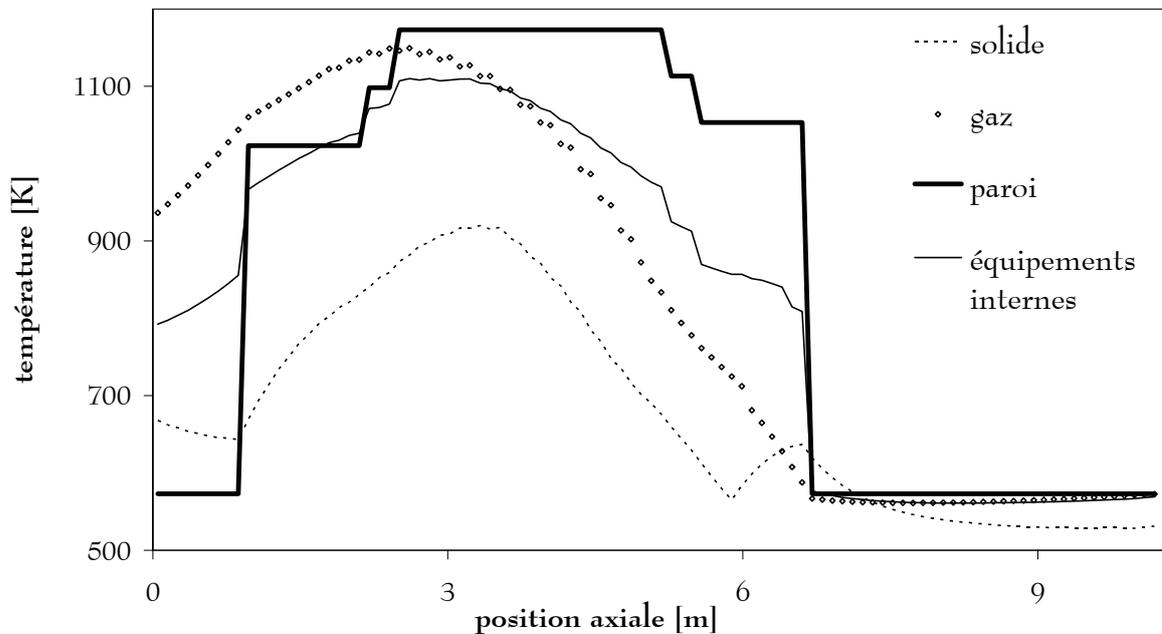


Figure IV- 13 : Profils de température obtenus après ajustement du modèle cinétique et pour des constantes $40 \cdot k_1$, $40 \cdot k_2$ et $40 \cdot k_3$. (four COGEMA)

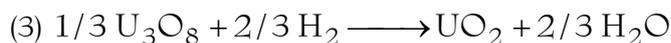
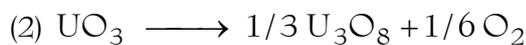
L'examen des profils de températures dans un four COGEMA, comparés aux profils de flux molaires des solides permet de supposer que le blocage des avancements, constaté malgré l'augmentation des constantes de vitesses, pourrait être dû à une limitation thermique. Le même phénomène se produit dans le four FBFC, mais la poudre est malgré tout convertie.

↳ résumé

Le Tableau IV- 2 récapitule les ajustements effectués sur la représentation de la cinétique dans le modèle. Pour le cas des fours FBFC, le modèle ajusté donne des résultats relativement satisfaisants du point de vue de la composition de la poudre en sortie de four (essentiellement de l' UO_2), mais dans le cas des fours COGEMA, il semble persister une limitation thermique des réactions. Cet aspect va donc maintenant être étudié.

	X_1	X_2	X_3	
avec les paramètres mesurés expérimentalement ou estimés à l'aide de corrélations	39	37	36	FBFC
en inhibant dans le modèle les limitations dues au transfert externe et à la diffusion interne	100	39	38	
en inhibant dans le modèle les limitations dues au transfert externe et à la diffusion interne, et en utilisant comme constantes de vitesse de réaction $2 \cdot k_1$, $12 \cdot k_2$ et $5 \cdot k_3$	100	100	96	
en prenant de nouveau en compte les limitations diffusionnelles, et avec $2 \cdot k_1$, $12 \cdot k_2$ et $5 \cdot k_3$	47	46	43	
avec $t_{dif} = t_{mel}$ dans la zone de poudre dans le fond du four, et $2 \cdot k_1$, $12 \cdot k_2$ et $5 \cdot k_3$	75	72	70	
avec $t_{dif} = t_{mel}$ dans la zone de poudre dans le fond du four, et $40 \cdot k_1$, $40 \cdot k_2$ et $40 \cdot k_3$	100	100	99,6	COGEMA
	75	53	21	

Tableau IV- 2 : Taux de conversion des trois réactions*. (en pourcentages)



2- coefficient de transfert thermique solide / paroi

Étant données les incertitudes sur les mesures du coefficient d'échange thermique h_{sp} , il est souhaitable d'entreprendre une étude de l'influence de ce paramètre. Le Tableau IV- 3 donne les taux de conversion obtenus pour les trois réactions en faisant varier ce coefficient d'échange selon les ordres de grandeur obtenus à partir des corrélations de la littérature [voir troisième chapitre, Tableau III- 3, page 155]. Le couplage avec l'influence des constantes de vitesse de réaction est également étudié, pour le cas des fours FBFC.

	h_{sp}	facteur multiplicatif pour			taux de conversion			température moyenne du solide
		k_1	k_2	k_3	(1)	(2)	(3)	
COGEMA	1	40	40	40	32,69	19,84	12,08	380
	10	40	40	40	49,41	32,95	16,55	430
	30	40	40	40	74,97	52,81	21,24	530
	45	40	40	40	97,26	83,33	1,71	600
	60	40	40	40	99,49	86,28	0	650
	100	40	40	40	100	87,61	0	700
	185	40	40	40	100	87,94	0	700
FBFC	30	1	1	1	100	38,58	38,5	
	60	1	1	1	76,8	55,3	55,24	
	130	1	1	1	86,13	67,21	67,18	
	185	1	1	1	90,33	74,5	74,48	
	185	1	10	1	89,26	89,23	82,73	
	185	10	10	10	100	100	99,95	
	185	40	40	40	100	100	99,98	
	100	40	40	40	100	100	97,10	

Tableau IV- 3 : Taux de conversion obtenus pour diverses valeurs du coefficient h_{sp} .

Les coefficients h_{sp} sont donnés en $W m^{-2} K^{-1}$,
les taux de conversion en % et les températures en $^{\circ}C$.

Entre 100 et $185 W m^{-2} K^{-1}$, l'influence de h_{sp} sur la conversion n'est plus très sensible. D'après ces éléments, un coefficient d'échange thermique solide / paroi de $100 W m^{-2} K^{-1}$ et les constantes de vitesses $40 \cdot k_1$, $40 \cdot k_2$ et $40 \cdot k_3$, semblent être un bon compromis pour représenter convenablement les productions des fours industriels.

↳ significations de ces corrections

La valeur du coefficient d'échange thermique solide / paroi retenue correspond aux ordres de grandeur donnés par les corrélations issues de la théorie de la pénétration [voir Tableau III- 3, page 155].

Les vitesses de réaction mesurées expérimentalement sont 40 fois plus faibles que celles qu'il est nécessaire de prendre en compte dans le modèle. Il est tout à fait possible que les expériences ne se soient pas déroulées en régime purement chimique, et que les lois expérimentales tiennent également compte de limitations diffusionnelles. Les ordres de grandeur des énergies d'activations déterminées à partir des essais de COMURHEX (environ 30 à 50 kJ mol⁻¹) vont d'ailleurs en ce sens.

↳ remarque sur le comportement dans un four COGEMA

Dans certaines conditions (faible température notamment), il semble possible de fabriquer de l'UO₂ en quantité non négligeable dans un four COGEMA. Ceci est surprenant, dans la mesure où les quantités d'hydrogène injectées dans ces fours sont tout juste suffisantes pour consommer l'oxygène produit par la décomposition thermique de UO₃. Globalement, il n'y a donc pas d'hydrogène disponible pour réduire U₃O₈ en UO₂. Cependant, il peut y avoir localement un excès d'hydrogène, susceptible de réduire l'U₃O₈ éventuellement présent.

Sur la Figure IV- 14, le débit total d'hydrogène injecté est de 18 Nm³/h et la zone des injections ponctuelles se trouve entre les deux lignes verticales. Dans cette zone il y a un ralentissement de la réaction (2), probablement lié à la chute de température. En conséquence de ce ralentissement, l'hydrogène s'accumule puisqu'il n'est plus utilisé pour consommer l'oxygène que produirait normalement la réaction (2). Il permet alors la réduction d'U₃O₈.

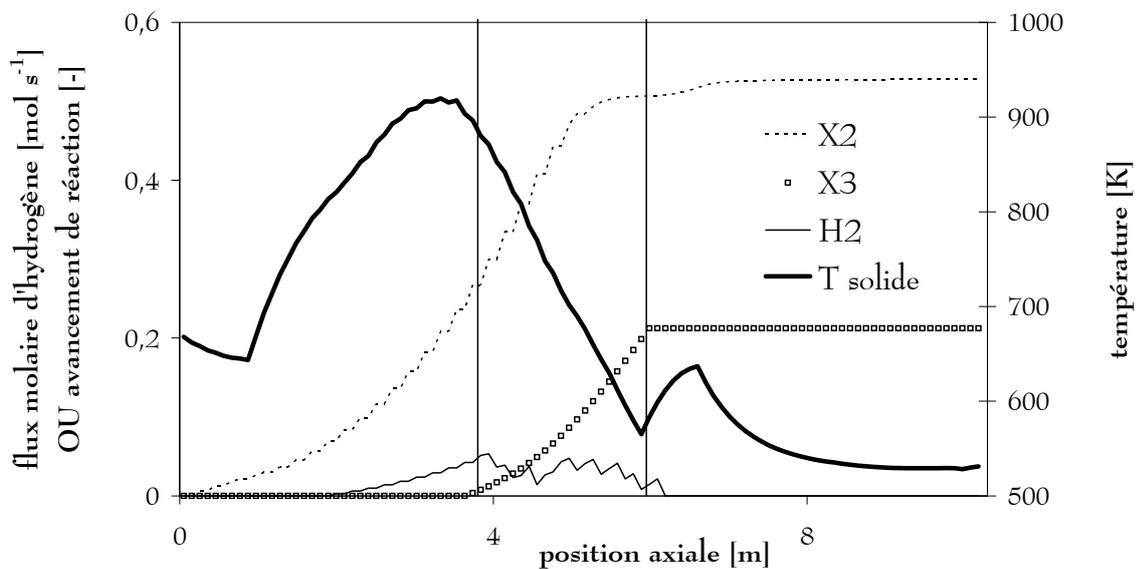


Figure IV- 14 : Cas de production d'UO₂ dans un four COGEMA.
 (hsp = 30 W m⁻² K⁻¹ et k₁, k₂, k₃ multipliés par 40)

III. RÉSULTATS DU MODÈLE AJUSTÉ

Les premiers résultats, présentés dans la partie précédente, ont conduit à modifier le modèle et le jeu de paramètres. La représentation de la cinétique prend désormais en compte le brassage du lit de poudre dans le fond du four. Les paramètres mesurés expérimentalement avec le moins de précision ont été ajustés : les constantes cinétiques sont 40 fois plus élevées que celles déterminées lors des essais, et le coefficient d'échange thermique solide / paroi vaut $100 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$.

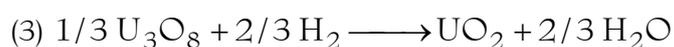
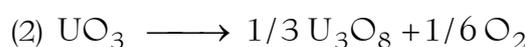
Les résultats complets obtenus pour les deux types de four sur la base de ces paramètres vont maintenant être présentés. Ensuite une étude de sensibilité du modèle permettra de déterminer les grandeurs qu'il est nécessaire de connaître avec une grande précision. Enfin ces résultats seront confrontés aux données expérimentales disponibles sur les fours industriels.

1/ fonctionnement nominal

Les résultats présentés dans cette partie correspondent au fonctionnement nominal des fours industriels.

1- four COGEMA

Le taux de conversion de la première réaction* est de 100 %, et celui de la deuxième réaction* est de 87,94 %. La troisième réaction n'a pas lieu. Ceci correspond à la production d' U_3O_8 pur, et d'une solution d'HF à 75,73 % (pour un rendement de condensation de 100 %). Les profils de flux molaires des solides et des gaz sont donnés Figure IV- 15 et Figure IV- 16, les profils de température sont donnés Figure IV- 17, et les profils de chargement Figure IV- 18.



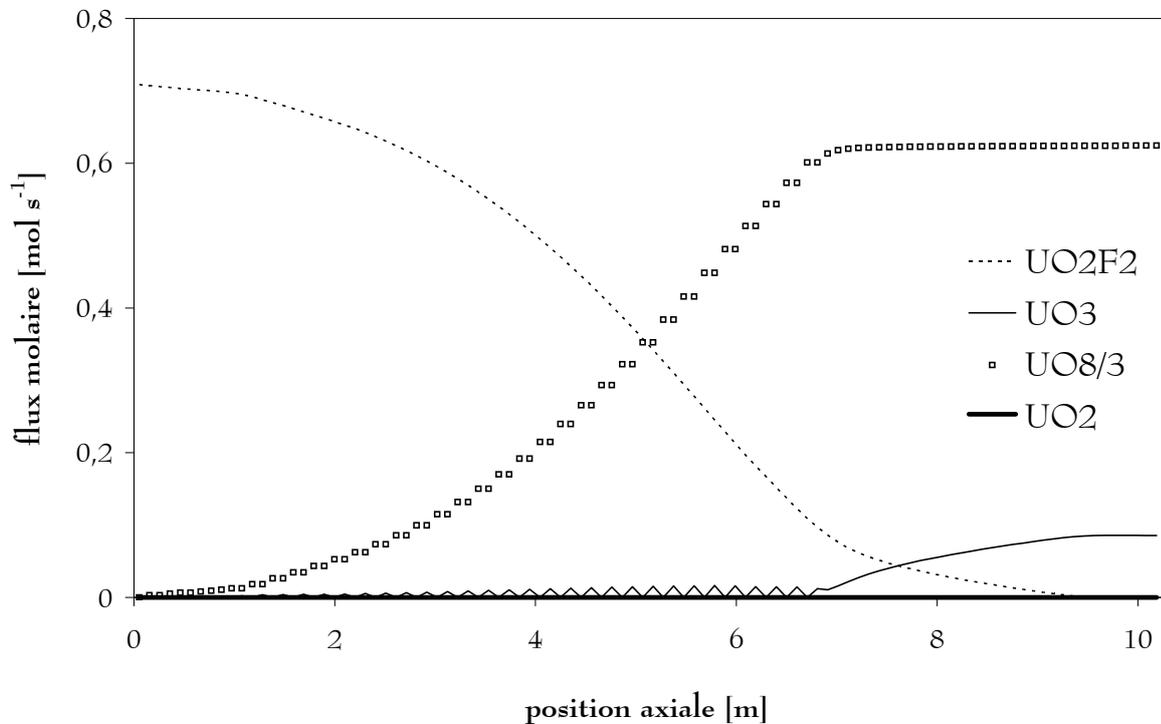


Figure IV- 15 : Profils de flux molaire des solides. (four COGEMA)

Le flux molaire d' UO_2F_2 décroît lentement le long du four, et très lentement vers la sortie. Le flux molaire d' U_3O_8 croît lentement dès l'entrée du four, puis stagne au niveau de la sortie. UO_3 n'est présent qu'en très faible quantité, sauf en sortie du four. Le ralentissement des réactions ainsi observé à partir de la position axiale 7 mètres est dû à la chute de température, c'est en effet à ce niveau que se termine la dernière zone de chauffe [voir Figure IV- 17].

Il faut noter que la présence d' UO_3 résiduel dans la poudre produite par les fours COGEMA n'a jamais été décelée. Le modèle cinétique utilisé doit donc être encore amélioré.

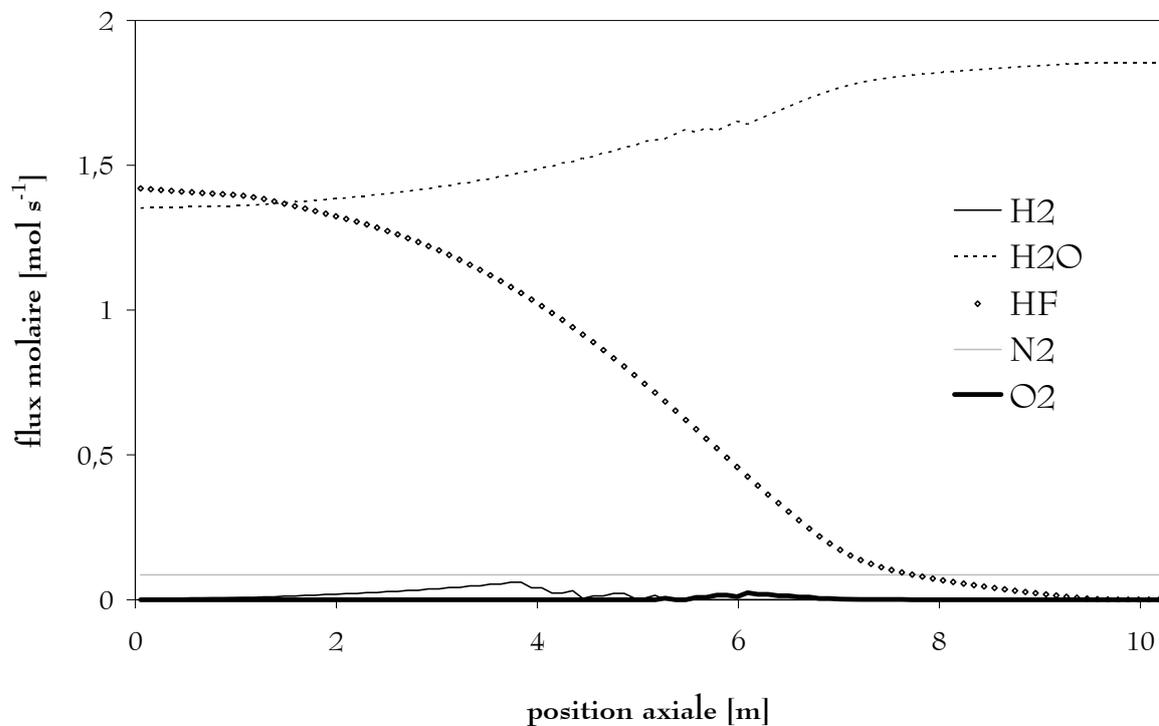


Figure IV- 16 : Profils de flux molaire des gaz. (four COGEMA)

Dans le sens de circulation du gaz (c'est-à-dire de la sortie vers l'entrée), le flux molaire d'HF augmente lentement et celui d'H₂O diminue lentement, parallèlement à la consommation d'UO₂F₂ [voir Figure IV- 15]. Le flux molaire d'azote est stable. Une petite quantité d'oxygène n'est pas consommée vers 6 mètres par manque d'hydrogène. Ce dernier n'est pas entièrement consommé entre 2 et 5 mètres, mais au niveau de la sortie des gaz (à la cote 0 mètre), il ne reste que de la vapeur d'eau, de l'HF et de l'azote, conformément à ce qui se passe dans les fours industriels : ni hydrogène ni oxygène ne sont décelés en sortie.

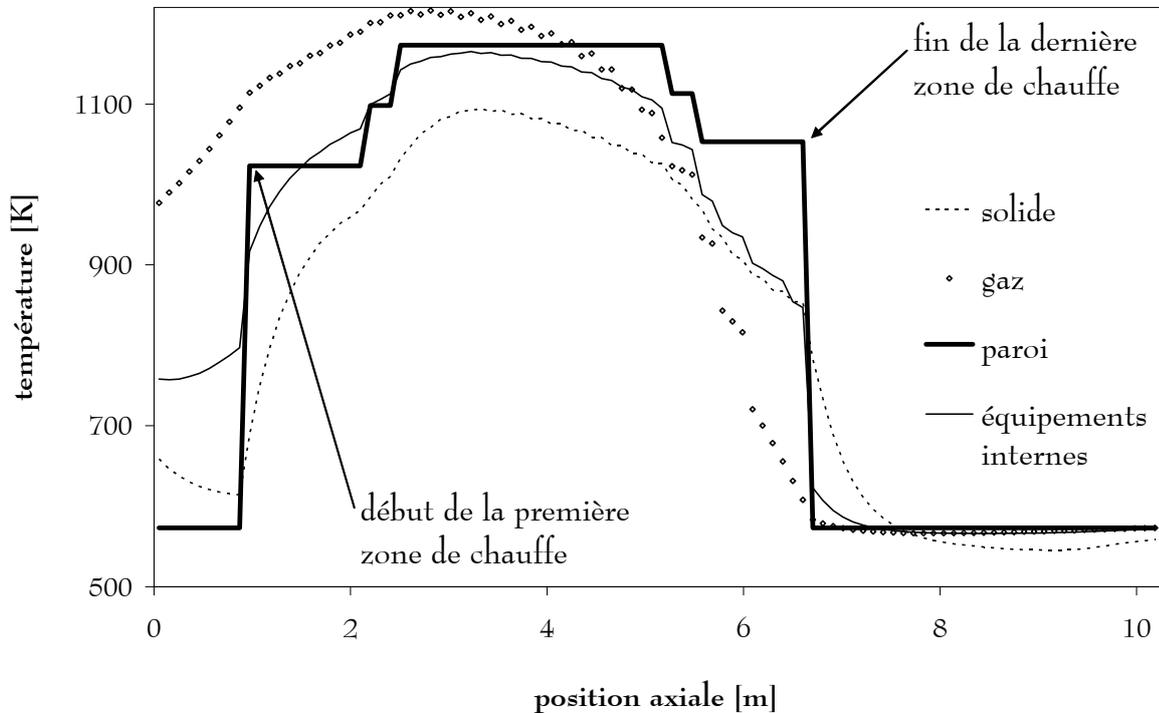


Figure IV- 17 : Profils de température. (four COGEMA)

La température du solide suit les variations du profil de température de paroi mais reste toujours inférieure d'environ 50 à 100 °C dans les zones chauffées. Entre 3 et 5 mètres, la température du solide diminue alors que la température de la paroi reste constante, ce phénomène est lié aux réactions endothermiques (1) et (2) qui ont lieu dans cette zone. Entre 8 et 10 mètres, la température du solide est plus faible que toutes les autres car la réaction endothermique (2) se poursuit au sein de la charge solide [voir le profil de flux molaire d' UO_3 sur la Figure IV- 15].

En suivant son sens de circulation, la température du gaz reste identique à celle de la paroi entre la sortie du four et la cote 7 mètres. Puis elle croît régulièrement jusqu'à la cote 4,5 mètres, parallèlement à la température de la paroi. Entre 4,5 et 2,5 mètres, la température du gaz continue de croître légèrement grâce à la recombinaison exothermique de l'hydrogène injecté dans cette zone, avec l'oxygène produit par la réaction (2). La température du gaz décroît ensuite lentement jusqu'à l'entrée du four.

Les équipements internes ne contenant pas de source de chaleur, leur température reste toujours comprise entre les trois autres températures. Elle est relativement proche de la température des parois, mais s'en écarte toutefois en entrée du four, où les équipements internes sont chauffés par le gaz, et dans la dernière zone de chauffe, où ils sont refroidis, notamment par le gaz.

↳ importance relative des flux thermiques

En moyenne, dans un four COGEMA, le flux thermique reçu par rayonnement par le solide est nettement plus faible (environ -150 W) que le flux reçu par convection (environ -1550 W) ou celui cédé pour les réactions chimiques (environ $+1600 \text{ W}$), et ce quelle que soit la valeur des facteurs de forme. Dans le cas du gaz, les flux cédés par convection et par rayonnement sont pratiquement identiques (environ $+300 \text{ W}$), tandis que le flux apporté par la réaction exothermique de recombinaison d' H_2 avec O_2 est nettement supérieur (environ -1500 W).

↳ profil de chargement et répartition moyenne de la poudre

La Figure IV- 18 montre le profil de chargement, ainsi que la répartition moyenne de la poudre dans chaque tranche de four. Le taux de remplissage décroît d'un facteur 5 entre l'entrée et la sortie du four, ce qui correspond à la contraction volumique entre UO_2F_2 (443 kg m^{-3}) et U_3O_8 (1618 kg m^{-3}). La fraction de poudre se trouvant dans le gaz est pratiquement la même tout le long du four, soit environ 0,003. La fraction de poudre se trouvant dans l'ensemble des releveurs croît légèrement depuis l'entrée du four jusqu'à la cote 6 mètres, puis reste quasiment constante vers 0,04. Enfin il persiste de la poudre dans le fond du four jusqu'à la sortie.

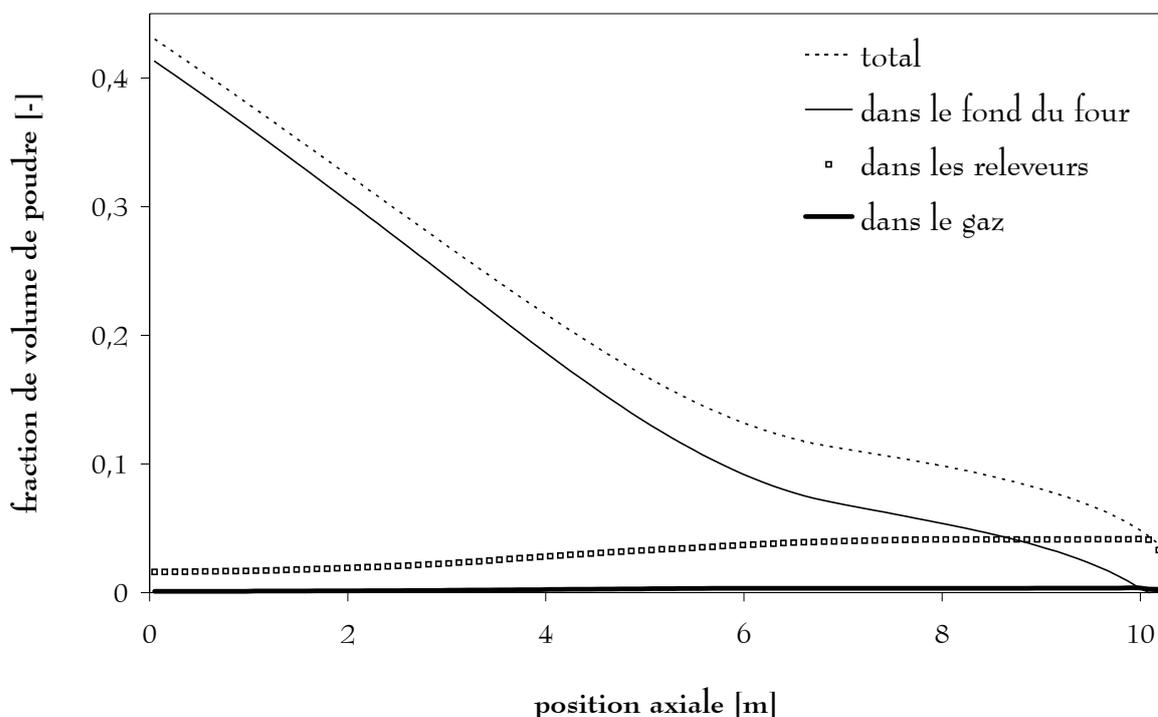


Figure IV- 18 : Profil de chargement. (four COGEMA)

2- four FBFC

Dans les conditions de fonctionnement nominales et pour les paramètres optimisés dans la partie précédente de ce chapitre [voir à partir de la page 190], les taux de conversion des trois réactions* en sortie d'un four FBFC sont respectivement 100, 100 et 97,10 %. Ce qui correspond à une teneur en UO_2F_2 résiduel nulle dans la poudre produite, qui présente un rapport O/U de 2,002 ; et à une solution d'HF à 53 %, avec un rendement de condensation de 100 %. Les profils de flux molaires des solides et des gaz et les profils de température sont donnés Figure IV- 19 à Figure IV- 21.

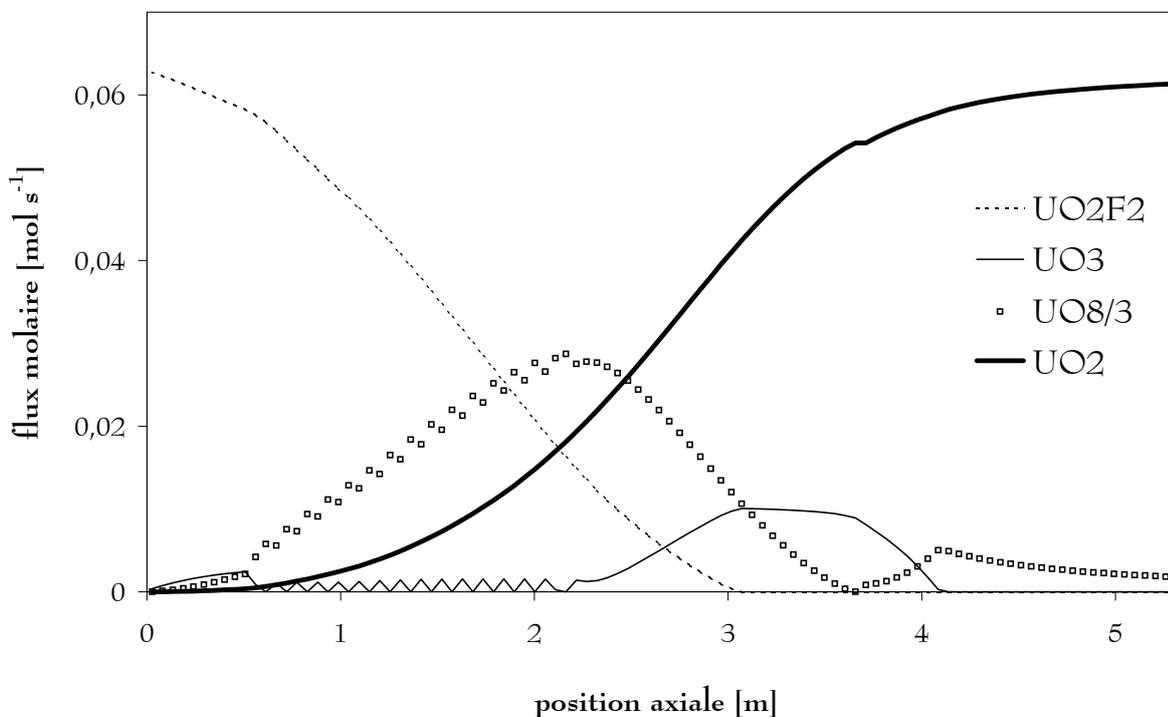


Figure IV- 19 : Profils de flux molaire des solides. (four FBFC)

Le flux molaire d' UO_2F_2 décroît lentement jusqu'à la cote 0,5 mètre, c'est-à-dire au début de la première zone de chauffe [voir profil de température de la paroi sur la Figure IV- 21]. Puis la consommation d' UO_2F_2 s'accélère. Elle ralentit de nouveau à partir de 2,5 mètres lorsque la température du solide chute fortement [voir Figure IV- 21]. UO_2F_2 disparaît à la cote

* (1) $\text{UO}_2\text{F}_2 + \text{H}_2\text{O} \longleftrightarrow \text{UO}_3 + 2 \text{HF}$
 (2) $\text{UO}_3 \longrightarrow 1/3 \text{U}_3\text{O}_8 + 1/6 \text{O}_2$
 (3) $1/3 \text{U}_3\text{O}_8 + 2/3 \text{H}_2 \longrightarrow \text{UO}_2 + 2/3 \text{H}_2\text{O}$

3 mètres. UO_3 quant à lui n'est présent en quantité non négligeable dans le four qu'entre 2,5 et 4 mètres, là où la réaction (2) est nettement ralentie par la chute de la température du solide. U_3O_8 apparaît dès l'entrée du four, puis disparaît vers la cote 3,5 mètres. Le flux d' U_3O_8 croît à nouveau vers 4 mètres (là où le flux d' UO_3 décroît après un palier), puis décroît très lentement jusqu'à la sortie du four. UO_2 est présent dans le four dès le début de la zone chauffée, et son flux molaire croît continuellement jusqu'à la sortie du four.

Les échantillons prélevés le long du four par Sandrine Boutin lors de sa thèse (Boutin, 1995) ne contenait pas d' UO_3 . D'après ce calcul, de l' UO_3 est présent dans le four entre 2,5 et 4 mètres, ce qui indique probablement la nécessité d'améliorer le modèle cinétique, par exemple en reprenant l'approche du grain témoin utilisé par Lebas (1995).

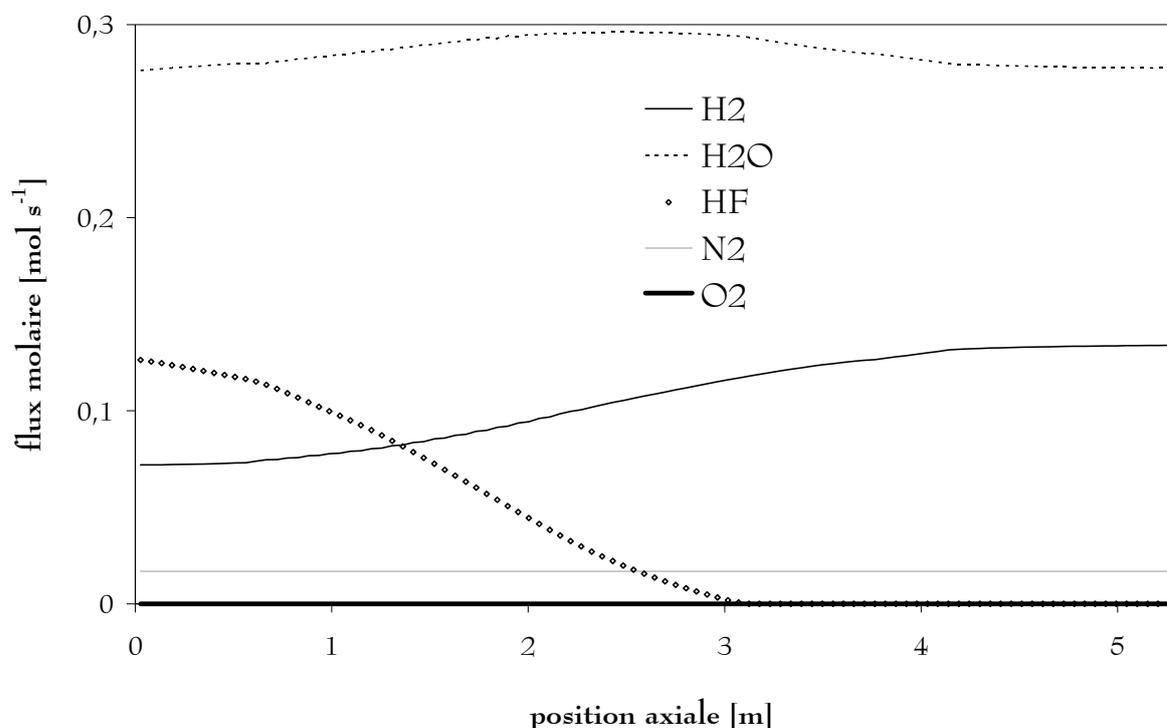


Figure IV- 20 : Profils de flux molaire des gaz. (four FBFC)

L'examen de la Figure IV- 20 révèle qu'il ne persiste jamais d'oxygène dans un four FBFC en fonctionnement nominal, puisque le flux molaire d' O_2 est nul partout dans le four. Le flux molaire de vapeur d'eau est relativement stable, ce qui paraît logique dans la mesure où la vapeur d'eau consommée par la réaction (1), est régénérée par la réaction (3) et la recombinaison de l'hydrogène avec l'oxygène. D'ailleurs les réactions (1) et (3) ont des vitesses assez semblables, d'après les profils de flux molaires en UO_2F_2 et en UO_2 tout à fait symétriques [voir Figure IV- 19]. Dans le sens de circulation du gaz, HF n'apparaît qu'à la cote 3 mètres, là où UO_2F_2 disparaît [voir Figure IV- 19].

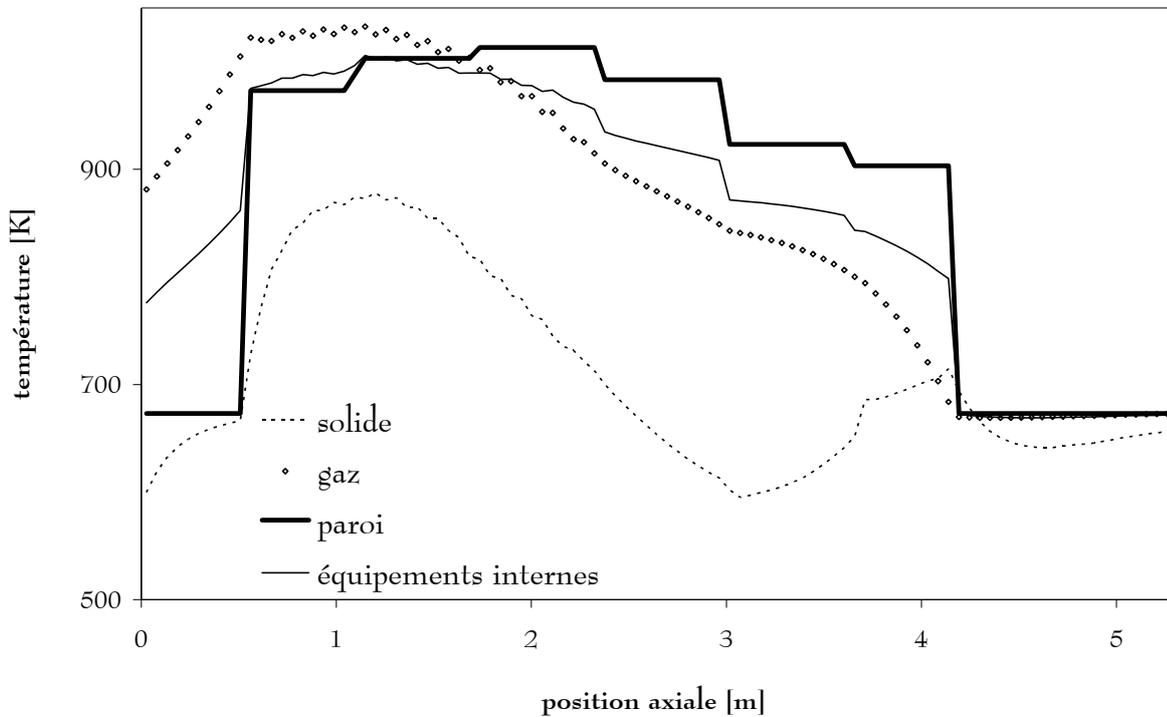


Figure IV- 21 : Profils de température. (four FBFC)

La température du solide décroît fortement entre les cotes 1,5 et 3 mètres, là où les réactions endothermiques sont les plus rapides. Elle croît ensuite jusqu'à la cote 4 mètres sous les effets conjugués du flux de chaleur issu de la paroi et de celui de la réaction de réduction exothermique d' U_3O_8 . Entre la cote 4 mètres et la sortie du four, la réaction endothermique (2) se poursuivant au sein du solide, sa température est inférieure à toutes les autres (L'effet est le même que dans un four COGEMA.).

La température du gaz, en suivant son sens de circulation (cote décroissante), suit celle de la paroi jusqu'à 2 mètres, en restant inférieure de 100 °C environ. Entre les cotes 1,6 et 0,6 mètres, la température du gaz est relativement stable et supérieure à toutes les autres, essentiellement sous l'effet exothermique de la recombinaison de H_2 et O_2 (la réduction est encore assez faible dans cette zone). Enfin la température du gaz décroît jusqu'à l'entrée du four, lorsque la température de la paroi chute brusquement dans cette zone non chauffée.

Pour finir, la température des équipements internes reste toujours comprise entre la température du gaz et celle de la paroi, et semble assez peu sensible à la température du solide. Entre 2 et 4 mètres, elle est inférieure d'environ 50 °C à la température de la paroi, tandis qu'entre les cotes 0,6 et 1,6 mètres et entre 4 mètres et la sortie du four, la température des équipements internes est très proche de celle de la paroi. Enfin entre l'entrée du four et la cote 0,6 mètres, les équipements internes sont maintenus plus chauds que la paroi grâce aux transferts avec le gaz.

Les flux thermiques échangés dans un four FBFC par le solide ou par le gaz sont un peu moins de dix fois inférieurs à ceux échangés dans un four COGEMA, ce qui est cohérent avec l'écart sur les débits d'alimentation (respectivement 900 et 80 $\text{kg}_{\text{UF}_6}/\text{h}$). Mais leur importance relative est globalement la même dans les deux fours.

↳ contributions relatives des trois zones de poudre à l'avancement des réactions

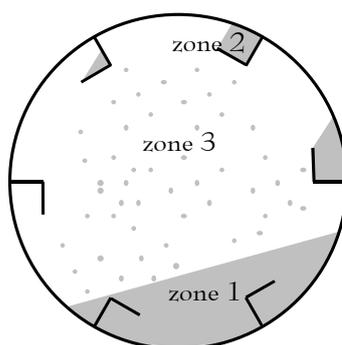


Figure IV- 22 : Répartition de la poudre dans une section transversale de four.

Pour la réaction (1), l'avancement pour la poudre se trouvant dans le gaz (zone de poudre numéro 3) est environ 30 fois supérieur à celui de la poudre dans le fond du four (zone de poudre numéro 1), comme à celui de la poudre dans l'ensemble des releveurs (zone de poudre numéro 2). Une fois ramenée aux quantités de poudre se trouvant dans chacune des zones, la contribution à l'avancement de la réaction (1) est pratiquement la même pour les zones 1 et 3, et elle est environ 20 fois inférieure pour la zone 2.

Pour la réaction (3), l'avancement dans la zone 3 est environ 100 fois supérieur à celui dans la zone 1, et environ 1000 fois supérieur à celui dans la zone 2. Ramenée aux quantités de poudre dans chacune des zones, la contribution à l'avancement de la réaction (3) est environ 4 fois inférieure dans la zone 1 par rapport à la zone 3, et elle est environ 80 fois inférieure dans la zone 2 par rapport à la zone 3.

↳ profil de chargement et répartition moyenne de la poudre

Sur la Figure IV- 23 sont représentés d'une part le profil de chargement et d'autre part la répartition moyenne de la poudre le long du four. Entre l'entrée et la sortie du four, le taux de remplissage décroît d'un facteur 3, correspondant à la contraction volumique entre UO_2F_2 (443 kg m^{-3}) et UO_2 (1278 kg m^{-3}). Cette décroissance a lieu essentiellement dans la première moitié du four, c'est-à-dire dans la zone où UO_2F_2 est consommé. La fraction de poudre dans le gaz vaut environ 0,004 sur toute la longueur du four. La fraction de poudre dans l'ensemble des releveurs est d'environ 0,033, elle croît légèrement depuis l'entrée du four jusqu'à la cote 2,3 mètres, puis décroît très légèrement jusqu'à la sortie du four. Enfin il n'y a plus de poudre dans le fond du four entre la cote 2,3 mètres et la sortie.

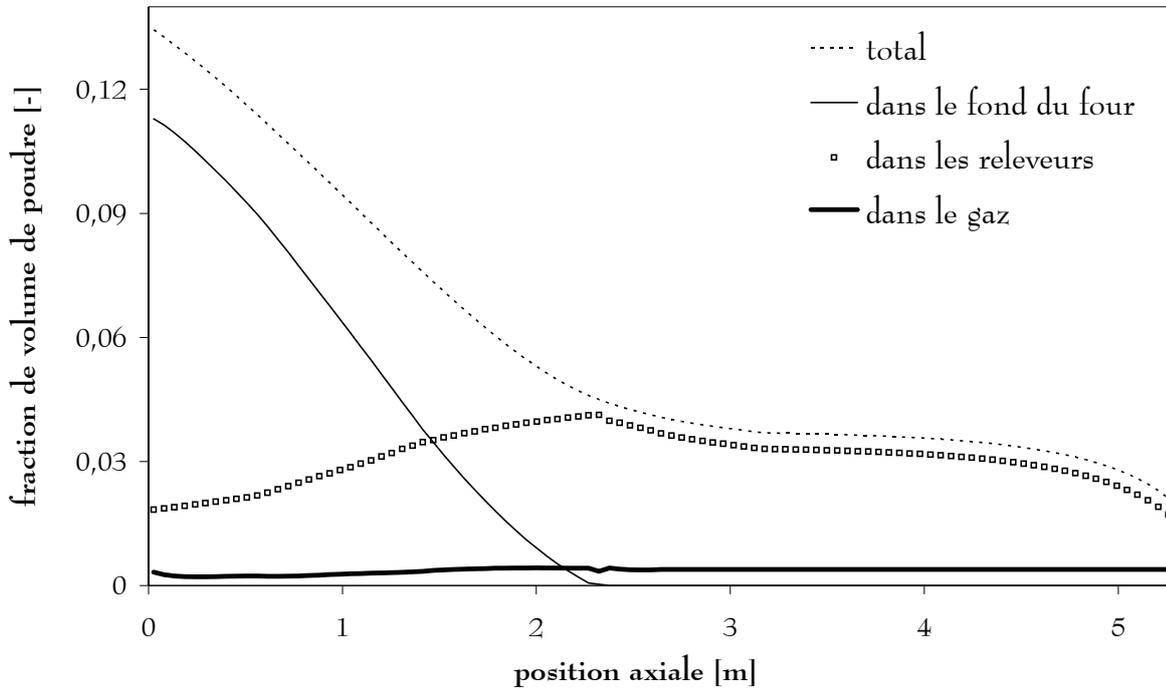


Figure IV- 23 : Profil de chargement. (four FBFC)

2/ sensibilité du modèle

Après avoir déterminé les intervalles de fluctuation des paramètres intervenant dans le modèle à l'aide de mesures expérimentales, de données ou de corrélations de la littérature, et après avoir fait des choix sur ces paramètres, il est nécessaire de vérifier leur sensibilité*. Dans un premier temps, seuls sont testés ceux qui sont connus avec la moins bonne précision.

1- paramètres de calcul

↳ nombre de tranches de discrétisation

La grande sensibilité de ce paramètre a déjà été discutée en début de chapitre [page 172].

* Étant donné les importantes modifications de constantes qu'il a été nécessaire d'apporter, il a semblé plus intéressant de présenter les tests de sensibilité des paramètres du modèle dans le domaine de fonctionnement réel des fours, c'est-à-dire après ces modifications.

↳ précisions pour les calculs itératifs

La Figure IV- 24 montre que les variations des résultats sont relativement faibles pour un même calcul, lorsque les critères de convergence utilisés habituellement sont divisés par 10 et 100.

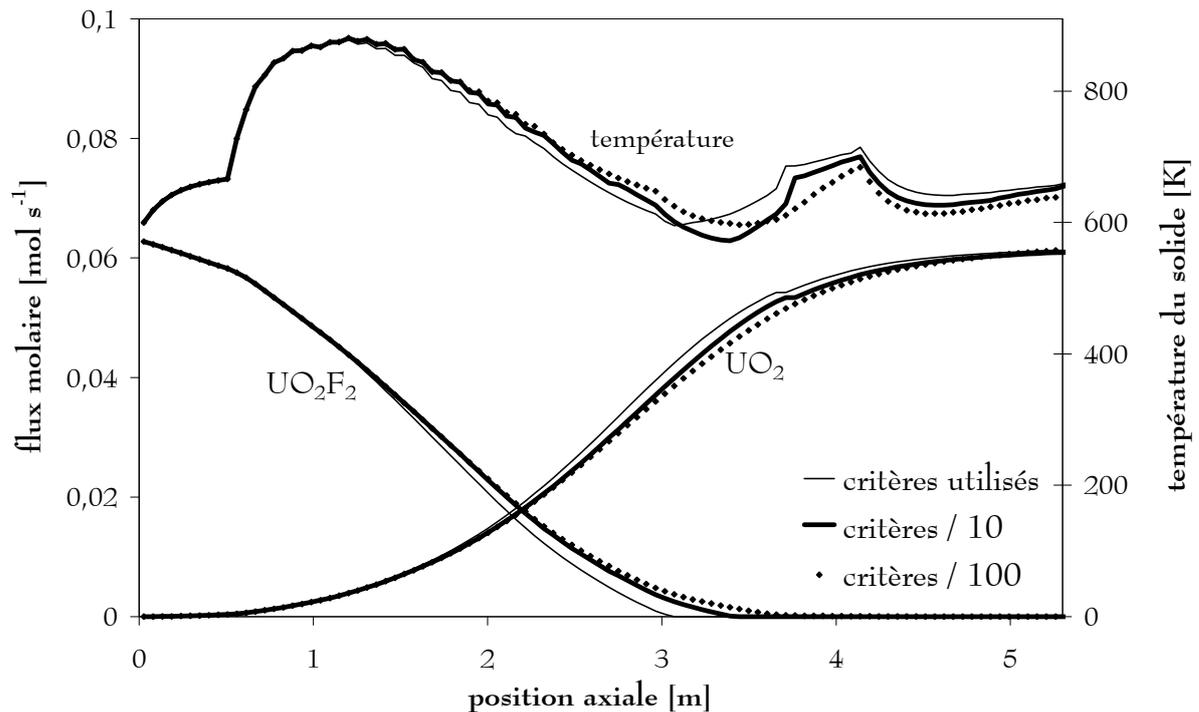


Figure IV- 24 : Influence des critères de convergence sur les flux molaires d'UO₂F₂ et d'UO₂ et sur les températures du solide. (four FBFC)

2- paramètres du modèle

La sensibilité des paramètres cinétiques et thermiques a déjà été en partie analysée dans le paragraphe concernant l'amélioration du modèle. Le Tableau IV- 4 résume les résultats de l'étude de sensibilité sur les paramètres les plus sensibles. Pour aider à dégager ces paramètres, un critère d'écart par rapport au cas de base est défini comme étant la racine de la somme des carrés des écarts, divisée par le nombre de tranches selon la relation (IV- 24). Ce critère est défini pour le profil de flux molaire d'UO₂F₂ ($B = \phi_{UO_2F_2}$), celui d'U₃O₈ ($B = \phi_{U_3O_8}$), ainsi que les profils de températures de solide ($B = T_s$) et de gaz ($B = T_g$). Il est en outre divisé par le facteur multiplicatif appliqué à chaque paramètre pour l'étude de sensibilité, afin que les critères puissent être comparés entre eux.

$$\text{critère de sensibilité} = \frac{\sqrt{\frac{\sum (B - B_{\text{no min al}})^2}{\text{nombre de tranches}}}}{\text{facteur multiplicatif}} \quad (\text{IV- 24})$$

Selon ce critère, parmi les paramètres cinétiques, le facteur d'accélération "a" des deux premières réactions (dû à la présence d'hydrogène) est très peu sensible, l'ordre formel "n" est plus sensible, la constante de vitesse "k" est très sensible et l'énergie d'activation "Ea" extrêmement sensible.

Parmi les paramètres thermiques, les coefficients d'échange solide / paroi " h_{sp} " et solide / gaz " h_{sg} " sont sensibles, tandis que le coefficient d'échange gaz / paroi " h_{gp} " est peu sensible. Les facteurs de forme "F" sont également assez peu sensibles.

Pour les paramètres dynamiques, seul le modèle de profil de chargement est testé et il s'avère assez sensible.

Seules les propriétés connues avec le moins de certitude sont testées : l'émissivité " ε " est peu sensible, le diamètre " d_p " des particules est plus sensible, enfin la masse volumique " ρ " est très sensible.

Il est apparu aussi que le débit de vapeur dans le four tournant COGEMA est un paramètre assez sensible. Les débits gazeux principaux sont donc testés, et il s'avère qu'ils sont tout à fait sensibles, en particulier le débit de vapeur Q_{H_2O} .

Afin de donner une idée de la signification du critère défini plus haut, la sensibilité du modèle au coefficient d'échange solide / gaz est illustrée sur la Figure IV- 25.

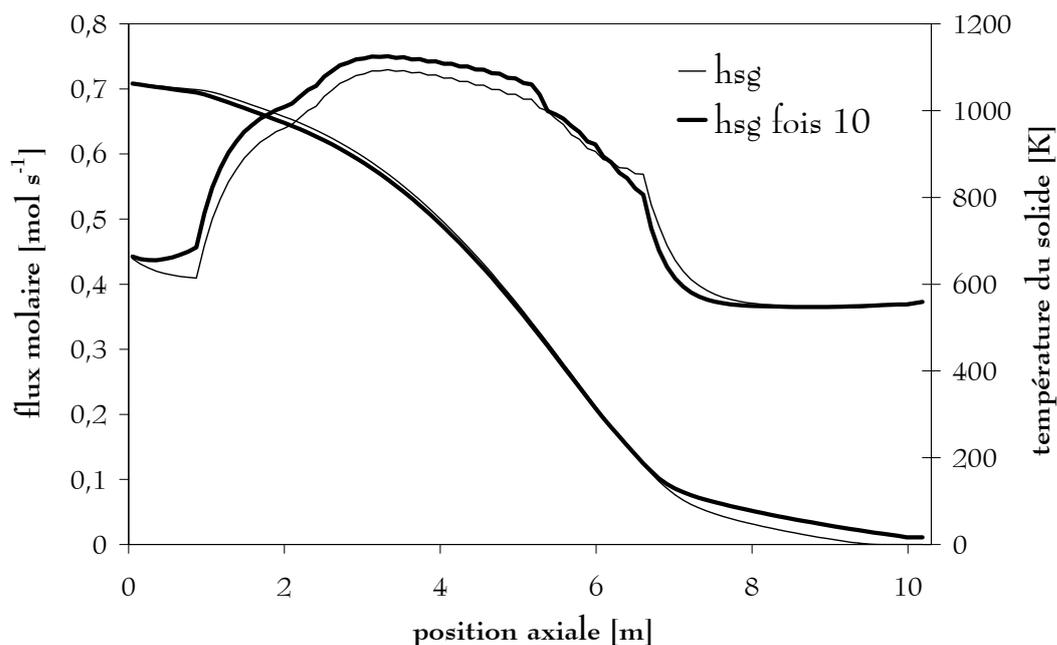


Figure IV- 25 : Sensibilité du modèle à la valeur de h_{sg} . (four COGEMA)

para- mètre	facteur multiplicatif	taux de conversion [%]			critères de sensibilité $\times 10^4$				
		(1)	(2)	(3)	UO ₂ F ₂	U ₃ O ₈	T _s	T _g	Z
k	2	100	90,67	0	2,786	5,188	2599		
	0,5	97,99	86,46	1,69	4,243	6,714	4004		
Ea	2	17,06	0,59	0,57					
	0,5	100	100	0	9,162	23,642	5757		
	1,2	90,32	83,31	1,31					
n	2	100	87,68	0	1,41	1,192	703		
	0,5	100	88,06	0	0,635	0,547	332		
a	2	100	87,94	0	0,009	0,009	3		
	0,5	100	87,94	0	0,004	0,005	2		
h _{sp}	1,2	100,00	88,16	0,00	2,785	4,934	64273		
	0,8	100,00	87,29	0,00	6,274	13,053	88489		
h _{sg}	2	100,00	87,88	0,00	0,296	0,228	914	7200	
	0,5	100,00	87,99	0,00	0,193	0,16	548	4200	
h _{sp}	2	100,00	87,02	0,00	1,165	1,907	4041	8700	
	10	98,41	85,20	1,71	1,167	1,917	3480	7900	
	0,2	100,00	89,08	0,00	0,429	0,932	1673	3500	
F	5	100,00	89,00	0,00	0,289	0,857	3988	1500	
	10	100,00	89,64	0,00	0,209	0,687	2798	1100	
	0,1	100,00	87,78	0,00	0,024	0,064	370	400	
Z	Ronco	100,00	100,00	15,46	33,93	22,115	41598		13000
	Das Gupta	100,00	100,00	14,70	78,614	48,712	72275		25000
ε	5	100,00	87,92	0,00	0,103	1,733	2087		
ρ	2	100,00	96,59	25,04	45,369	51,449	66830		21000
d _p	0,1	77,35	63,59	6,76	11,912	14,784	3334	5100	
Q _{H2O}	0,8	97,56	84,72	0,00	16,86	16,465	4155	16000	
	1,2	100,00	89,60	13,80	13,873	48,586	37034	25300	
Q _{H2}	0,5	100,00	87,54	0,00	1,329	1,467	2445	19900	
	2	100,00	86,89	8,43	1,601	22,267	14291	8000	

Tableau IV- 4 : Sensibilité des paramètres du modèle. (four COGEMA)

Les lignes grisées font ressortir les paramètres les plus sensibles.

Les cases noircies correspondent au cas de la Figure IV- 25.

Les taux de conversion de base sont 100 % - 87,94 % - 0 %

3/ premières validations

Étant données les difficultés de réaliser des mesures à l'intérieur des fours industriels, les données disponibles pour valider le modèle sont malheureusement assez peu nombreuses, et concernent essentiellement les compositions du solide et du gaz en sortie.

1- fours COGEMA

Le Tableau IV- 5 et le Tableau IV- 6 présentent un comparatif des résultats obtenus avec le modèle et des analyses effectuées lors de deux campagnes de mesures sur un four COGEMA.

La première campagne visait à prélever des échantillons d' UO_2F_2^* , la seconde a permis d'effectuer des mesures précises de températures au contact de la virole†.

conditions opératoires								teneur résiduelle en UO_2F_2		titre HF	
Q_{UF_6}	$Q_{\text{H}_2\text{O}_h}$	$Q_{\text{H}_2\text{O}_p}$	Q_{H_2}	Tp1	Tp2	Tp3	Tp4	mesurée	calculée	mesuré	calculé
kg/h	kg/h	kg/h	Nm^3/h	°C	°C	°C	°C	%	%	%	%
791	86	106	10	756	913	914	777	0,8	15,61	73,8	73,31
495	54	107	0	755	914	909	777	0	0	67,3	64,34
806	86	106	10	755	911	914	749	3,4	16,98	74,1	73,95
703	76	93	8	755	911	913	777	0,4	12,12	75,6	74,77

Tableau IV- 5 : Comparaison des résultats du modèle avec les mesures de composition de poudre en sortie des fours COGEMA.
(seconde campagne de mesures)

Le titre en HF est généralement assez bien évalué par le modèle. Quant à la teneur résiduelle en UO_2F_2 , elle est nettement surestimée. Cependant les variations relatives sont bien respectées.

* Rapport "Modélisation des fours tournants de W", Didier Hartmann, SQE/LB/1998/0618

† Rapport "Dépouillement et exploitation de campagnes de mesures sur des fours tournants", par Guillaume Meunier et Noëlia Perez, pendant leur stage de laboratoire d'IUP.

conditions opératoires								teneur résiduelle en UO_2F_2		titre HF	
Q_{UF6}	$Q_{H_2O_h}$	$Q_{H_2O_p}$	Q_{H_2}	T_{p1}	T_{p2}	T_{p3}	T_{p4}	mesurée	calculée	mesuré	calculé
kg/h	kg/h	kg/h	Nm^3/h	°C	°C	°C	°C	%	%	%	%
521	54	108	12	753	858	833	763	0,028	0	66,6	63,96
846	93	108	3	752	904	911	764	7,3	0	75,3	78,15
852	94	108	12	755	849	912	764	9,9	17,13	73,6	74,18
848	105	124	12	754	867	908	765	3,3	12,80	71,1	68,83

Tableau IV- 6 : Comparaison des résultats du modèle avec les mesures de composition de poudre en sortie des fours COGEMA. (première campagne de mesures)

↳ à propos des températures

Les températures des équipements internes calculées par le modèle peuvent être comparées aux températures mesurées par les thermocouples situés dans la canne centrale du four. Elles ne sont probablement pas égales dans la mesure où la température calculée correspond à une moyenne des températures de l'ensemble des équipements internes situés autour de cette canne. Elles doivent toutefois être relativement proches et varier parallèlement le long du four. La Figure IV- 26 montre que c'est bien le cas.

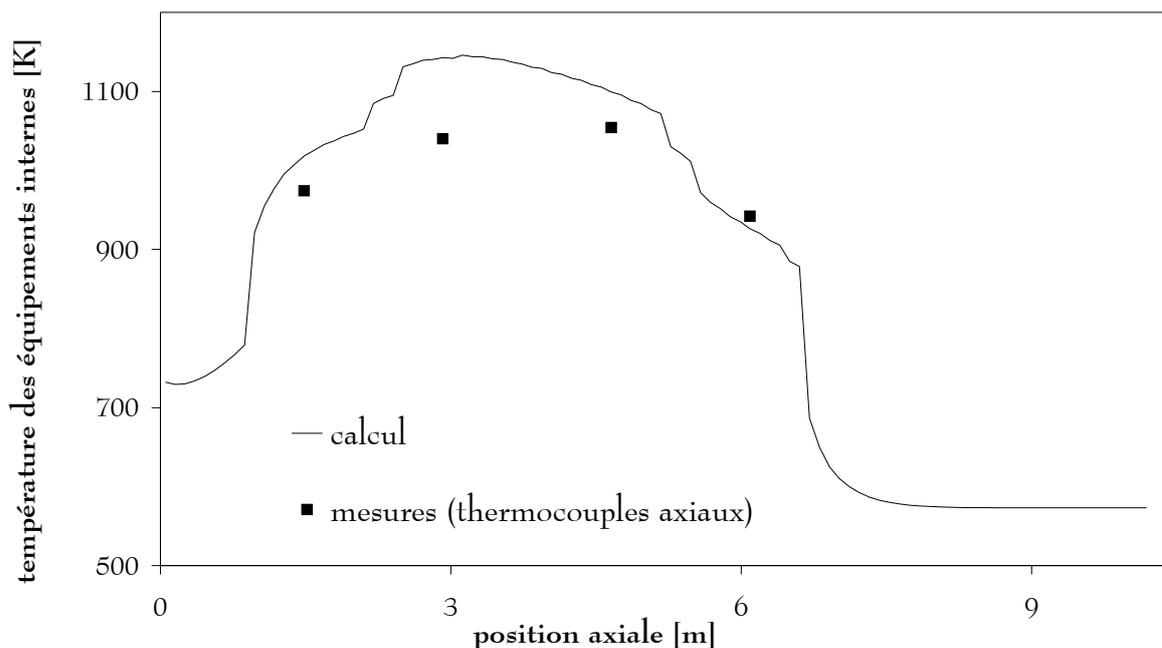


Figure IV- 26 : Température des équipements internes calculée et températures des thermocouples dans la canne centrale du four. (four COGEMA)

2- fours FBFC

Une campagne de mesures de compositions gazeuses est prévue sur l'un des fours FBFC, mais elle n'a pas eu lieu à ce jour. Les seules données disponibles pour la validation des calculs sur les fours FBFC sont donc les compositions des poudres en sortie de four, soit essentiellement de l' UO_2 , avec un rapport O/U de 2,02 et une teneur en fluor de 2 à 5 ppm.

Avec le jeu de données de base utilisé pour l'ensemble des calculs présentés dans cette partie, la poudre en sortie est exempte d' UO_2F_2 et présente un rapport O/U de 2,02.

IV. UTILISATION DU MODÈLE

Dans cette partie sont présentés quelques résultats obtenus en utilisant le modèle en dehors du fonctionnement nominal. Il faudra toutefois bien garder en mémoire avant de transposer ces résultats aux fours industriels, qu'ils ont été obtenus avec un jeu de paramètres ajustés par rapport aux grandeurs mesurées expérimentalement.

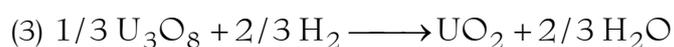
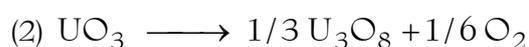
1- fours COGEMA

↳ points d'injection de l'hydrogène

Un objectif important de COGEMA est de limiter la corrosion des fours. À cette fin, plusieurs types d'injections de l'hydrogène sont testés à l'aide du modèle, dans le but d'éviter la présence d'oxygène, probablement en grande partie responsable de la corrosion, dans les zones à haute température. Les résultats sont résumés dans le Tableau IV- 7. Il s'avère que les positions d'injection de l'hydrogène ont un effet très marqué sur les profils de conversion. En particulier lorsque l'hydrogène est injecté trop en aval du four, il permet la réduction d' U_3O_8 en UO_2 , ce qui n'est pas souhaité dans ces fours. Malheureusement l'influence des constantes de vitesse est ici trop forte pour qu'il soit raisonnable de tirer davantage de conclusions pour l'optimisation des points d'injection de l'hydrogène.

cotes des points d'injection de l'hydrogène [m]								taux de conversion [%]			zone où de l' O_2 est présent
1	2	3	4	5	6	7	8	(1)*	(2)	(3)	
3,8	4,05	4,37	4,85	5,15	5,45	5,7	5,95	100	87,61	0	entre 5 et 7 m
1	2	3	3,5	4	4,5	5	5,5	79,44	65,90	0	entre 4 et 7 m
3	4	5	6	6,5	7	7,5	8	76,60	63,82	17,69	entre 0 et 5 m
							10,54	75,41	64,63	26,39	entre 0 et 4 m
1,6	2,5	3,4	4,3	5,2	6	6,7	7,2	78	64	9	entre 2,5 et 8 m

Tableau IV- 7 : Variation des points d'injection de l'hydrogène.
(fonctionnement nominal en grisé)



↳ vitesse de rotation

L'augmentation de la vitesse de rotation dans un four COGEMA en fonctionnement nominal permet d'accélérer la consommation d' UO_2F_2 et par conséquent d' UO_3 , comme illustré dans le Tableau IV- 8. Mais parallèlement, ceci favorise la production d' UO_2 , car l'hydrogène injecté vers la cote 6 mètres n'est pas intégralement consommé par la recombinaison de l'oxygène produit par la décomposition thermique de UO_3 , dans la mesure où cette dernière se produit plus en amont dans le four.

vitesse de rotation	cote de fin de réaction (1)	cote de fin de réaction (2)	teneur en UO_2 de la poudre finale
2 tr/min	9,7 m	réaction incomplète	0 %
3 tr/min	6,6 m	6,7 m	10 %
4 tr/min	5,4 m	5,5 m	15 %

Tableau IV- 8 : Influence de la vitesse de rotation sur le fonctionnement d'un four COGEMA.

↳ conclusion

Il semble possible d'optimiser le fonctionnement des fours COGEMA en ajustant conjointement la vitesse de rotation (dans la mesure des possibilités techniques) et les positions des injections d'hydrogène, afin d'éviter une réduction trop importante d' U_3O_8 en UO_2 . Toutefois, étant donnée la grande sensibilité de ces deux facteurs, il est impératif pour mener à bien cette optimisation, de disposer de mesures fiables des paramètres cinétiques et thermiques. Un autre objectif important de COGEMA est d'améliorer la défluoration de la poudre, c'est-à-dire de diminuer la teneur résiduelle en UO_2F_2 dans la poudre produite à fort débit d'alimentation. Là encore la trop grande sensibilité du modèle aux paramètres cinétiques mal connus interdit de tirer des conclusions précises sur ce point. Le modèle confirme toutefois les observations expérimentales selon lesquelles la conversion est favorisée par une augmentation du débit de vapeur, et dans une moindre mesure du débit d'hydrogène, ainsi que par l'augmentation de la température de la dernière zone de chauffe.

2- fours FBFC

↳ débits gazeux

Comme la vapeur d'eau nécessaire à l'hydrolyse d' UO_2F_2 est régénérée par la réduction en UO_2 et par la recombinaison de H_2 et O_2 , il semble intéressant de tester jusqu'à quel point il serait possible de "se passer de vapeur d'eau".

Le Tableau IV- 9 montre les conséquences de la diminution du débit de vapeur d'eau dans le four tournant sur les taux de conversion (X1, X2 et X3 des trois réactions), le rapport O/U et la teneur résiduelle en fluor. Une diminution aux deux tiers paraît encore acceptable, au-delà la teneur résiduelle en fluor est supérieure à celle admissible (10 ppm).

Q_{H_2O} pyro. [kg/h]	X1 [%]	X2 [%]	X3 [%]	O/U	ppm F
18	100	100	97,10	2,02	0
12	99,98	99,89	96,21	2,03	11,5
9	99,76	95,7	94,51	2,05	176
7	99,76	90,68	90,25	2,09	180

Tableau IV- 9 : Effet de la diminution du débit de vapeur dans un four FBFC.
(fonctionnement nominal en grisé)

L'influence du débit d'hydrogène a également été testée. Il pourrait apparemment être abaissé sans dommages à 6 Nm³/h (au lieu de 12 en fonctionnement nominal).

↳ releveurs

La crinoline du four FBFC numéro 7 a été construite et montée à l'envers. En conséquence les releveurs se comportent comme des releveurs à une seule branche, comme illustré sur la Figure IV- 27, les calculs présentés jusqu'ici ont donc été effectués dans cette configuration. Lorsque ces releveurs sont montés dans le sens naturel, les taux de conversion calculés à l'aide du modèle en fonctionnement nominal sont respectivement de 100, 100 et 99,71 % (au lieu de 100, 100 et 97,10 % avec les releveurs montés à l'envers), et le rapport O/U est alors de 2,002. Avec 6 releveurs à une seule ou à deux branches, les taux de conversion calculés sont de 100 % pour les trois réactions, et le rapport O/U vaut donc 2.

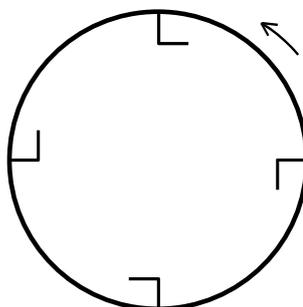


Figure IV- 27 : Montage actuel des releveurs dans le four FBFC numéro 7.

L'un des objectifs de FBFC est d'augmenter la capacité de production des fours. Dans cette optique, des calculs ont été effectués avec un débit d'alimentation du four de 150 kg_{UF6}/h. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau IV- 10.

releveurs	T _p [°C]	X1 [%]	X2 [%]	X3 [%]	O/U
4 releveurs à 1 barre	nominal	100	95,75	87,64	2,10
4 releveurs à 2 barres	nominal	100	89,19	88,07	2,12
6 releveurs à 2 barres	nominal	100	100	97,02	2,02

Tableau IV- 10 : Influence des releveurs aux forts débits d'alimentation.
(débit d'UF₆ 150 kg/h et vitesse de rotation 5 tr/min)

↳ vitesse de rotation

Ni l'augmentation ni la diminution de la vitesse de rotation dans un four FBFC ne favorisent la conversion, comme le montre le Tableau IV- 11. Ceci met probablement en évidence les effets contradictoires de la vitesse de rotation sur la conversion : en effet lorsque la vitesse de rotation augmente, le temps de séjour dans le four diminue, ce qui défavorise la conversion ; en revanche la quantité de poudre présente dans le gaz augmente, ce qui favorise la conversion.

vitesse de rotation [tr/min]	taux de conversion [%]		
	réaction (1)	réaction (2)	réaction (3)
2	100	100	74
5	100	100	97
7	100	86	85
10	100	68	68

Tableau IV- 11 : Influence de la vitesse de rotation sur les fours FBFC.
(tous les autres paramètres étant maintenus à leur valeur nominale)

↳ conclusion

L'ajustement de la géométrie et du nombre de releveurs devrait permettre d'augmenter la capacité de production tout en conservant la qualité de la poudre. Il semble même possible d'ajuster le rapport O/U, comme souhaite pouvoir le faire FBFC, à condition bien sûr de connaître le facteur de réoxydation de l'UO₂ lors du remplissage des pots de refroidissement en sortie de four.

Toutefois aucune conclusion définitive quant à la valeur des paramètres ne doit être tirée avant l'optimisation et la validation complète du modèle.

CONCLUSION

Le modèle global est obtenu par discrétisation des équations régissant les aspects dynamiques, cinétiques et thermiques dans les fours tournants de défluoration et réduction du difluorure d'uranyle. Les paramètres de ce modèle sont mesurés expérimentalement ou calculés à l'aide de corrélations de la littérature. La description des conditions de fonctionnement fait appel le plus souvent possible aux données directement accessibles par les exploitants.

Les premiers résultats du modèle montrent un très gros écart avec la réalité des fours industriels. Le modèle cinétique est alors ajusté afin de rendre compte en première approximation du brassage du lit de poudre dans le fond du four. Parallèlement, les constantes de vitesse sont corrigées d'un facteur 40. Enfin le coefficient d'échange thermique solide / paroi est pris égal à $100 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$, soit l'ordre de grandeur des coefficients obtenus en appliquant la théorie de la pénétration. Ces ajustements permettent de rendre compte au mieux des taux de conversion mesurés en sortie des fours industriels.

Une fois ces paramètres affinés, le modèle donne des résultats satisfaisants et cohérents avec les informations disponibles pour la validation. Une première étude de sensibilité permet de sélectionner les paramètres sur lesquels il sera nécessaire de faire porter l'effort à l'avenir. Il s'agit en premier lieu des lois cinétiques, des coefficients d'échange solide / paroi et solide / gaz. Dans une seconde phase, il serait nécessaire de s'intéresser au profil de chargement. Enfin le choix de l'échelle des dimensions de particules devra être précisé.

Une première exploitation du modèle permet de donner de premières réponses aux préoccupations des industriels.

Pour le cas des fours COGEMA, les positions des injections ponctuelles d'hydrogène semblent avoir une grande importance, et en particulier lorsqu'elles ont lieu trop en aval du four, elles semblent favoriser de façon notable la production d' UO_2 non désiré. L'augmentation de la vitesse de rotation favorise certes la pyrohydrolyse de UO_2F_2 , mais également la production d' UO_2 . Concernant le contrôle du taux résiduel dans la poudre produite, il est prématuré de donner des conclusions, tant ce point est sensible aux lois de vitesses utilisées.

Pour le cas des fours FBFC, il paraît possible de limiter sans dommages les débits d'alimentation en hydrogène et surtout en vapeur d'eau. La vitesse de rotation ne semble pas être un paramètre intéressant à faire varier. Enfin l'optimisation des releveurs en terme de forme et de nombre semble tout à fait prometteuse.

conclusion

Ce travail porte sur l'étude et la modélisation des fours tournants de défluoration et réduction du difluorure d'uranyle. Il a été mené en étroite collaboration avec COGEMA Pierrelatte et FBFC Romans. La démarche adoptée consiste à étudier séparément chacun des aspects dynamique, cinétique et thermique, puis à les coupler dans un modèle global représentant le fonctionnement des fours industriels.

Le premier chapitre de ce mémoire traite de l'étude dynamique des fours, et en particulier du mouvement de la charge solide. Une méthode a été mise au point pour déterminer la répartition moyenne de la poudre dans une section droite de four. Elle permet de calculer la fraction moyenne de poudre η_G se trouvant dans la zone gazeuse, la fraction moyenne de poudre η_R relevée par l'ensemble des relevateurs et la fraction moyenne de poudre η_F restant dans le fond du four, pour un taux de remplissage et une vitesse de rotation donnés. Cette méthode est basée sur des considérations géométriques et sur la mesure de deux grandeurs caractéristiques des poudres et des relevateurs étudiés, à savoir la loi de déchargement et la vitesse de chute de la poudre.

Deux couples de corrélations ont été établis expérimentalement, permettant de calculer d'une part le temps de séjour moyen et d'autre part la dispersion axiale dans les fours COGEMA et FBFC. Le profil de chargement de ces fours, peut être calculé à l'aide de trois modèles de la littérature Kramers(1952) -complété par Afacan(1990)-, Das Gupta (1991) et Ronco (1960).

L'étude de la cinétique des réactions dont les fours tournants sont le siège est présentée dans le deuxième chapitre. Le schéma réactionnel et la loi cinétique de la transformation d' UO_2F_2 en U_3O_8 ou en UO_2 ont été établis expérimentalement dans les conditions de fonctionnement des fours industriels en termes de température et de composition gazeuse. Les résultats obtenus sont comparables à ceux présentés par Favre (1977) pour des conditions opératoires

différentes. Cette étude a de plus permis de mettre en évidence un effet accélérateur de l'hydrogène sur la pyrohydrolyse d' UO_2F_2 , dans les conditions de température et de composition gazeuse correspondant à celles des fours industriels.

Sur la base des résultats expérimentaux, un modèle cinétique a été mis en place, utilisant la loi des temps caractéristiques additifs de Sohn (1978), qui permet de calculer l'avancement des réactions en fonction de la répartition transversale de la poudre.

Le troisième chapitre traite de l'étude thermique des fours tournants de défluoration et réduction du difluorure d'uranyle.

Un modèle thermique a été établi, basé sur les trois bilans thermiques dans des sections droites successives de four. Les conductivités thermiques des poudres et les émissivités des parois et des poudres sont déterminées expérimentalement. Les valeurs obtenues sont cohérentes avec les données de la littérature.

Les coefficients d'échange thermique sont déterminés à l'aide des corrélations de la littérature. Une campagne de mesure du coefficient d'échange solide / paroi a été entreprise. La méthode utilisée, due à Wes (1976), semble prometteuse mais elle exige une grande maîtrise de la métrologie. En fonction des premiers résultats du modèle, et notamment de la sensibilité de ce paramètre, une étude complémentaire est à envisager.

Le modèle global de four, présenté au quatrième chapitre, est basé sur l'ensemble des mesures exposées dans les chapitres précédents, et sur les modèles dynamiques, cinétiques et thermiques développés parallèlement à ces mesures. Au vu des premiers résultats, des ajustements ont dû être effectués, en particulier sur les constantes de vitesse des réactions et le coefficient d'échange solide / paroi. Le modèle cinétique a également dû être modifié pour rendre compte en première approximation du brassage du lit de poudre. Suite à ces améliorations, le modèle a pu être partiellement validé sur la base de mesures effectuées sur les fours industriels. Enfin une étude de sensibilité a permis de lister les paramètres dont l'influence est la plus importante. Le modèle dans son état actuel permet de donner de premières réponses aux préoccupations des exploitants, qu'il faudra préciser avant d'envisager une application aux fours industriels. L'optimisation du fonctionnement des fours COGEMA, en terme de corrosion et de défluoration, semble nécessiter un ajustement couplé des positions d'injection de l'hydrogène et de la vitesse de rotation, afin d'éviter toute production parasite d' UO_2 . L'augmentation de la capacité de production des fours FBFC peut être envisagée, moyennant quelques ajustements, sur la vitesse de rotation et les températures de chauffe, ainsi que sur la géométrie et le nombre des releveurs.

Ce modèle de fours tournants de défluoration et réduction du difluorure d'uranyle devra être perfectionné et enrichi. En particulier l'étude de la cinétique des réactions devra être complétée. Dans un premier temps, il pourra être intéressant d'interpréter à nouveau ces expériences déjà réalisées à l'aide d'un modèle prenant en compte les transferts dans les thermobalances, tel que celui actuellement mis au point par Arnaud Génin dans le cadre de sa thèse au LSG2M. Dans une seconde phase, il faudra envisager de reprendre une étude expérimentale détaillée, en tenant bien évidemment compte des difficultés rencontrées lors de cette première étude.

Les mesures de coefficients d'échange thermique solide / paroi et solide / gaz devraient être reprises, en apportant un soin tout particulier à la métrologie.

Enfin, avec les éléments rassemblés lors de l'étude dynamique des fours tournants, il semble possible de mettre en place un modèle dynamique complet, permettant non seulement de déterminer la répartition moyenne de la poudre dans une tranche de four tournant muni de releveurs, mais aussi de calculer le profil de chargement et par conséquent le temps de séjour dans de tels fours.

L'exploitation du modèle global de four permettra alors d'étudier l'influence de paramètres tels que les profils de chauffe des fours, ou les débits respectifs et les positions d'injection des gaz réactifs. Le modèle pourra alors être utilisé comme une aide à la conduite du procédé, ou encore à l'optimisation du fonctionnement des fours dans différentes conditions.

L'originalité de ce travail était d'étudier parallèlement deux fours tout de même assez différents.

La seconde nouveauté de cette étude est la prise en compte, en une première approche, de l'influence des équipements internes sur le fonctionnement d'un four tournant dans ses différents aspects (dynamique, cinétique et thermique).

ANNEXES

Annexe A : propriétés

Cette partie présente la synthèse des propriétés thermodynamiques et des propriétés de transport des espèces rencontrées dans les fours tournants de défluoration et réduction du difluorure d'uranyle.

Davantage de détails sont donnés dans la note technique "Base de données sur les propriétés" (1999)

Dans toutes les expressions qui suivent, la température T est en Kelvin.

1- propriétés des solides	227
2- propriétés des gaz	228
3- propriétés des parois	229
4- propriétés des mélanges	229

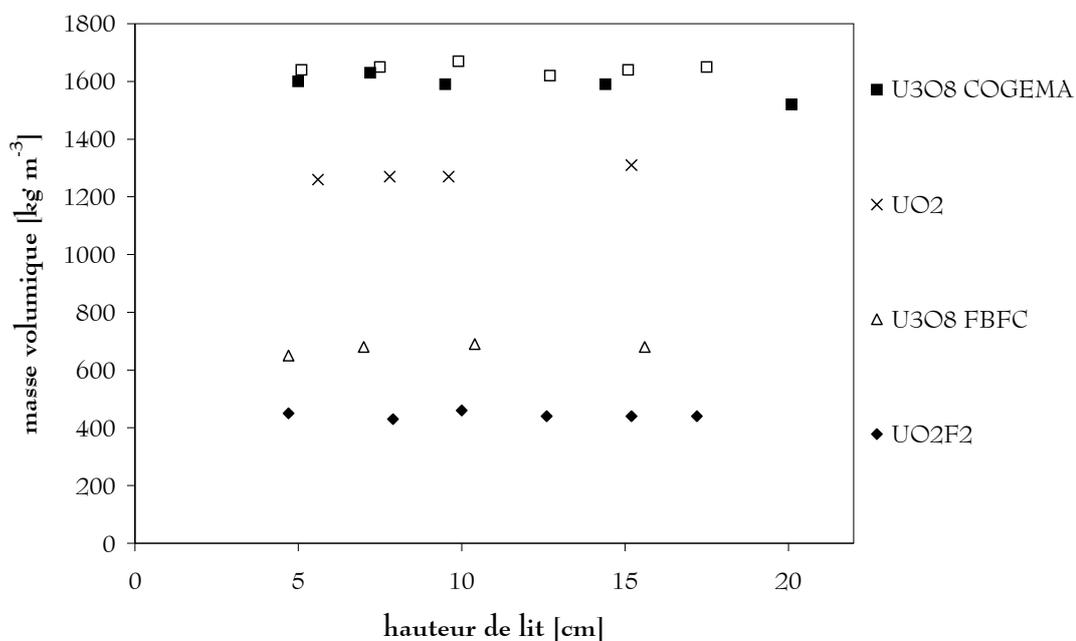
1- propriétés des solides

	UO ₂ F ₂	UO ₃	U ₃ O ₈	UO ₂
masse molaire [kg mol ⁻¹]	0,30803	0,28603	0,84208	0,27003
masse volumique d'un lit [kg m ⁻³]	443		1 618 ou 675	1 278
masse volumique théorique [kg m ⁻³]	6 370	7 200	8 350	10 950
enthalpie standard [J mol ⁻¹]	1 649 000	1 224 100	3 572 700	1 084 400
entropie standard [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	135,53	98,29	282,38	77,26

capacité calorifique [J mol⁻¹ K⁻¹]

UO ₂ F ₂	$3,846 \cdot 10^{+1} + 3,638 \cdot 10^{-1} T - 6,003 \cdot 10^{-4} T^2 + 4,585 \cdot 10^{-7} T^3 - 1,309 \cdot 10^{-10} T^4$
UO ₃	$4,412 \cdot 10^{+1} + 1,988 \cdot 10^{-1} T - 2,900 \cdot 10^{-4} T^2 + 1,980 \cdot 10^{-7} T^3 - 4,955 \cdot 10^{-11} T^4$
U ₃ O ₈	$1,380 \cdot 10^{+2} + 5,433 \cdot 10^{-1} T - 7,290 \cdot 10^{-4} T^2 + 4,560 \cdot 10^{-7} T^3 - 1,060 \cdot 10^{-10} T^4$
UO ₂	$8,952 + 3,027 \cdot 10^{-1} T - 4,937 \cdot 10^{-4} T^2 + 3,728 \cdot 10^{-7} T^3 - 1,053 \cdot 10^{-10} T^4$

masse volumique d'un lit de poudre



(mesures expérimentales réalisées au Laboratoire Principal de COGEMA Pierrelatte)

Les carrés creux correspondent à des mesures dans une éprouvette de plus grand diamètre.

2- propriétés des gaz

	H ₂	H ₂ O	HF	N ₂	O ₂
masse molaire [kg mol ⁻¹]	0,002016	0,018053	0,02001	0,028014	0,031999
enthalpie standard [J mol ⁻¹]	0	242 020	270 730	0	0
entropie standard [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	130,54	188,66	173,56	191,44	204,96
température d'ébullition [K]	20,4	373,15	292,69	77,35	90,19
volume à l'ébullition [m ³ kg ⁻¹]	1,64	1,6955	0,625	0,2169	0,254

masse volumique à la pression atmosphérique [kg m⁻³]

H ₂	$2,061 \cdot 10^{-1} - 6,580 \cdot 10^{-4} T + 1,001 \cdot 10^{-6} T^2 - 7,311 \cdot 10^{-10} T^3 + 2,053 \cdot 10^{-13} T^4$
H ₂ O	$1,858 - 6,006 \cdot 10^{-3} T + 9,309 \cdot 10^{-6} T^2 - 6,955 \cdot 10^{-9} T^3 + 2,011 \cdot 10^{-12} T^4$
HF	$2,061 - 6,586 \cdot 10^{-3} T + 9,917 \cdot 10^{-6} T^2 - 7,080 \cdot 10^{-9} T^3 + 1,929 \cdot 10^{-12} T^4$
N ₂	$2,915 - 9,470 \cdot 10^{-3} T + 1,458 \cdot 10^{-5} T^2 - 1,067 \cdot 10^{-8} T^3 + 2,984 \cdot 10^{-12} T^4$
O ₂	$3,317 - 1,074 \cdot 10^{-2} T + 1,649 \cdot 10^{-5} T^2 - 1,203 \cdot 10^{-8} T^3 + 3,344 \cdot 10^{-12} T^4$

capacité calorifique [J mol⁻¹ K⁻¹]

H ₂	$2,893 \cdot 10^{+1} - 1,368 \cdot 10^{-3} T + 5,125 \cdot 10^{-6} T^2 - 2,634 \cdot 10^{-9} T^3 + 6,450 \cdot 10^{-13} T^4$
H ₂ O	$2,886 \cdot 10^{+1} + 2,462 \cdot 10^{-2} T - 3,388 \cdot 10^{-5} T^2 + 3,143 \cdot 10^{-8} T^3 - 1,002 \cdot 10^{-11} T^4$
HF	$3,092 \cdot 10^{+1} - 1,353 \cdot 10^{-2} T + 2,878 \cdot 10^{-5} T^2 - 2,173 \cdot 10^{-8} T^3 + 6,137 \cdot 10^{-12} T^4$
N ₂	$2,769 \cdot 10^{+1} + 2,577 \cdot 10^{-3} T + 6,056 \cdot 10^{-6} T^2 - 6,754 \cdot 10^{-9} T^3 + 2,374 \cdot 10^{-12} T^4$
O ₂	$1,565 \cdot 10^{+1} + 6,476 \cdot 10^{-2} T - 9,537 \cdot 10^{-5} T^2 + 6,800 \cdot 10^{-8} T^3 - 1,850 \cdot 10^{-11} T^4$

conductivité thermique [W m⁻¹ K⁻¹]

H ₂	$1,463 \cdot 10^{-2} + 6,088 \cdot 10^{-4} T - 1,095 \cdot 10^{-7} T^2 - 2,306 \cdot 10^{-10} T^3 + 1,625 \cdot 10^{-13} T^4$
H ₂ O	$- 3,446 \cdot 10^{-2} + 2,874 \cdot 10^{-4} T - 5,405 \cdot 10^{-7} T^2 + 5,908 \cdot 10^{-10} T^3 - 2,057 \cdot 10^{-13} T^4$
HF	$2,134 \cdot 10^{-2} - 4,287 \cdot 10^{-5} T + 2,106 \cdot 10^{-7} T^2 - 1,589 \cdot 10^{-10} T^3 + 4,812 \cdot 10^{-14} T^4$
N ₂	$- 5,189 \cdot 10^{-3} + 1,403 \cdot 10^{-4} T - 1,583 \cdot 10^{-7} T^2 + 1,304 \cdot 10^{-10} T^3 - 4,017 \cdot 10^{-14} T^4$
O ₂	$- 6,726 \cdot 10^{-4} + 1,061 \cdot 10^{-4} T - 6,777 \cdot 10^{-8} T^2 + 6,326 \cdot 10^{-11} T^3 - 2,491 \cdot 10^{-14} T^4$

viscosité [Pa s]

H ₂	$2,2192 \cdot 10^{-7} T^{0,6479}$
H ₂ O	$1,7365 \cdot 10^{-8} T^{1,1087}$
N ₂	$3,9263 \cdot 10^{-7} T^{0,6715}$
O ₂	$4,2599 \cdot 10^{-7} T^{0,6837}$

3- propriétés des parois

conductivité thermique [$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$]

Inconel 600	$9,9684 + 0,0160 T$
Inconel 625	$5,3817 + 0,0152 T$
Hasteloy S	$11,174 + 0,0172 T$

4- propriétés des mélanges

↳ conductivité thermique d'un mélange de gaz

Il est préconisé (Perry (1971), Bird (1960), Techniques de l'Ingénieur) d'utiliser la relation de Wassiljewa pour un mélange de n gaz :

$$\lambda_{\text{mél}} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i \cdot \lambda_i}{\sum_{j \neq i} y_i \cdot A_{ij}} \quad \text{avec en première approximation, } A_{ij} \approx \phi_{ij}$$

Bromley propose :

$$A_{ij} = \frac{1}{4} \cdot \left(1 + \left[\frac{\mu_i}{\mu_j} \cdot \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{3/4} \cdot \left(\frac{T + S_i}{T + S_j} \right)^{1/2} \right]^2 \right) \cdot \left(\frac{T + S_{ij}}{T + S_i} \right)$$

$$\text{où } S_i = \frac{3}{2} \cdot T_i^{\text{ébullition}}$$

$$\text{et } S_{ij} = \text{constante} \cdot (S_i \cdot S_j)^{1/2},$$

la constante vaut 1 si i et j sont peu polaires,
et 0,735 si i ou j est très polaires

Brokaw propose une expression simple (sous la forme d'une combinaison de la moyenne arithmétique pondérée des conductivités avec la moyenne arithmétique pondérée des résistances) réservée aux mélanges ne contenant pas de gaz polaires :

$$\lambda_{\text{mél}} = \frac{1}{2} \cdot \left(\sum_{i=1}^n y_i \cdot \lambda_i + \sum_{i=1}^n \frac{y_i}{\lambda_i} \right).$$

↳ viscosité d'un mélange de gaz

Il est préconisé (Perry(1971), Techniques de l'Ingénieur) d'utiliser, dans le cadre de la théorie cinétique des gaz, la relation suivante pour un mélange de n gaz :

$$\mu_{\text{mél}} = \sum_{i=1}^n \frac{y_i \cdot \mu_i}{y_i + \sum_{j \neq i} y_j \cdot \phi_{ij}} \quad \text{où } y_i \text{ est la fraction molaire du constituant } i$$

Wilke propose une relation (applicable lorsque $M_i < M_j$ et $\mu_i < \mu_j$) :

$$\phi_{ij} = \frac{\left(1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{1/4} \right)^2}{\sqrt{8} \cdot \left(1 + \frac{M_i}{M_j} \right)^{1/2}} \quad \text{où } \phi_{ji} = \frac{M_i}{M_j} \cdot \frac{\mu_j}{\mu_i} \cdot \phi_{ij}$$

Brokaw a retouché l'approche de Wilke, et propose :

$$\phi_{ij} = S_{ij} \cdot A_{ij} \cdot \left(\frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{1/2} \quad \text{où } S_{ij} \text{ tient compte de la polarité des gaz}$$

et A_{ij} des rapports de masses molaires entre les gaz

↳ autres grandeurs

Les propriétés de mélange (de poudres ou de gaz) des autres grandeurs sont prises égales à la moyenne des propriétés des espèces pures, pondérée par rapport au titre molaire de chaque espèce.

documents de référence**Aerospace and Metals Handbook**

Barin I., Thermodynamical Properties of Inorganic Substances, Ed. Springer-Verlag, 1973

Bird R.B., Transport Phenomena, Ed. John Wiley & Sons, 1960

Cordfunke E., The chemistry of uranium ; Including its applications in nuclear technology, Ed. Elsevier Publishing Company, 1969

Eggers D.F., Physical chemistry, Ed. John Wiley and Sons, 1964

Encyclopédie des Gaz Air Liquide, Ed. Elsevier

Grenthe I., Chemical Thermodynamics of Uranium, Ed. North-Holland, 1992

Heat Exchanger Design Handbook (**HEDH**), vol. 5, Ed. Hemisphere Publishing Corporation, 1983

Hilsenrath J., Thermodynamic and Transport Properties of Air, Argon, Carbon Dioxide, Carbon Monoxide, Hydrogen, Nitrogen, Oxygen, and Steam, Ed. Pergamon Press, 1960

Ho C.Y., Properties of inorganic and organic fluids, Ed. Hemisphere Publishing Corporation, 1988

Stull D.R., **Janaf** Thermochemical Tables, 2nd edition, Ed. National Standard Reference

Katz J.J., Rabinovitch, The Chemistry of Uranium, Ed. Dover Publications, 1951

Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4th edition, Ed. John Wiley & Sons, 1996

Knacke O., Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Ed. Springer-Verlag, 1991

Lide D.R., **CRC Handbook** of Chemistry and Physics, 78th edition, Ed. CRC Press, 1997

Mc Adams W.H., Heat transmission, Ed. McGraw-Hill, p. 85, 1954

Missenard A., Conductivité thermique des solides, liquides, gaz et de leurs mélanges, Ed. Eyrolles, 1965

<http://www.omega.com/techref/temper-1.html>

Pascal P., Nouveau Traité de Chimie Minérale, Ed. Masson et Cie, 1961

Perry R.H., **Perry's** Chemical Engineers' Handbook, 7th edition, Ed. McGraw-Hill, 1997
Data System, 1971

Techniques de l'Ingénieur, K420, K425, K427

base de données informatisée **Thermodata**

Touloukian Y.S., Thermodynamic and Transport Properties of Gases, Liquids and Solid, Ed. McGrawHill, 1959

UK Steam Tables in SI Units 1970, Ed. Edward Arnold, 1970

Vargaftik N.B., Handbook of Physical Properties of Liquids and Gases, Ed. Begell House, 1996

Yaws C.L., Physical properties, a guide to the physical, thermodynamic and transport property data of industrial important chemical compounds, Ed. McGraw-Hill Publishing Company, 1977

Annexe B : détails du code de calcul

Cette annexe complète les informations données au premier paragraphe du chapitre 4, sur la description du modèle global de four.

températures

Le profil de température de la paroi est supposé avoir la forme suivante :

- dans chaque zone de chauffe, la température de la paroi est prise partout égale à la température mesurée par le thermocouple en milieu de zone,
- avant la première zone de chauffe et après la dernière, la température de la paroi est égale à 300 °C (ordre de grandeur mesuré sur un four COGEMA en fonctionnement),
- entre chacune de ces zones, la température est la moyenne des températures de part et d'autre.

La température de la poudre en entrée du four est de 400 °C. Les mesures effectuées dans un four COGEMA environ 1,5 mètres en amont étaient de l'ordre de 180 °C, mais ce paramètre n'a d'influence, dans le modèle, que sur la température du solide entre l'entrée et le début de la première zone de chauffe.

La température des gaz injectés est prise égale à la température mesurée par les thermocouples dans la canne centrale du four à leur position d'injection. Entre deux thermocouples, le profil de température est supposé linéaire.

répartition moyenne de la poudre

Pour calculer l'angle de remplissage Γ connaissant la fraction η_F de poudre se trouvant dans le fond du four, il faut inverser numériquement la relation (IV- 25), ce qui donne l'expression (IV- 26).

$$\eta_F = \frac{\Gamma - \sin \Gamma}{2\pi} \quad (\text{IV- 25})$$

$$\Gamma = 3,31699641 \cdot \left(\eta_F^{1,70042024} + 1 \right) \quad (\text{IV- 26})$$

convergence du calcul

Pour les tests de convergence sur les profils de température ou de flux molaire, le critère est le suivant (par exemple pour les températures) :

$$\frac{\sqrt{\sum_J \Delta T^2}}{J} \leq \text{précision en T}$$

Il est en outre vérifié en fin de calcul que le bilan matière global par atome est satisfait, ainsi que le bilan thermique global.

correction des avancements des réactions

Les avancements de chaque réaction étant calculés sans tenir compte de la quantité de réactif effectivement présente dans la tranche considérée, il peut être nécessaire de les corriger. Le tableau ci-dessous récapitule ces corrections.

réactif manquant	correction des avancements	
UO ₂ F ₂	$X_1(k) = X_1(k-1) + \frac{\phi_{\text{UO}_2\text{F}_2}(k-1)}{\phi^\circ}$	
UO ₃	$X_2(k) = X_2(k-1) + X_1(k) - X_1(k-1) + \frac{\phi_{\text{UO}_3}(k-1)}{\phi^\circ}$	
U ₃ O ₈	$X_3(k) = X_3(k-1) + X_2(k) - X_2(k-1) + \frac{\phi_{\text{UO}_8/3}(k-1)}{\phi^\circ}$	
H ₂	pas suffisamment d'H ₂ pour consommer tout l'O ₂	$X_3(k) = X_3(k-1)$ $X_0(k) = 3 \cdot \frac{\phi_{\text{H}_2}^{\text{a lim}}(k) - \phi_{\text{H}_2}(k)}{\phi^\circ}$
	pas suffisamment d'H ₂ pour consommer tout U ₃ O ₈ après avoir consommé l'O ₂	$X_3(k) = X_3(k-1) - \frac{3}{2} \cdot \frac{\phi_{\text{H}_2}(k) - \phi_{\text{H}_2}^{\text{a lim}}(k)}{\phi^\circ} - \frac{X_0(k)}{2}$ $X_0(k) = X_2(k) - X_2(k-1) - 6 \cdot \frac{\phi_{\text{O}_2}(k)}{\phi^\circ}$

où ϕ° est le flux molaire d'UO₂F₂ en entrée du four.

fichiers de données

Les valeurs mesurées expérimentalement sont données en **gras**, celles issues de la littérature en *italique* et celles choisies arbitrairement par absence de données sont soulignées.

paramètres dynamiques

	UO ₂ F ₂	oxydes	
penne loi déchargement	-0,00012	-0,00035	°-1
angle de détachement	-10	-10	°
angle de début de déchargement	-3	77	°
angle de fin de déchargement	135	135	°
angle d'avalanche	45		°
vitesse de chute	0,978	0,997	m s ⁻¹

paramètres cinétiques

	$\text{UO}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{UO}_3$	$\text{UO}_3 \rightarrow \text{UO}_{8/3}$	$\text{UO}_{8/3} \rightarrow \text{UO}_2$	
énergie d'activation	70	110	115	kJ mol^{-1}
ordre formel	0,9	1,2	1,6	-
facteur d'accélération	2,15	2,45	0	-
constante	47,247	2989	23162	s^{-1}

paramètres thermiques

paroi mobile / poudre	100	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$
paroi immobile / poudre	100	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$
paroi / gaz	4	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$
équipements internes / poudre	100	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$
équipements internes / gaz	4	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$
poudre en mouvement / gaz	10	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$
poudre immobile / gaz	10	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$
nuage de poudre / gaz	10	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$

propriétés

masses molaires			
UF_6	0,35202		kg mol^{-1}
UO_2F_2	0,30803		kg mol^{-1}
UO_3	0,28603		kg mol^{-1}
$\text{UO}_{8/3}$	0,28069		kg mol^{-1}
UO_2	0,27003		kg mol^{-1}
H_2	0,00202		kg mol^{-1}
H_2O	0,01802		kg mol^{-1}
HF	0,02001		kg mol^{-1}
N_2	0,02801		kg mol^{-1}
O_2	0,032		kg mol^{-1}

températures d'ébullition			
H ₂	20,4		K
H ₂ O	373,15		K
HF	292,69		K
N ₂	77,35		K
O ₂	90,19		K
potentiels de Lennar-Jones (sigma et epsilon ₀ /k) *			
H ₂	2,827		Å
H ₂ O	2,641		Å
HF	3,148		Å
N ₂	3,798		Å
O ₂	3,467		Å
H ₂	59,7		K
H ₂ O	809,1		K
HF	330		K
N ₂	71,4		K
O ₂	106,7		K
masses volumiques			
H ₂	2,06E-01		kg m ⁻³
	-6,58E-04	× T	
	1,00E-06	× T ²	
	-7,31E-10	× T ³	
	2,05E-13	× T ⁴	
H ₂ O	1,86E+00		kg m ⁻³
	-6,01E-03	× T	
	9,31E-06	× T ²	
	-6,96E-09	× T ³	
	2,01E-12	× T ⁴	

* voir Chapitre 2, page 137

HF	<i>2,06E+00</i>		kg m ⁻³
	<i>-6,59E-03</i>	× T	
	<i>9,92E-06</i>	× T ²	
	<i>-7,08E-09</i>	× T ³	
	<i>1,93E-12</i>	× T ⁴	
N ₂	<i>2,92E+00</i>		kg m ⁻³
	<i>-9,47E-03</i>	× T	
	<i>1,46E-05</i>	× T ²	
	<i>-1,07E-08</i>	× T ³	
	<i>2,98E-12</i>	× T ⁴	
O ₂	<i>3,32E+00</i>		kg m ⁻³
	<i>-1,07E-02</i>	× T	
	<i>1,65E-05</i>	× T ²	
	<i>-1,20E-08</i>	× T ³	
	<i>3,34E-12</i>	× T ⁴	
enthalpies standard			
UO ₂ F ₂	<i>-1649100</i>		J mol ⁻¹
UO ₃	<i>-1224100</i>		J mol ⁻¹
UO _{8/3}	<i>-1190900</i>		J mol ⁻¹
UO ₂	<i>-1084400</i>		J mol ⁻¹
H ₂	<i>0</i>		J mol ⁻¹
H ₂ O	<i>-242020</i>		J mol ⁻¹
HF	<i>-270730</i>		J mol ⁻¹
N ₂	<i>0</i>		J mol ⁻¹
O ₂	<i>0</i>		J mol ⁻¹
entropies standard			
UO ₂ F ₂	<i>135,53</i>		J mol ⁻¹ K ⁻¹
UO ₃	<i>98,29</i>		J mol ⁻¹ K ⁻¹
UO _{8/3}	<i>94,13</i>		J mol ⁻¹ K ⁻¹
UO ₂	<i>77,26</i>		J mol ⁻¹ K ⁻¹

H ₂	130,54		J mol ⁻¹ K ⁻¹
H ₂ O	188,66		J mol ⁻¹ K ⁻¹
HF	173,56		J mol ⁻¹ K ⁻¹
N ₂	191,44		J mol ⁻¹ K ⁻¹
O ₂	204,96		J mol ⁻¹ K ⁻¹
capacités calorifiques			
UO ₂ F ₂	3,85E+01		J mol ⁻¹ K ⁻¹
	3,64E-01	× T	
	-6,00E-04	× T ²	
	4,59E-07	× T ³	
	-1,31E-10	× T ⁴	
UO ₃	4,41E+01		J mol ⁻¹ K ⁻¹
	1,99E-01	× T	
	-2,90E-04	× T ²	
	1,98E-07	× T ³	
	-4,96E-11	× T ⁴	
UO _{8/3}	4,60E+01		J mol ⁻¹ K ⁻¹
	1,81E-01	× T	
	-2,43E-04	× T ²	
	1,52E-07	× T ³	
	-3,53E-11	× T ⁴	
UO ₂	8,05E+00		J mol ⁻¹ K ⁻¹
	3,03E-01	× T	
	-4,94E-04	× T ²	
	3,73E-07	× T ³	
	-1,05E-10	× T ⁴	

H ₂	2,89E+01		J mol ⁻¹ K ⁻¹
	-1,37E-03	× T	
	5,13E-06	× T ²	
	-2,63E-09	× T ³	
	6,45E-13	× T ⁴	
H ₂ O	2,89E+01		J mol ⁻¹ K ⁻¹
	2,46E-02	× T	
	-3,39E-05	× T ²	
	3,14E-08	× T ³	
	-1,00E-11	× T ⁴	
HF	3,09E+01		J mol ⁻¹ K ⁻¹
	-1,35E-02	× T	
	2,88E-05	× T ²	
	-2,17E-08	× T ³	
	6,14E-12	× T ⁴	
N ₂	2,77E+01		J mol ⁻¹ K ⁻¹
	2,58E-03	× T	
	6,06E-06	× T ²	
	-6,75E-09	× T ³	
	2,37E-12	× T ⁴	
O ₂	1,57E+01		J mol ⁻¹ K ⁻¹
	6,48E-02	× T	
	-9,54E-05	× T ²	
	6,80E-08	× T ³	
	-1,85E-11	× T ⁴	

conductivités thermiques			
H ₂	1,46E-02		w m ⁻¹ K ⁻¹
	6,09E-04	× T	
	-1,10E-07	× T ²	
	-2,31E-10	× T ³	
	1,63E-13	× T ⁴	
H ₂ O	-3,45E-02		w m ⁻¹ K ⁻¹
	2,87E-04	× T	
	-5,41E-07	× T ²	
	5,91E-10	× T ³	
	-2,06E-13	× T ⁴	
HF	2,13E-02		w m ⁻¹ K ⁻¹
	-4,29E-05	× T	
	2,11E-07	× T ²	
	-1,59E-10	× T ³	
	4,81E-14	× T ⁴	
N ₂	-5,19E-03		w m ⁻¹ K ⁻¹
	1,40E-04	× T	
	-1,58E-07	× T ²	
	1,30E-10	× T ³	
	-4,02E-14	× T ⁴	
O ₂	-6,73E-04		w m ⁻¹ K ⁻¹
	1,06E-04	× T	
	-6,78E-08	× T ²	
	6,33E-11	× T ³	
	-2,49E-14	× T ⁴	

émissivités			
H ₂	<u>0,3</u>		-
H ₂ O	0,3		-
HF	<u>0,3</u>		-
N ₂	<u>0,3</u>		-
O ₂	<u>0,3</u>		-
Inconel 600	0,43		-
Inconel 625	0,22		-
Hasteloy S	0,65		-
viscosités			
H ₂	2,22E-07	$\times T^{0,6470}$	Pa s
H ₂ O	1,74E-08	$\times T^{1,1087}$	Pa s
HF	4,00E-07	$\times T^{0,7}$	Pa s
N ₂	3,03E-07	$\times T^{0,6715}$	Pa s
O ₂	4,26E-07	$\times T^{0,6837}$	Pa s

caractéristiques des poudres

masses volumiques théorique		
UO ₂ F ₂	6370	kg m ⁻³
UO ₃	7200	kg m ⁻³
UO _{8/3}	8350	kg m ⁻³
UO ₂	10950	kg m ⁻³
masses volumiques réelle		
UO ₂ F ₂	443	kg m ⁻³
UO ₃	<u>500</u>	kg m ⁻³
UO _{8/3} COGEMA	1618	kg m ⁻³
UO _{8/3} FBFC	675	kg m ⁻³
UO ₂	1278	kg m ⁻³

diamètres des particules		
UO ₂ F ₂	<u>10</u>	mm
UO ₃	<u>10</u>	mm
UO _{8/3} COGEMA	<u>10</u>	mm
UO _{8/3} FBFC	<u>10</u>	mm
UO ₂	<u>10</u>	mm
diamètres des pores		
UO ₂ F ₂	70	nm
UO ₃	<u>20</u>	nm
UO _{8/3} COGEMA	<u>5</u>	nm
UO _{8/3} FBFC	<u>5</u>	nm
UO ₂	<u>1</u>	nm
angles de talus		
UO ₂ F ₂	44	°
UO ₃	<u>38</u>	°
UO _{8/3} COGEMA	36	°
UO _{8/3} FBFC	40	°
UO ₂	34	°
émissivités		
UO ₂ F ₂	0,5	-
UO ₃	<u>0,5</u>	-
UO _{8/3} COGEMA	0,55	-
UO _{8/3} FBFC	0,55	-
UO ₂	0,53	-

COGEMA : paramètres de conduite

débits d'alimentation		
UF ₆	900	kgUF ₆ h ⁻¹
H ₂ O hydro.	93	kg h ⁻¹
N ₂ annulaire	9,5	Nm ³ h ⁻¹
H ₂ O pyro.	120	kg h ⁻¹
H ₂	19	Nm ³ h ⁻¹
N ₂ joints	7,7	Nm ³ h ⁻¹
vitesse de rotation		
	2	tr/min
température du solide en entrée		
	400	°C
températures de chauffe		
zone 1	750	°C
zone 2	900	°C
zone 3	900	°C
zone 4	780	°C
températures interne		
zone 1	600	°C
zone 2	700	°C
zone 3	650	°C
zone 4	500	°C
pression interne du four		
	105000	Pa
température extérieure		
	300	°C

COGEMA : géométrie

virole		
longueur	10,238	m
diamètre	750	mm
pente	2,5	%
métal	3	zones
Hasteloy S	3,068	m
Inconel 625	6,468	m
Hasteloy S		
releveurs		
nombre	6	
forme	2	
dimension de la projection orthogonale à la paroi	60	mm
dimension de la projection parallèle à la paroi	60	mm
zones de chauffe		
nombre	4	
début		
zone 1	0,97	m
zone 2	2,415	m
zone 3	3,965	m
zone 4	5,515	m
fin		
zone 1	2,125	m
zone 2	3,675	m
zone 3	5,225	m
zone 4	6,67	m

thermocouples internes		
zone 1	1,53	m
zone 2	2,9	m
zone 3	4,62	m
zone 4	6,17	m
injection des gaz		
flux étendu H ₂	oui	
nombre d'injections	8	
positions	3,8	m
	4,05	m
	4,37	m
	4,85	m
	5,15	m
	5,45	m
	5,7	m
	5,95	m
flux étendu H ₂ O pyro.	non	
position	10,238	m
flux étendu N ₂	non	
position	10,238	m
surfaces d'échanges thermiques		
surface linéique de la crinoline	0,63	m ² m ⁻¹
rayon des anneaux	0,3	m
largeur des anneaux	0,05	m

FBFC : paramètres de conduite

débits d'alimentation		
UF ₆	80	kgUF ₆ h ⁻¹
H ₂ O hydro.	12	kg h ⁻¹
N ₂ annulaire	3	Nm ³ h ⁻¹
H ₂ O pyro.	18	kg h ⁻¹
H ₂	12	Nm ³ h ⁻¹
N ₂ joints	1,5	Nm ³ h ⁻¹
vitesse de rotation		
	5	tr/min
température du solide en entrée		
	300	°C
températures de chauffe		
zone 1	700	°C
zone 2	730	°C
zone 3	740	°C
zone 4	710	°C
zone 5	650	°C
zone 6	630	°C
températures interne		
zone 1	675	°C
zone 2	700	°C
zone 3	760	°C
zone 4	730	°C
zone 5	640	°C
zone 6	550	°C
pression interne du four		
	109000	Pa
température extérieure		
	400	°C

FBFC : géométrie

virole		
longueur	5,34	m
diamètre	350	mm
pente	2,5	%
métal	1	zone
inconel600		
releveurs		
nombre	4	
forme	1	
dimension de la projection orthogonale à la paroi	35	mm
zones de chauffe		
nombre	6	
début		
zone 1	0,515	m
zone 2	1,095	m
zone 3	1,725	m
zone 4	2,355	m
zone 5	2,985	m
zone 6	3,615	m
fin		
zone 1	1,085	m
zone 2	1,715	m
zone 3	2,345	m
zone 4	2,975	m
zone 5	3,605	m
zone 6	4,185	m

thermocouples internes		
zone 1	0,80	m
zone 2	1,42	m
zone 3	2,04	m
zone 4	2,66	m
zone 5	3,30	m
zone 6	3,90	m
injection des gaz		
flux étendu H ₂	non	
position	5,34	m
flux étendu H ₂ O pyro.	non	
position	5,34	m
flux étendu N ₂	non	
position	5,34	m
surfaces d'échanges thermiques		
surface linéique de la crinoline	0,719	m ² m ⁻¹
rayon des anneaux	0,136	m
largeur des anneaux	0,04	m

Annexe C : calculs géométriques

I. LOI DE DÉCHARGEMENT

Quatre domaines présentent des géométries différentes [Figure I- 48]. Ils sont limités par cinq positions particulières [Figure I- 49].

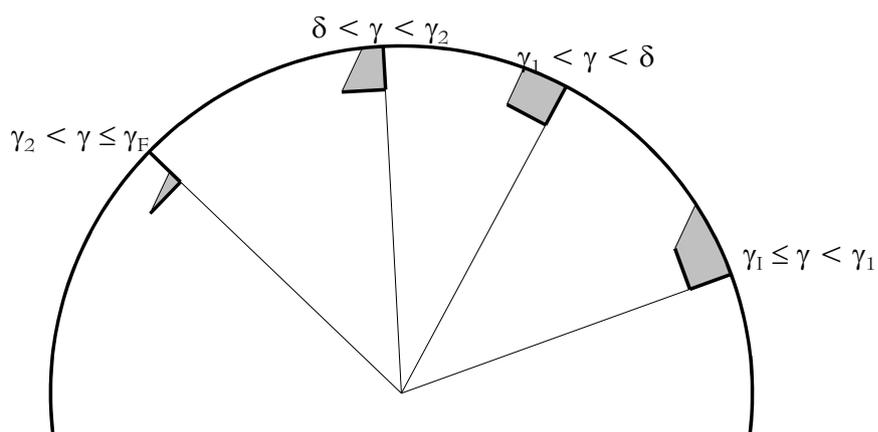


Figure I- 48 : Quatre domaines pour le calcul de la fraction de poudre ξ .

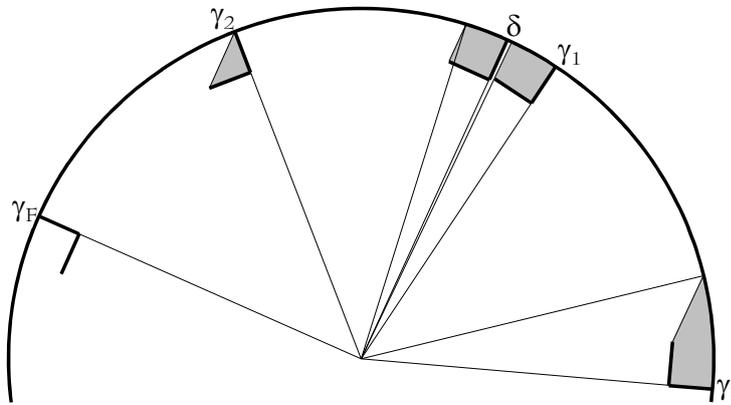


Figure I- 49 : Limites des quatre domaines.

étude de chaque configuration

$\gamma_1 \leq \gamma < \gamma_1$

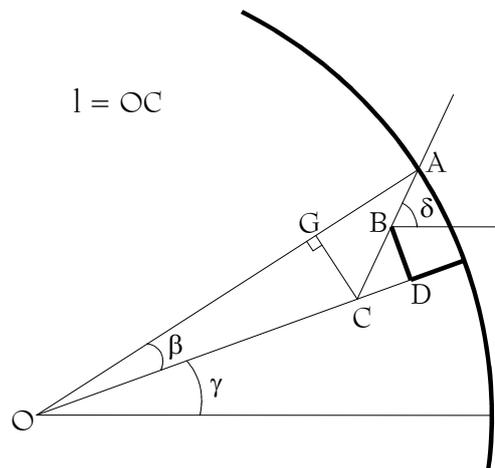


Figure I- 50 : Géométrie dans le cas $\gamma_1 \leq \gamma < \gamma_1$.

Le calcul est identique si $\gamma \leq 0$ ou $\gamma \geq 0$.

↳ calcul de β

Dans le triangle BCD : $\hat{BCD} = \delta - \gamma$ et $\tan(\delta - \gamma) = \tan \hat{BCD} = \frac{BD}{CD} = \frac{h_p}{CD}$, d'où $CD = \frac{h_p}{\tan(\delta - \gamma)}$.

D'autre part, $OC = R - h_o - CD = R - h_o - \frac{h_p}{\tan(\delta - \gamma)}$.

$$\text{Dans le triangle } OAC : \begin{cases} R^2 = OC^2 + AC^2 - 2 \cdot OC \cdot AC \cdot \cos(\pi - (\delta - \gamma)) & \text{(I)} \\ AC^2 = R^2 + OC^2 - 2 \cdot R \cdot OC \cdot \cos \beta & \text{(II)} \end{cases}$$

D'après (I), $R^2 = OC^2 + AC^2 + 2 \cdot OC \cdot AC \cdot \cos(\delta - \gamma)$,

$$\text{soit } AC^2 + 2 \cdot AC \cdot [l \cdot \cos(\delta - \gamma)] + [l^2 - R^2] = 0,$$

$$\text{donc } AC = -[l \cdot \cos(\delta - \gamma)] \pm \sqrt{[l \cdot \cos(\delta - \gamma)]^2 - [l^2 - R^2]} = -l \cdot \cos(\delta - \gamma) \pm \sqrt{R^2 - l^2 \cdot \sin^2(\delta - \gamma)}.$$

D'après (II), $\beta = \cos^{-1}\left(\frac{AC^2 - R^2 - l^2}{-2 \cdot R \cdot l}\right)$,

$$\text{soit } \beta = \cos^{-1}\left(\frac{l^2 \cdot \cos^2(\delta - \gamma) \pm 2 \cdot l \cdot \cos(\delta - \gamma) \cdot \sqrt{R^2 - l^2 \cdot \sin^2(\delta - \gamma)} + R^2 - l^2 \cdot \sin^2(\delta - \gamma) - R^2 - l^2}{-2 \cdot R \cdot l}\right),$$

$$\text{soit } \beta = \cos^{-1}\left(\frac{-2 \cdot l \cdot [l \cdot \sin^2(\delta - \gamma) \pm \cos(\delta - \gamma) \cdot \sqrt{R^2 - l^2 \cdot \sin^2(\delta - \gamma)}]}{-2 \cdot R \cdot l}\right),$$

$$\text{donc } \beta = \cos^{-1}\left(\frac{l \cdot \sin^2(\delta - \gamma) + \cos(\delta - \gamma) \cdot \sqrt{R^2 - l^2 \cdot \sin^2(\delta - \gamma)}}{R}\right) \text{ avec } l = R - h_o - \frac{h_p}{\tan(\delta - \gamma)}.$$

↳ calcul de ξ

ξ est l'aire de la portion de cercle d'angle β , moins l'aire des triangles OAC et CBD,

$$\text{soit } \xi = \frac{\beta}{2} \cdot R^2 - OAC - CBD = \frac{\beta}{2} \cdot R^2 - \frac{OA \cdot CG}{2} - \frac{CD \cdot BD}{2},$$

or $OA = R$ et $BD = h_p$,

$$\text{et } CG = OC \cdot \sin \beta = l \cdot \sin \beta = \left(R - h_o - \frac{h_p}{\tan(\delta - \gamma)}\right) \cdot \sin \beta \text{ et } CD = \frac{h_p}{\tan(\delta - \gamma)},$$

$$\text{donc } \xi = \frac{\beta}{2} \cdot R^2 - R \cdot \left(R - h_o - \frac{h_p}{\tan(\delta - \gamma)}\right) \cdot \frac{\sin \beta}{2} - \frac{h_p^2}{2 \cdot \tan(\delta - \gamma)}.$$

$$\underline{\underline{\gamma = \gamma_1}}$$

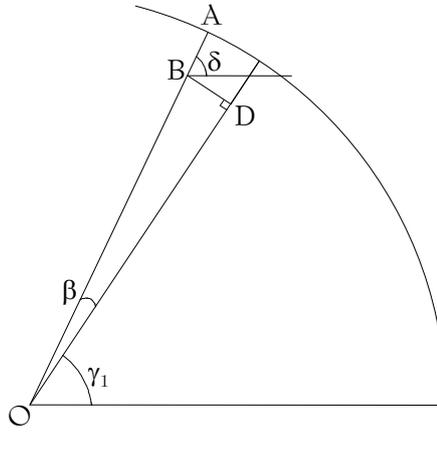


Figure I- 51 : Géométrie dans le cas $\gamma = \gamma_1$.

↳ calcul de γ_1

γ_1 est tel que $\gamma_1 + \beta = \delta$,

$$\text{soit } \gamma_1 = \delta - \tan^{-1}\left(\frac{h_p}{R - h_o}\right).$$

↳ calcul de β

$$\tan \beta = \frac{BD}{OD} = \frac{h_p}{R - h_p},$$

$$\text{d'où } \beta = \tan^{-1}\left(\frac{h_p}{R - h_o}\right).$$

↳ calcul de ξ

ξ est l'aire de la portion de cercle d'angle β , moins celle du triangle ODB, rectangle en D,

$$\text{soit } \xi = \frac{\beta}{2} \cdot R^2 - \text{ODB} = \frac{\beta}{2} \cdot R^2 - \frac{OD \cdot BD}{2},$$

$$\text{d'où } \xi = \frac{\beta}{2} \cdot R^2 - \frac{(R - h_o) \cdot h_p}{2}.$$

$$\underline{\underline{\gamma_1 < \gamma < \delta}}$$

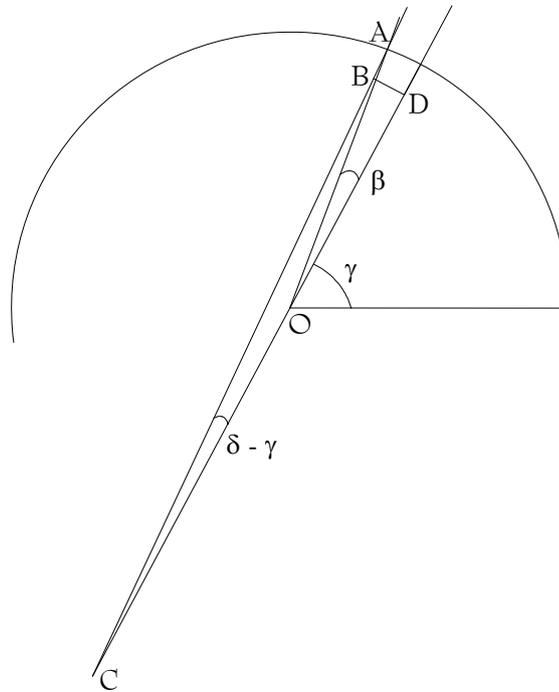


Figure I- 52 : Géométrie dans le cas $\gamma_1 < \gamma < \delta$.

↳ calcul de β

Comme précédemment, $\tan(\delta - \gamma) = \frac{BD}{CD} = \frac{h_p}{CD}$, d'où $CD = \frac{h_p}{\tan(\delta - \gamma)}$,

$$\text{et } OC = -\left(R - h_o - \frac{h_p}{\tan(\delta - \gamma)}\right).$$

De même, dans le triangle OAC :
$$\begin{cases} R^2 = OC^2 + AC^2 - 2 \cdot OC \cdot AC \cdot \cos(\delta - \gamma) & \text{(I')} \\ AC^2 = R^2 + OC^2 - 2 \cdot R \cdot OC \cdot \cos(\pi - \beta) & \text{(II')} \end{cases}$$

D'après (I'), $AC = OC \cdot \cos(\delta - \gamma) \pm \sqrt{R^2 - OC^2 \cdot \sin^2(\delta - \gamma)}$.

D'après (II'), $\beta = \cos^{-1}\left(\frac{AC^2 - R^2 - OC^2}{2 \cdot R \cdot OC}\right)$,

donc $\beta = \cos^{-1}\left(\frac{1 \cdot \sin^2(\delta - \gamma) + \cos(\delta - \gamma) \cdot \sqrt{R^2 - l^2 \cdot \sin^2(\delta - \gamma)}}{R}\right)$ avec $l = R - h_o - \frac{h_p}{\tan(\delta - \gamma)}$.

↳ calcul de ξ

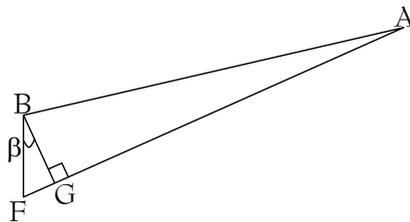


Figure I- 53 : Détail de la géométrie dans le cas $\gamma_1 < \gamma < \delta$.

ξ est l'aire de la portion de cercle d'angle β , moins l'aire des triangles ODF et ABF,

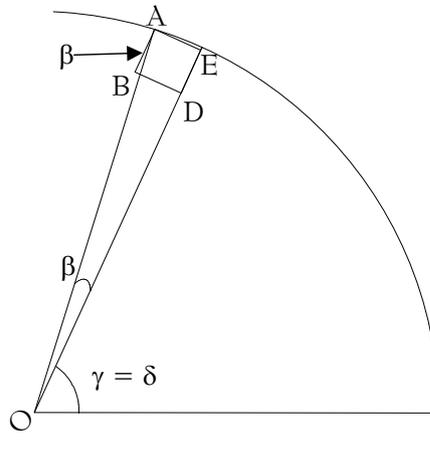
$$\text{soit } \xi = \frac{\beta}{2} \cdot R^2 - \text{ODF} - \text{ABF} = \frac{\beta}{2} \cdot R^2 - \frac{\text{OD} \cdot \text{DF}}{2} - \frac{\text{BG} \cdot \text{AF}}{2},$$

$$\text{or } \text{OD} = R - h_o, \text{DF} = \text{OD} \cdot \tan \beta, \text{BG} = \text{BF} \cdot \cos \beta, \text{AF} = R - \text{OF},$$

$$\text{avec } \text{BF} = h_p - \text{DF} \text{ et } \text{OF} = \frac{\text{OD}}{\cos \beta},$$

$$\text{donc } \text{ODF} = (R - h_o)^2 \cdot \frac{\tan \beta}{2} \text{ et } \text{ABF} = \left[(R - h_o) \cdot \tan \beta + h_p \right] \cdot \frac{\cos \beta}{2} \cdot \left(R + \frac{R - h_o}{\cos \beta} \right),$$

$$\text{d'où } \xi = \frac{\beta}{2} \cdot R^2 - (R - h_o)^2 \cdot \frac{\tan \beta}{2} + \left(R + \frac{R - h_o}{\cos \beta} \right) \cdot (h_p + (R - h_o) \cdot \tan \beta) \cdot \frac{\cos \beta}{2}$$

$\gamma = \delta$ Figure I- 54 : Géométrie dans le cas $\gamma = \delta$.↳ calcul de β

$$AE = BD = h_p = R \cdot \sin \beta$$

$$\text{d'où } \beta = \sin^{-1} \left(\frac{h_p}{R} \right)$$

↳ calcul de ξ

ξ est l'aire de la portion de cercle d'angle β ,

moins celle du triangle ODF, plus celle du triangle ABF,

$$\text{soit } \xi = \frac{\beta}{2} \cdot R^2 - \text{ODF} + \text{ABF} = \frac{\beta}{2} \cdot R^2 - \frac{\text{OD} \cdot \text{DF}}{2} + \frac{\text{AB} \cdot \text{BF}}{2},$$

$$\text{avec } \text{OD} = R - h_o, \text{DF} = \text{OD} \cdot \tan \beta, \text{BF} = h_p - \text{DF} \text{ et } \text{AB} = \frac{\text{BF}}{\tan \beta},$$

$$\text{d'où } \xi = \frac{\beta}{2} \cdot R^2 - \frac{(R - h_o)^2 \cdot \tan \beta}{2} + \frac{(h_p - (R - h_o) \cdot \tan \beta)^2}{2 \cdot \tan \beta}$$

$$\underline{\underline{\delta < \gamma < \gamma_2}}$$

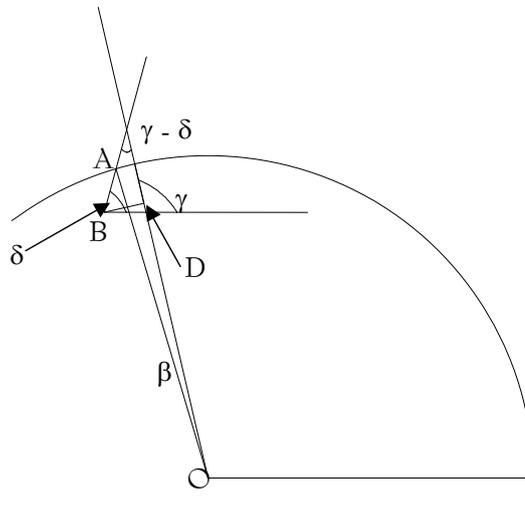


Figure I- 55 : Géométrie dans le cas $\delta < \gamma < \gamma_2$.

Le calcul est identique si $\gamma \leq \frac{\pi}{2}$ ou $\gamma \geq \frac{\pi}{2}$.

↳ calcul de β

Comme précédemment, $\tan(\gamma - \delta) = \frac{BD}{CD} = \frac{h_p}{CD}$, d'où $CD = \frac{h_p}{\tan(\gamma - \delta)}$,

$$\text{et } OC = R - h_o - \frac{h_p}{\tan(\delta - \gamma)}.$$

De même, dans le triangle OAC : $\begin{cases} R^2 = OC^2 + AC^2 - 2 \cdot OC \cdot AC \cdot \cos(\gamma - \delta) & (I'') \\ AC^2 = R^2 + OC^2 - 2 \cdot R \cdot OC \cdot \cos \beta & (II'') \end{cases}$.

D'après (I''), $R^2 = OC^2 + AC^2 + 2 \cdot OC \cdot AC \cdot \cos(\delta - \gamma)$, ce qui revient au cas $\gamma_1 \leq \gamma < \gamma_1$.

$$\text{Donc } \beta = \cos^{-1} \left(\frac{l \cdot \sin^2(\delta - \gamma) + \cos(\delta - \gamma) \cdot \sqrt{R^2 - l^2 \cdot \sin^2(\delta - \gamma)}}{R} \right) \text{ avec } l = R - h_o - \frac{h_p}{\tan(\delta - \gamma)}.$$

↳ calcul de ξ

ξ est l'aire de la portion de cercle d'angle β ,
moins l'aire du triangle ODF , plus celle du triangle ABF ,
c'est-à-dire la même configuration que pour $\gamma_1 \leq \gamma < \gamma_1$.

$$\text{d'où } \xi = \frac{\beta}{2} \cdot R^2 - (R - h_o)^2 \cdot \frac{\tan \beta}{2} + \left(R - \frac{R - h_o}{\cos \beta} \right) \cdot (h_p - (R - h_o) \cdot \tan \beta) \cdot \frac{\cos \beta}{2}.$$

$$\underline{\underline{\gamma = \gamma_2}}$$

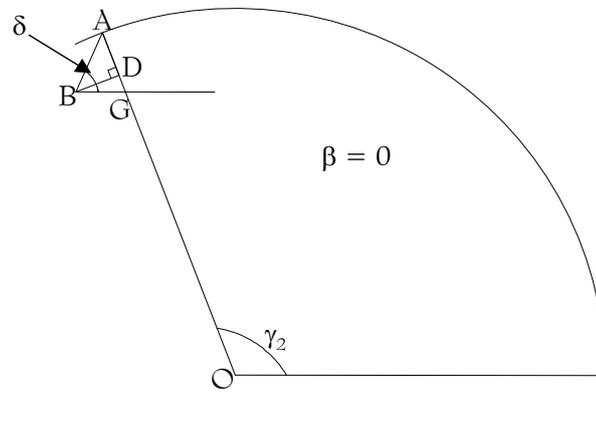


Figure I- 56 : Géométrie dans le cas $\gamma = \gamma_2$.

↳ calcul de γ_2

Dans le triangle DBG, droit en D, $\widehat{GBD} = \gamma_2 - \frac{\pi}{2}$,

de plus, dans le triangle ABD droit en D, $\widehat{ABD} = \tan^{-1} \left[\delta - \left(\gamma_2 - \frac{\pi}{2} \right) \right] = \frac{h_o}{h_p}$,

$$\text{soit } \gamma_2 = \delta + \tan^{-1} \left(\frac{h_p}{h_o} \right).$$

↳ calcul de ξ

ξ est la l'aire du triangle ABD, rectangle en D,

$$\text{d'où } \xi = \text{ABD} = \frac{AD \cdot DB}{2} = \frac{h_o \cdot h_p}{2}.$$

$$\underline{\underline{\gamma_2^* < \gamma \leq \gamma_F}}$$

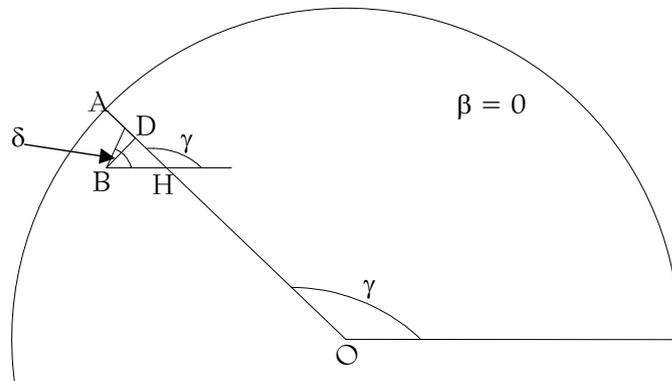


Figure I- 57 : Géométrie dans le cas $\gamma_2 < \gamma \leq \gamma_F$.

↳ calcul de ξ

ξ est l'aire du triangle BCD,

$$\text{soit } \xi = \frac{BD \cdot DC}{2},$$

$$\text{or } BD = h_p \text{ et } DC = BD \cdot \tan \widehat{CBD},$$

$$\text{avec } \widehat{CBD} = \delta - \widehat{DBH} = \delta - \gamma + \frac{\pi}{2}$$

$$\text{d'où } \xi = \frac{h_p^2}{2 \cdot \tan(\delta - \gamma)}.$$

$$\underline{\underline{\gamma = \gamma_F}}$$

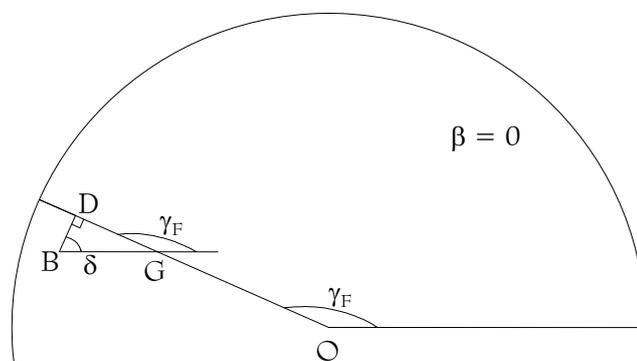


Figure I- 58 : Géométrie dans le cas $\gamma = \gamma_F$.

↳ calcul de γ_F

Dans le triangle BDG, droit en D, $\widehat{BGD} = \pi - \frac{\pi}{2} - \delta = \pi - \gamma_F$,

$$\text{soit } \gamma_F = \delta + \frac{\pi}{2}.$$

↳ calcul de ξ

$$\xi = 0$$

conclusion

L'évolution de ξ en fonction de γ est détaillée au premier chapitre, page 62.

La Figure I- 59 représente les variations de β en fonction de γ .

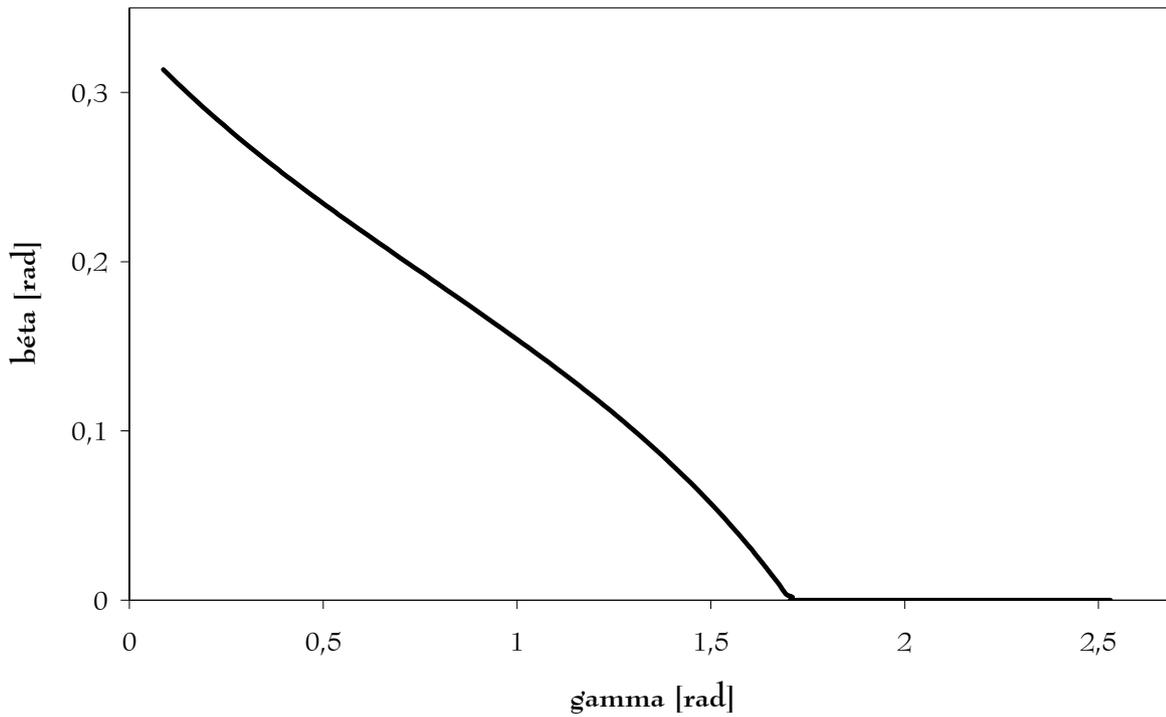


Figure I- 59 : Angle de contact entre la poudre dans un releveur et la paroi en fonction de la position angulaire du releveur.

Finalement, comme $h' = y_A - y_F$, la hauteur de chute dans une section droite de four partiellement rempli de poudre vaut :

$$h' = (R - h_o) \cdot \sin \gamma + h_p \cdot \cos \gamma + R \cdot \cos \left(\frac{\Gamma}{2} + \theta \right) - \tan \theta \cdot \left[(R - h_o - h_p \cdot \tan \gamma) \cdot \cos \gamma - R \cdot \sin \left(\frac{\Gamma}{2} + \theta \right) \right]$$

Les résultats sont identiques quel que soit γ entre γ_I et γ_F .

3/ conclusion

Sur la Figure I- 62 sont matérialisées les enveloppes d'essaims de poudre chutant de releveurs à diverses positions. Dans une section droite de four, du fait de la vitesse de rotation des fours, la chute n'est donc pas exactement verticale. Cependant, la déviation verticale étant faible elle sera négligée.

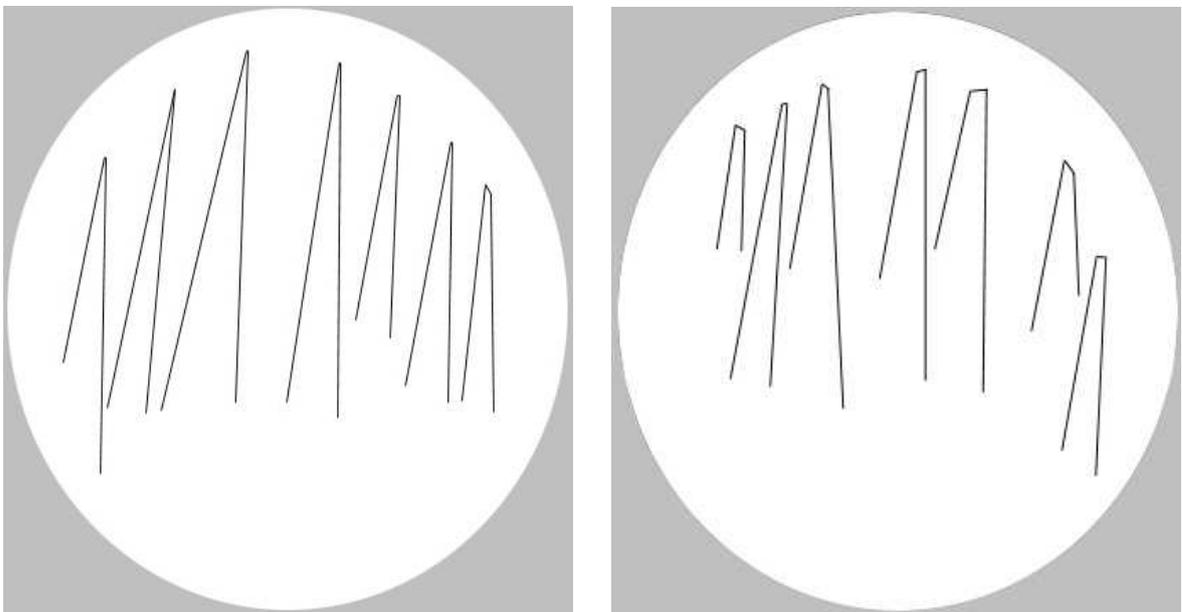


Figure I- 62 : Enveloppes d'essaims de poudre chutant des releveurs.
(four COGEMA à gauche ; four FBFC à droite)

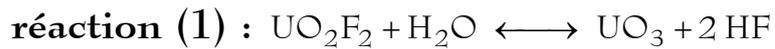
La hauteur de chute h_{chute} est calculée à partir de la hauteur de chute h' de la poudre dans une section droite de four, selon la relation (I- 23). La distance av dont une particule avance dans

la direction axiale au cours de sa chute est liée à l'inclinaison α du four, et est calculée à l'aide de la relation (I- 24).

$$h_{\text{chute}} = \frac{h'}{\cos \alpha} \quad (\text{I- 23})$$

$$av = h' \cdot \tan \alpha \quad (\text{I- 24})$$

III. MODÈLE CINÉTIQUE



D'après la stoechiométrie de la réaction, le bilan matière s'écrit selon la relation (II- 27).

$$-\frac{d\phi_{\text{UO}_2\text{F}_2}}{dt} = \phi_{\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{II- 27})$$

zone 1 : dans le fond du four

Sur la Figure II- 19 sont représentées les grandeurs caractéristiques dans cette géométrie. Le lit est caractérisé par l'angle de remplissage Γ et la longueur ΔL . La position de l'interface entre l' UO_2F_2 n'ayant pas encore réagi, et l' UO_3 est repérée par l'angle Γ' . L'avancement de la réaction (1) dans la zone 1 est noté X_{11} .

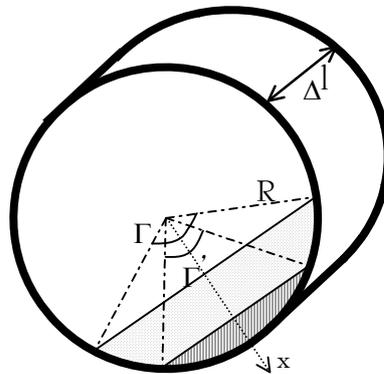


Figure II- 19 : Grandeurs géométriques caractéristiques dans la zone 1.

↳ régime de transfert externe

En régime de transfert externe, la réaction est supposée se produire instantanément à la surface du lit. Le bilan matière s'explique selon la relation (II- 28).

$$\begin{aligned}
-\frac{\rho_{\text{UO}_2\text{F}_2}}{M_{\text{UO}_2\text{F}_2}} \cdot \frac{dV_{\text{UO}_2\text{F}_2}}{dt} &= -\frac{\rho_{\text{UO}_2\text{F}_2}}{M_{\text{UO}_2\text{F}_2}} \cdot \frac{R^2}{2} \cdot \Delta L \cdot (\Gamma - \sin \Gamma) \cdot \frac{dX_{11}}{dt} \\
&= S \cdot k_G \cdot Ct \cdot \frac{y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{gaz}} - y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{eq}}}{1 + y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{eq}}} = 2 R \cdot \sin \frac{\Gamma}{2} \cdot \Delta L \cdot k_G \cdot Ct \cdot \frac{y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{gaz}} - y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{eq}}}{1 + y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{eq}}}
\end{aligned} \tag{II- 28}$$

Après intégration, ce bilan permet de déterminer le temps de réaction en fonction de l'avancement en régime de transfert externe, selon (II- 29), ce qui permet d'obtenir par différentiation l'inverse de la vitesse de réaction (II- 30).

$$t = t_{\text{ext } 11} \cdot X_{11} \tag{II- 29}$$

$$\text{où } t_{\text{ext } 11} = \frac{\rho_{\text{UO}_2\text{F}_2}}{M_{\text{UO}_2\text{F}_2}} \cdot \frac{R}{4 k_G \cdot Ct} \cdot \frac{\Gamma - \sin \Gamma}{\sin \frac{\Gamma}{2}} \cdot \frac{1 + y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{eq}}}{y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{gaz}} - y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{eq}}}$$

$$\left. \frac{dt}{dX_{11}} \right|_{\text{ext}} = t_{\text{ext } 11} \tag{II- 30}$$

↳ régime de diffusion interne

En régime de diffusion interne, la réaction est supposée se produire instantanément au niveau du front d'abscisse x . Ainsi les flux molaires d' HF et d' H_2O sont reliés par $\phi_{\text{HF}} = -2 \phi_{\text{H}_2\text{O}}$, et la loi de Fick permet d'écrire la relation (II- 31).

$$\phi_{\text{H}_2\text{O}} = -\frac{D \cdot Ct}{1 + y_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{dy_{\text{H}_2\text{O}}}{dx} \tag{II- 31}$$

La surface du front vaut $S(x) = 2 \cdot R \cdot \sin \frac{\Gamma'}{2} \cdot \Delta L$ à l'abscisse $x = R \cdot \cos \frac{\Gamma'}{2}$. Les volumes du lit

et de l' UO_2F_2 n'ayant pas encore réagi sont respectivement $V_{\text{lit}} = R^2 \cdot \frac{\Gamma - \sin \Gamma}{2} \cdot \Delta L$ et

$V_{\text{UO}_2\text{F}_2} = R^2 \cdot \frac{\Gamma' - \sin \Gamma'}{2} \cdot \Delta L$. L'avancement de la réaction (1) dans cette zone est par

conséquent donné par $X_{11} = 1 - \frac{\Gamma' - \sin \Gamma'}{\Gamma - \sin \Gamma}$, et chacun des membres du bilan matière (II- 27)

s'explique selon les relations (II- 32) et (II- 33).

$$-\frac{d\phi_{\text{UO}_2\text{F}_2}}{dt} = -\frac{\rho_{\text{UO}_2\text{F}_2}}{M_{\text{UO}_2\text{F}_2}} \cdot \frac{dV_{\text{UO}_2\text{F}_2}}{dt} = -\frac{\rho_{\text{UO}_2\text{F}_2}}{M_{\text{UO}_2\text{F}_2}} \cdot \frac{R^2}{2} \cdot \Delta L \cdot (1 - \cos \Gamma') \cdot \frac{d\Gamma'}{dt} \quad (\text{II- 32})$$

$$\phi_{\text{H}_2\text{O}} = -S(x) \cdot \frac{D \cdot C_t}{1 + y_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{dy_{\text{H}_2\text{O}}}{dx} = 4 \Delta L \cdot \frac{D \cdot C_t}{1 + y_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{dy_{\text{H}_2\text{O}}}{d\Gamma'} \quad (\text{II- 33})$$

À l'état quasi-stationnaire, le flux molaire de vapeur d'eau est conservé, et la relation (II- 33) peut être intégrée pour obtenir (II- 34).

$$\phi_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{4 \cdot D \cdot C_t \cdot \Delta L}{\Gamma - \Gamma'} \cdot \ln \frac{1 + y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{gaz}}}{1 + y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{eq}}} \quad (\text{II- 34})$$

La combinaison des relations (II- 32) et (II- 34) s'écrit alors selon l'expression (II- 35), qui peut être intégrée à son tour pour obtenir le temps de réaction en fonction de l'avancement en régime de diffusion interne, selon (II- 36). Pour pouvoir exprimer cette relation en terme d'avancement X_{11} et non plus en terme d'angle Γ' , il faut déterminer l'expression numérique donnant $\cos \Gamma' + \Gamma' \cdot \sin \Gamma' - 1 - \frac{\Gamma'^2}{2}$ en fonction de Γ et X_{11} [Figure II- 20], et ainsi déterminer la relation (II- 37). Après différentiation, l'inverse de la vitesse de réaction est donné par la relation (II- 38).

$$\frac{8 \cdot D \cdot C_t}{R^2} \cdot \frac{M_{\text{UO}_2\text{F}_2}}{\rho_{\text{UO}_2\text{F}_2}} \cdot \ln \frac{1 + y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{gaz}}}{1 + y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{eq}}} = -(\Gamma - \Gamma') \cdot (1 - \cos \Gamma') \cdot \frac{d\Gamma'}{dt} \quad (\text{II- 35})$$

$$t = t_{\text{dif } 11} \cdot \left[1 - \frac{\Gamma \cdot (\Gamma' - \sin \Gamma') + \left(\cos \Gamma' + \Gamma' \cdot \sin \Gamma' - 1 - \frac{\Gamma'^2}{2} \right)}{\frac{\Gamma^2}{2} + \cos \Gamma - 1} \right] \quad (\text{II- 36})$$

$$\text{où } t_{\text{dif } 11} = \frac{\rho_{\text{UO}_2\text{F}_2}}{M_{\text{UO}_2\text{F}_2}} \cdot \frac{R^2}{8 \cdot D \cdot C_t} \cdot \left(\frac{\Gamma^2}{2} + \cos \Gamma - 1 \right) \cdot \left(\ln \frac{1 + y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{gaz}}}{1 + y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{eq}}} \right)^{-1}$$

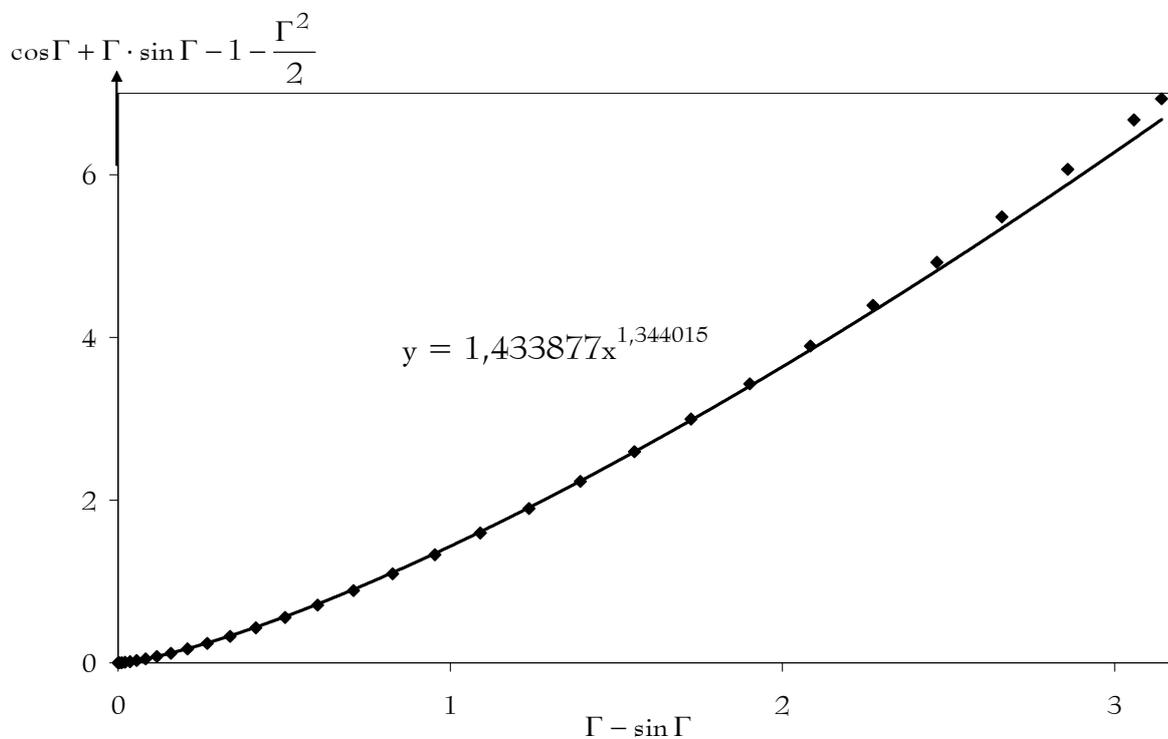


Figure II- 20 : Expression numérique de $\cos \Gamma + \Gamma \cdot \sin \Gamma - 1 - \frac{\Gamma^2}{2}$.

$$t = t_{\text{dif } 11} \cdot \left[1 - \frac{\Gamma \cdot (\Gamma - \sin \Gamma) \cdot (1 - X_{11}) - c \cdot (\Gamma - \sin \Gamma)^b \cdot (1 - X_{11})^b}{\frac{\Gamma^2}{2} + \cos \Gamma - 1} \right] \quad (\text{II- 37})$$

où $c = 1,433877$ et $b = 1,344015$

$$\left. \frac{dt}{dX_{11}} \right|_{\text{dif}} = t_{\text{dif } 11} \cdot \frac{\Gamma \cdot (\Gamma - \sin \Gamma) \cdot (1 - X_{11}) - c \cdot b \cdot (\Gamma - \sin \Gamma)^b \cdot (1 - X_{11})^{b-1}}{\frac{\Gamma^2}{2} + \cos \Gamma - 1} \quad (\text{II- 38})$$

↳ régime chimique

La loi cinétique formelle expérimentale (II- 7) permet directement d'obtenir la relation (II- 39).

$$\left. \frac{dt}{dX_{11}} \right|_{\text{chim}} = t_{\text{chim } 1} \quad (\text{II- 39})$$

$$\text{où } t_{\text{chim } 1} = \frac{1}{k_1 \cdot \exp\left(-\frac{E_{a1}}{R \cdot T}\right) \cdot (1 + a_1 \cdot y_{\text{H}_2}) \cdot \left[y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{gaz } n_1} - \left(\frac{y_{\text{HF}}^{\text{gaz } 2}}{K_y}\right)^{n_1} \right]}$$

↳ vitesse de réaction

La loi des temps caractéristiques additifs sous sa forme différentielle s'écrit selon l'équation (II- 40). Cette relation permet alors d'obtenir la vitesse de réaction (II- 41) pour la réaction (1) dans la zone de poudre au fond du four.

$$\frac{dt}{dX_{11}} = \left. \frac{dt}{dX_{11}} \right|_{\text{ext}} + \left. \frac{dt}{dX_{11}} \right|_{\text{dif}} + \left. \frac{dt}{dX_{11}} \right|_{\text{chim}} \quad (\text{II- 40})$$

$$\frac{dX_{11}}{dt} = \frac{1}{t_{\text{ext } 11} + t_{\text{dif } 11} \cdot f(\Gamma, X_{11}) + t_{\text{chim } 1}} \quad (\text{II- 41})$$

$$\text{où } f(\Gamma, X) = \frac{\Gamma \cdot (\Gamma - \sin \Gamma) \cdot (1 - X) - c \cdot b \cdot (\Gamma - \sin \Gamma)^b \cdot (1 - X)^{b-1}}{\frac{\Gamma^2}{2} + \cos \Gamma - 1}$$

zone 2 : dans les releveurs

Sur la Figure II- 21, sont représentées les grandeurs caractéristiques dans cette géométrie. Les dimensions du releveur sont notées h_c et h_p . Le volume de poudre présent dans le releveur est obtenu à l'aide de la loi de déchargement, et h'_p est la hauteur équivalente d'un parallélépipède contenant ce même volume. L'avancement de la réaction (1) dans la zone 1 est noté X_{12} .

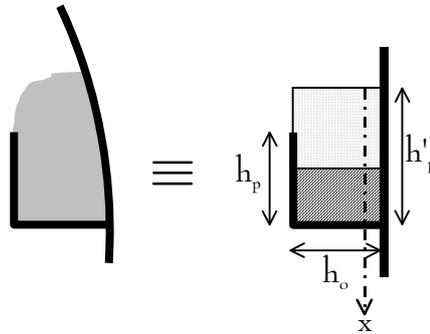


Figure II- 21 : Grandeurs géométriques caractéristiques dans la zone 2.

↳ régime de transfert externe

Le bilan matière s'explique selon (II- 42).

$$\begin{aligned}
 -\frac{\rho_{\text{UO}_2\text{F}_2}}{M_{\text{UO}_2\text{F}_2}} \cdot \frac{dV_{\text{UO}_2\text{F}_2}}{dt} &= -\frac{\rho_{\text{UO}_2\text{F}_2}}{M_{\text{UO}_2\text{F}_2}} \cdot h_o \cdot h'_p \cdot \Delta L \cdot \frac{dX_{12}}{dt} \\
 &= S \cdot k_G \cdot Ct \cdot \frac{y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{gaz}} - y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{eq}}}{1 + y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{eq}}} = h_o \cdot \Delta L \cdot k_G \cdot Ct \cdot \frac{y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{gaz}} - y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{eq}}}{1 + y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{eq}}}
 \end{aligned}
 \tag{II- 42}$$

Après intégration, ce bilan permet de déterminer le temps de réaction en fonction de l'avancement en régime de transfert externe, selon (II- 43). Après différentiation, l'inverse de la vitesse de réaction est donné par la relation (II- 44).

$$t = t_{\text{ext } 12} \cdot X_{12} \tag{II- 43}$$

$$\text{où } t_{\text{ext } 12} = \frac{\rho_{\text{UO}_2\text{F}_2}}{M_{\text{UO}_2\text{F}_2}} \cdot \frac{h'_p}{k_G \cdot Ct} \cdot \frac{1 + y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{eq}}}{y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{gaz}} - y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{eq}}}$$

$$\left. \frac{dt}{dX_{12}} \right|_{\text{ext}} = t_{\text{ext } 12} \tag{II- 44}$$

↳ régime de diffusion interne

L'avancement est défini comme $X_{12} = \frac{x}{h'_p}$ et le volume occupé par UO_2F_2 est

$V_{\text{UO}_2\text{F}_2} = h_o \cdot (h'_p - x) \cdot \Delta L$. Le bilan (II- 27) s'explique donc selon (II- 45).

$$\begin{aligned} -\frac{\rho_{\text{UO}_2\text{F}_2}}{M_{\text{UO}_2\text{F}_2}} \cdot \frac{dV_{\text{UO}_2\text{F}_2}}{dt} &= \frac{\rho_{\text{UO}_2\text{F}_2}}{M_{\text{UO}_2\text{F}_2}} \cdot h_o \cdot \Delta L \cdot \frac{dx}{dt} = \frac{\rho_{\text{UO}_2\text{F}_2}}{M_{\text{UO}_2\text{F}_2}} \cdot h_o \cdot h'_p \cdot \Delta L \cdot \frac{dX_{12}}{dt} \\ &= h_o \cdot \Delta L \cdot \varphi_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{D \cdot C_t}{1 + y_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot h_o \cdot \Delta L \cdot \frac{dy_{\text{H}_2\text{O}}}{dx} \end{aligned} \quad (\text{II- 45})$$

Après intégration, ce bilan permet de déterminer le temps de réaction en fonction de l'avancement en régime de diffusion interne, selon (II- 46), ce qui permet d'obtenir par différentiation l'inverse de la vitesse de réaction (II- 47).

$$t = t_{\text{dif } 12} \cdot X_{12}^2 \quad (\text{II- 46})$$

$$\text{où } t_{\text{dif } 12} = \frac{\rho_{\text{UO}_2\text{F}_2}}{M_{\text{UO}_2\text{F}_2}} \cdot \frac{h'_p{}^2}{2 \cdot D \cdot C_t} \cdot \left(\ln \frac{1 + y_{\text{H}_2\text{O}}^s}{1 + y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{eq}}} \right)^{-1}$$

$$\left. \frac{dt}{dX_{12}} \right|_{\text{dif}} = 2 t_{\text{dif } 12} \cdot X_{12} \quad (\text{II- 47})$$

↳ régime chimique

Comme précédemment, la relation (II- 48) est obtenue directement à partir de la loi cinétique formelle expérimentale.

$$\left. \frac{dt}{dX_{12}} \right|_{\text{chim}} = t_{\text{chim } 1} \quad (\text{II- 48})$$

↳ vitesse de réaction

La loi des temps caractéristiques additifs sous sa forme différentielle permet d'obtenir la vitesse de réaction pour la réaction (1) dans la zone 2 de poudre, selon (II- 49).

$$\frac{dX_{12}}{dt} = \frac{1}{t_{\text{ext } 12} + 2 t_{\text{dif } 12} \cdot X_{12} + t_{\text{chim } 1}} \quad (\text{II- 49})$$

zone 3 : dans le gaz

Dans la phase gazeuse, la réaction est supposée se dérouler en régime chimique, et sa vitesse est donnée par la relation (II- 50).

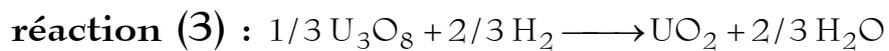
$$\frac{dX_{13}}{dt} = \frac{1}{t_{\text{chim } 1}} \quad (\text{II- 50})$$



La réaction (2) est une simple décomposition thermique qui ne fait intervenir aucun gaz réactif, aussi aucune limitation diffusionnelle ou par transfert externe n'est à prendre en compte et la vitesse de réaction est directement obtenue à partir de la loi cinétique formelle expérimentale, selon (II- 51).

$$\frac{dX_2}{dt} = \frac{1}{t_{\text{chim } 2}} \quad (\text{II- 51})$$

$$\text{où } t_{\text{chim } 2} = \frac{1}{k_2 \cdot \exp\left(-\frac{Ea_2}{\mathcal{R} \cdot T}\right) \cdot (1 + a_2 \cdot y_{\text{H}_2}) \cdot y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{gaz } n_2}}$$



D'après la stœchiométrie de la réaction, le bilan matière s'écrit selon la relation (II- 52). U_3O_8 est ici utilisé sous sa forme monomère $\text{UO}_{8/3}$ pour des raisons de commodité d'écriture des équations.

$$-\frac{2}{3} \cdot \frac{d\phi_{\text{UO}_{8/3}}}{dt} = \phi_{\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{II- 52})$$

À ce coefficient 2/3 près, les relations sont tout à fait similaires à celles concernant la réaction (1), toutefois la réaction (3) étant irréversible, les termes correspondant à l'équilibre thermodynamique sont absents. La vitesse de réaction dans la zone 1 est donnée par (II- 53), dans la zone 2 par (II- 54), et dans la zone 3 par (II- 55).

$$\frac{dX_{31}}{dt} = \frac{1}{t_{\text{ext } 31} + t_{\text{dif } 31} \cdot f(\Gamma, X_{31}) + t_{\text{chim } 3}} \quad (\text{II- 53})$$

$$\text{où } t_{\text{ext } 31} = \frac{\rho_{\text{UO8/3}}}{M_{\text{UO8/3}}} \cdot \frac{R}{4 k_G \cdot Ct} \cdot \frac{\Gamma - \sin \Gamma}{\sin \frac{\Gamma}{2}} \cdot \frac{1}{y_{\text{H2}}^{\text{gaz}}},$$

$$t_{\text{dif } 31} = \frac{\rho_{\text{UO8/3}}}{M_{\text{UO8/3}}} \cdot \frac{R^2}{12 D \cdot C_t} \cdot \left(\frac{\Gamma^2}{2} + \cos \Gamma - 1 \right) \cdot \frac{1}{\ln \left(1 + y_{\text{H2}}^{\text{gaz}} \right)},$$

$$t_{\text{chim } 3} = \frac{1}{k_3 \cdot \exp \left(-\frac{E a_3}{R \cdot T} \right) \cdot (1 + a_3 \cdot y_{\text{H2O}}) \cdot y_{\text{H2}}^{\text{gaz } n_3}}$$

$$\frac{dX_{32}}{dt} = \frac{1}{t_{\text{ext } 32} + 2 t_{\text{dif } 32} \cdot X_{32} + t_{\text{chim } 3}} \quad (\text{II- 54})$$

$$\text{où } t_{\text{ext } 32} = \frac{\rho_{\text{UO8/3}}}{M_{\text{UO8/3}}} \cdot \frac{2 h'_p}{3 k_G \cdot Ct} \cdot \frac{1}{y_{\text{H2}}^{\text{gaz}}},$$

$$\text{et } t_{\text{dif } 32} = \frac{\rho_{\text{UO8/3}}}{M_{\text{UO8/3}}} \cdot \frac{h'_p{}^2}{3 \cdot D \cdot C_t} \cdot \frac{1}{\ln \left(1 + y_{\text{H2}}^{\text{gaz}} \right)}$$

$$\frac{dX_{33}}{dt} = \frac{1}{t_{\text{chim } 3}} \quad (\text{II- 55})$$

nomenclature

a	facteur d'accélération de la vitesse de réaction	-
a_s	aire spécifique	$m^2 kg^{-1}$
A	section du lit	m^2
C_p	capacité calorifique molaire	$J mol^{-1} K^{-1}$
C_t	concentration molaire totale en gaz	$mol m^{-3}$
d_p	diamètre de particule	μm
dX/dt	vitesse de réaction	s^{-1}
D	coefficient de diffusion effectif	$m^2 s^{-1}$
\mathcal{D}	diffusivité moléculaire	$m^2 s^{-1}$
Diff	diffusivité	$m^2 s^{-1}$
D_K	diffusivité de Knudsen	$m^2 s^{-1}$
e	hauteur du lit	m
Ea	énergie d'activation	$J mol^{-1}$
F	facteur de forme (rayonnement thermique)	-
g	accélération de la pesanteur	$m s^{-2}$
h	coefficient de transfert thermique	$W m^{-2} K^{-1}$
h_o	dimension d'un releveur dans la direction orthogonale à la paroi	m
h_p	dimension d'un releveur dans la direction parallèle à la paroi	
H	chargement total d'un four	kg
J	nombre de cellules agitées en cascade	-

k	constante de vitesse de réaction	s ⁻¹
k _G	conductance de transfert externe	m s ⁻¹
K _p	constante d'équilibre d'une réaction (définie en pressions)	-
K _y	constante d'équilibre d'une réaction (définie en titres)	-
L	longueur du four	m
m	masse	kg
M	masse molaire	kg mol ⁻¹
n	ordre formel (loi cinétique)	-
N	nombre de releveurs	-
p	porosité	-
P	pression	bar
Q	débit massique	kg s ⁻¹
Q _v	débit volumique	m ³ s ⁻¹
r	vitesse de réaction spécifique	mol s ⁻¹
R	rayon du four	m
\mathcal{R}	constante des gaz parfaits	J mol ⁻¹ K ⁻¹
S	surface	m ²
t	temps	s
T	température (en K, sauf indication contraire explicite)	K
u	vitesse axiale de la phase solide	m s ⁻¹
v	vitesse axiale de la phase gazeuse	m s ⁻¹
V	volume	m ³
x	titre molaire d'un solide (ponctuellement, désigne aussi une coordonnée, en m)	-
X	avancement d'une réaction	-
y	titre molaire d'un gaz	-
z	position axiale dans le four	m
Z	taux de remplissage	-

lettres grecques

α	inclinaison du four	rad
β	angle de contact entre la poudre dans un releveur et la paroi	rad
δ	angle d'avalanche	rad
$\Delta_r G$	enthalpie libre de réaction	J mol ⁻¹
$\Delta_r G^\circ$	enthalpie libre standard de réaction	J mol ⁻¹
$\Delta_r H$	enthalpie de réaction	J mol ⁻¹
ε	émissivité	-
ϕ	flux molaire	mol s ⁻¹
γ	position angulaire	rad
γ_D	angle de détachement	rad
γ_I et γ_F	angles de début (I) et de fin (F) de déchargement	rad
γ_1 et γ_2	positions particulières des releveurs [cf. pages 255 et 259]	rad
Γ	angle de remplissage	rad
η	fraction de volume de poudre (par rapport au volume de la maquette ou du four)	-
φ	densité de flux molaire	mol m ⁻² s ⁻¹
λ	conductivité thermique	W m ⁻¹ K ⁻¹
Λ	angle de remplissage	rad
μ	viscosité	Pa s
ρ	masse volumique	kg m ⁻³
σ	constante de Stefan-Boltzmann = 5,67 10 ⁻⁸ W m ⁻² K ⁻⁴	W m ⁻² K ⁻⁴
θ	angle de talus	rad
τ	temps de séjour moyen	s
τ_p	tortuosité	-
ω	vitesse de rotation	rps*
ξ	taux de remplissage d'un releveur	-
ψ	angle entre la surface du lit et l'axe du four	rad

* révolutions par seconde

nombres adimensionnels

Pe	critère de Péclet (dynamique ou thermique)
Pr	nombre de Prandtl
Re	nombre de Reynolds
Sc	nombre de Schmidt
Sh	nombre de Sherwood

indices - exposants

alim	alimentation (injections ponctuelles de gaz)
chim	en régime chimique
dif	en régime de diffusion interne
dyn	dynamique
eff	effectif
eq	à l'équilibre thermodynamique
ext	en régime de transfert externe
f	final
F	dans le fond du four
g ou G	gaz
i	initial
p	paroi
R	dans les releveurs
s	solide
stat	statique
t	total
théo	théorique

table des matières

introduction	1
I. les installations industrielles	9
II. caractérisation des poudres	21
1/ UO_2F_2	21
2/ U_3O_8	27
III. objectifs	33
IV. démarche	34
Chapitre 1 : étude dynamique	37
I. mouvement transversal de la charge solide	39
1/ bibliographie	39
2/ loi de déchargement des releveurs	43
3/ chute de la poudre à travers le flux gazeux	66
4/ répartition moyenne de la poudre	73
II. mouvement axial de la charge solide	79
1/ bibliographie	79
2/ Distribution des Temps de Séjour	82
3/ profil de chargement et chargement total	94
conclusion	101

Chapitre 2 : étude cinétique	103
I. étude expérimentale des réactions	105
1/ schémas réactionnels	105
2/ lois cinétiques	109
II. modèle cinétique	130
1/ principe général	130
2/ étude détaillée pour chaque réaction	133
3/ coefficients de transferts	136
4/ équilibre thermodynamique	138
conclusion	141
Chapitre 3 : étude thermique	143
I. modèle thermique	145
1/ bibliographie	145
2/ représentation des échanges thermiques	146
II. grandeurs caractéristiques	153
1/ coefficients d'échange thermique	153
2/ propriétés thermiques des poudres	159
3/ surfaces d'échange	163
conclusion	167
Chapitre 4 : modélisation	169
I. principe du modèle	171
1/ discrétisation des fours	172
2/ modèle d'écoulement du solide	175
3/ bilans matière	177
4/ bilans thermiques	180
5/ organigramme	183
6/ code de calcul	185
7/ conditions de fonctionnement nominales	186
II. amélioration du modèle	187
1/ premiers résultats	187
2/ amélioration du modèle	190

III. résultats du modèle ajusté	197
1/ fonctionnement nominal	197
2/ sensibilité du modèle	206
3/ premières validations	210
IV. utilisation du modèle	213
conclusion	217
<u>conclusion</u>	<u>219</u>
<u>Annexe A : propriétés</u>	<u>225</u>
<u>Annexe B : détails du code de calcul</u>	<u>233</u>
<u>Annexe C : calculs géométriques</u>	<u>251</u>

références bibliographiques

Afacan A., Masliyah J.H. (1990) Solids Hold-Up in Rotary Drums, *Powder Technology*, vol. 61, pp. 179-184

Alonso M., Satoh M., Miyunami K. (1991) Optimum combination of size ratio, density ratio and concentration to minimize free surface segregation, *Powder Technology*, vol. 68, pp. 145-152

Barr P.V., Brimacombe J.K., Watkinson A.P. (1989) A Heat-Transfer Model for the Rotary Kiln, Part I + II, *Met. Trans. B*, vol. 20B, pp. 391-419

Bird R.B. (1960) *Transport Phenomena*, Ed. John Wiley & Sons

Blumberg W., Schünder E.U. (1995) Transversale Schüttgutbewegung und konvektiver Stoffübergang in Drehrohren - Teil 1 / Ohne Hubschaufeln - Teil 2 :Mit Hubschaufeln, *Chemical Engineering and Processing*, vol. 35, pp. 395-404 ; 405-411

Boateng A.A., Barr P.V. (1996) A thermal model for the rotary kiln including heat transfer within the bed, *Int. J. Heat Mass Transfer*, vol. 39, n° 10, pp. 2131-2147

Boateng A.A., Barr P.V. (1996) Modelling of particle mixing and segregation in the transverse plane of a rotary kiln, *Chemical Engineering Science*, vol. 51, n° 17, pp. 4167-4181

Boateng A.A., Barr P.V. (1997) Granular flow behaviour in the transverse plane of a partially filled rotating cylinder, *J. Fluid Mech.*, vol. 330, pp. 233-249

Boutin-Lacombe S. (1995) Modélisation de la conversion de l'hexafluorure d'uranium en dioxyde d'uranium par un procédé en voie sèche, Thèse de l'Université de Rouen, France

Brimacombe J.K., Watkinson A.P. (1978) Heat Trasfer in a Direct-Fired Rotary Kiln : I. Pilot Plant and Expérimental, *Met. Trans. B*, vol. 9B, n° 2, pp. 201-208

Brun C. (1997) Modélisation de la cinétique de réduction d'oxydes d'uranium par l'hydrogène. Réactivités de germination et de croissance, thèse de l'INPG et de l'ENSM de Saint-Etienne

Brun C., Pijolat M., Davied S. (1997) Etude de la réduction par l'hydrogène de l'oxyde d'uranium U_3O_8 en dioxyde d'uranium UO_2 , 6ème Congrès Français de Génie des Procédés - Paris

Cahn D.S., Fuerstenau D.W., Simulation of Diffusional Mixing of Particulate Solids by Monte Carlo Techniques, Powder Technology, vol. 1, pp. 174-182 (1967)

Carley-Macaulay K.W., Donald M.B. (1962) The mixing of solids in tumbling mixers - I, Chemical Engineering Science, vol. 17, pp. 493-506

Chaillot D. (2000) Étude du mécanisme de réduction du difluorure d'uranyle par le dihydrogène en présence de vapeur d'eau, thèse de l'Université d'Aix-Marseille I

Challier T., Grandjean D., Prevost H. (1993) Réactivité chimique des formes cristallines du trioxyde d'uranium et de la fluoration, Bull. Soc. Chem. Fr., vol. 130, pp. 64-70

Chapman S., Cowling T.G. (1951) Mathematical Theory of Non-Uniform Gases, Second Edition, Ed. Cambridge University Press

Chatterjee A., Sathe A.V., Srivastava M.P., Mukhopadhyay P.K. (1983) Flow of Materials in Rotary Kilns Used for Sponge Iron Manufacture : Part I. Effect of Some Operational Variables ; Part II. Effect of Kiln Geometry ; Part III. Effect of Ring Formation within the Kiln, Metallurgical Transactions B, vol. 14B, pp. 375-382, 382-392, 392-399

Cross M. (1979) The Transverse Motion of Solids Moving Through Rotary Kilns, Powder Technology, vol. 22, pp. 187-190

Das Gupta S., Khakhar D.V., Bhatia S.K. (1991) Axial transport of granular solids in horizontal rotating cylinders. Part 1 : Theory, Powder Technology, vol. 67, pp. 145-151

De Marco R.E., Mendel M.G. (1960) The reduction of high surface area uranium trioxide, J. Phys. Chem., vol. 64, pp. 132

Dell R., Wheeler V.J. (1964) Chemical reactivity of Uranium Trioxide - Part 1: Conversion to U_3O_8 , UO_2 and UF_4 , Trans. Farad. Soc., vol. 58, pp. 1590-1607

Dumont G., Belanger P.R. (1978) Steady-state study of titanium dioxide rotary kiln, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., vol. 17, n° 2, pp. 107-114

Duske W.P. (19??) Motion of a particule in a rotary dryer, thèse de l'université de Milwaukee, Wisconsin, USA

- Favre P. (1977) Etude de la pyrohydrolyse réductrice du fluorure d'uranyle en dioxyde d'uranium, thèse de doctorat d'état - Université Claude Bernard Lyon 1
- Friedman S.J., Marshall W.R. (1949) Studies in rotary drying : Part I- Hold-up and dusting ; Part II- Heat and mass transfer, *Chemical Engineering Progress*, vol. 45, n° 8, pp. 482-493 et n°9, pp.573-588
- Fulconis J.M. (1996) Etude de la déshydratation et de la réduction directe du fluorure d'uranyle, thèse de l'Université de Provence - Aix Marseille III
- Gilardi T. (1993) Etude par analyse thermique à vitesse de transformation contrôlée des mécanismes d'oxydation et de réduction des oxydes d'uranium, thèse de l'Université de Provence - Aix Marseille I
- Gorog J.P., Adams T.N., Brimacombe J.K. (1982) Regenerative Heat Transfer in Rotary Kilns, vol. 13B, pp. 153-163
- Gorog J.P., Brimacombe J.K., Adams T.N. (1981) Radiative Heat Transfer in Rotary Kilns, *Met. Trans. B*, vol. 12B, pp. 55-70
- Hanrot F. (1992) Analyse physico-chimique et modélisation de la pyrolyse de grains de charbon en four tournant, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine
- Hedge J.C., Fieldhouse I.B. (1956) Measurement of thermal conductivity of uranium oxide, *Armour Research Foundation Report*, AECU-3381
- Hehl M., Kröger H., Helmrich H., Schügerl K. (1978) Longitudinal Mixing in Horizontal Rotary Drum Reactors, *Powder Technology*, vol. 20, pp. 29-37
- Henein H., Brimacombe J.K., Watkinson A.P. (1983) Experimental Study of Transverse Bed Motion in Rotary Kilns, *Metallurgical Transactions B*, vol. 14B, pp. 191-205
- Henein H., Brimacombe J.K., Watkinson A.P. (1983) The Modeling of Transverse Solids Motion in Rotary Kilns, *Metallurgical Transactions B*, vol. 14B, pp. 207-220
- Henein H., Brimacombe J.K., Watkinson A.P. (1985) An Experimental Study of Segregation in Rotary Kilns, *Metallurgical Transactions B*, vol. 16B, pp. 763-774
- Hirschfelder J.O., Curtiss C.F. et Bird R.B. (1954) *Molecular Theory of Gases and Liquids*, Ed. Wiley, New York
- Hogg R., Fuerstenau D.W. (1972) Transverse Mixing in Rotating Cylinders, *Powder Technology*, vol. 6, pp. 139-148
- Imber M., Paschkis V. (1962) A new theory for rotary kiln heat exchanger, *Int. J. Heat Mass Transfer*, vol. 5, pp. 623-638

- Katz J.J., Rabinovitch E. (1951) *The Chemistry of Uranium*, Ed. Dover Publications, New-York
- Kelly J.J., O'Donnell J.P. (1968) Dynamics of granular material in rotary dryers and coolers, I Chem E SYMPOSIUM SERIES (Instn chem. Engrs, London), n° 29, pp. 34-44
- Kelly J.J., O'Donnell P. (1977) Residence time model for rotary drums, Trans I Chem E, vol. 55, pp. 243-252
- Kelly J.J., O'Donnell P. (1992) Flight design in rotary dryers, Drying technology, vol. 10, n° 4, pp. 979-993
- Kingery W.D. (1954) Thermal conductivity : VIII, A theory of thermal conductivity of porous materials, J. Am. Ceram. Soc., vol. 37, n° 2, part II, pp. 96-99
- Kohav T., Richardson J.T., Luss D. (1995) Axial Dispersion of Solid Particules in a Continuous Rotary Kiln, AIChE Journal - 1995 - vol. 41, n° 11, pp. 2465-2475
- Kramers H., Croockewit P. (1952) The passage of granular solids through inclined rotary kilns, Chem. Eng. Sci., vol. I, n° 6, pp. 259-265
- Kreith F., Black W.Z. (1980) *Basic heat transfer*, Ed. Harper and Row, New-York
- Le Page A.H., Fane A.G. (1974) The kinetics of hydrogen reduction of UO_3 and U_3O_8 derived from ammonium diuranate, J. Inorg. Nucl. Chem., vol. 36, n° 1, pp. 87-92
- Lebas E. (1995) Etude et modélisation de la pyrolyse du charbon en four tournant, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine
- Lybaert P. (1987) Wall-particles heat transfer in rotating heat exchangers, Int. J. Heat Mass Transfer, vol. 30, n° 8, pp. 1663-1672
- Manitius A., Kurcysz E., Kawecki W. (1974) Mathematical model of the aluminium oxide rotary kiln, I&EC Proc. Des. Dev., vol. 13, pp. 132-142
- McAdams (1954) *Heat Transmission*, Ed. McGraw-Hill, New-York
- Midoux N. (1988) *Mécanique et rhéologie des fluides en génie chimique*, Ed. Tech et Doc
- Miller C.O., Smith B.A., Schuette W.H. (1942) Factors influencing the operation of rotary dryers, Trans. Am. Inst. Chem. Eng., vol. 38, pp. 841-864
- Missenard A. (1965) *Conductivité thermique des solides, liquides, gaz et de leurs mélanges*, Ed. Eyrolles

- Morato F. (1997) Contribution à l'étude de la réduction de l'uranium. De UF_6 à UO_2 par pyrohydrolyse et action du dihydrogène, thèse de l'Université de Montpellier II Sciences et Techniques du Languedoc
- Morrow S.A., Graves S., Tomlinson L. (1960) Hydrogen reduction of low-surface area uranium trioxide, *Trans. Far. Soc.*, vol. 57, pp. 1400-1409
- Mureau P., Hemati M., Michaille P., Laguerie C. (1994) Modelling of rotary kiln for the pyrohydrolysis of uranium fluoride to uranium dioxide, 36e Séminaire Procédés Eurotherm pp. 165-171
- Nicole C. (1995) Etude et modélisation de l'hydrofluoration du dioxyde d'uranium en four tournant, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine
- Nityanand N., Manley B., Henein H. (1986) An Analysis of Radial Segregation for Different Sized Spherical Solids in Rotary Cylinders, *Metallurgical Transactions B*, vol. 17B, pp. 247-257
- Noda Y., Naito K. (1979) The thermal conductivity of U_3O_8 from 200 to 750 K, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 80, pp. 102-109
- Notz K.J., Mendel M.G. (1960) X-ray and kinetic study of the hydrogen reduction of UO_3 , *J. Inor. Nucl. Chem.*, vol. 14, pp. 55-64
- Pascal P. (1961) *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Ed. Masson et Cie
- Perron J., Bui R.T. (1990) Rotary Cylinders : Solid Transport Prediction by Dimensional and Rheological Analysis, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 68, pp. 61-68
- Perry R.H. (1997) *Perry's Chemical engineers' handbook*, seventh edition, Ed. McGraw-Hill, New-York
- Pollard B.L., Henein H. (1989) Kinetics of radial segregation of different sized irregular particles in rotary cylinders, *Canadian Metallurgical Quarterly*, vol. 28, n° 1, pp. 29-40
- Prutton C.F., Miller C.O., Schuette W.H. (1942) Factors influencing the performance of rotary dryers, *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.*, vol. 38, pp. 123-141 et 251-257
- Reid R.C., Prausnitz J.M., Poling B.E. (1987) *The Properties of Gases and Liquids*, Ed. McGraw-Hill
- Richardson J.F., Zaki W.N. (1954) Sedimentation and fluidisation, *Trans. Int. Chem. Ing.*, vol. 32, pp. 35-
- Rogers R.S.C., Gardner R.P. (1979) A Monte Carlo Method for Simulating Dispersion and Transport Through Horizontal Rotating Cylinders, *Powder Technology*, vol. 23, pp. 159-167

Rohsenow W.M., Hartnett J.P. (1973) *Handbook of Heat Transfer*, Ed. McGraw-Hill, New-York

Ronco J.J. (1960) *Tecnología de las Operaciones y los Procesos de la Industria Química, Industria y Química*, vol. XX, n° 6, pp. 605-615

Saadjian E. (1993) *Phénomènes de transport et leurs résolutions numériques*, Ed. Polytechnica, Paris

Saeman W.C. (1951) *Passage of Solids through Rotary Kilns, factors affecting time of passage*, *Chemical Engineering Progress*, vol. 47, n° 10, pp.508-514

Seleznov V.P., Naumenko N.A. (1976) *Kinetics of hydrolysis of uranyl fluoride in mixtures of water and hydrogen fluoride vapors*, *Kinetika i Kataliz*, vol. 17, n° 3, pp. 601-607

Seleznov V.P., Tsvetkov A.A. (1974) *Kinetics of the hydrolysis of uranyl fluoride with water vapor*, *Kinetika i Kataliz*, vol. 15, n° 2, pp. 344-348

Sohn H.Y. (1978) *The Law of Additive Reaction Times in Fluid-Solid Reactions*, *Met. Trans. B*, vol. 9B, pp. 89-96

Stevenson J.A., Grafton J.C. (1961) *Radiation heat transfer analysis for space vehicles*, Aeronautical Systems Division, Air Force Systems Command, United States Air Force, ASD Technical Report 61-119

Sullivan J.D., Maier C.G., Ralston O.C. (1927) *Passage of Solid Particles through Rotary Cylindrical Kilns*, U.S. Bureau of Mines, Technical Papers n° 384, pp. 1-42

Szekely J., Evans J.W., Sohn H.Y. (1976) *Gas-solid reactions*, Ed. Academic Press, New-York

Tscheng S.H., Watkinson A.P. (1979) *Convective Heat Transfer in a Rotary Kiln*, *The Canadian J. of Chem. Eng.*, vol. 57, pp. 433-443

Vahl L., Kingma W.G. (1952) *Transport of solids through horizontal rotary cylinders*, *Chem. Eng. Sci.*, vol. I, n° 6, pp. 253-258

Villermaux J. (1993) *Génie de la réaction chimique, conception et fonctionnement des réacteurs*, Ed. Tech et Doc

Watkinson A.P., Brimacombe J.K. (1978) *Heat Transfer in a Direct-Fired Rotary Kiln : II. Heat Flow Results and their Interpretation*, *Met. Trans. B*, vol. 9B, n° 2, pp. 209-219

Watkinson A.P., Brimacombe J.K. (1982) *Limestone Calcination in a Rotary Kiln*, *Met. Trans. B*, vol. 13B, pp. 369-378

Wes G.W.J., Drinkenburg A.A.H., Stemerding S. (1976) Solids Mixing and Residence Time Distribution in a Horizontal Rotary Drum Reactor, *Powder Technology*, vol. 13, pp. 177-184

Woodle G.R., Munro J.M. (1993) Particle motion and mixing in a rotary kiln, *Powder Technology*, vol. 73, pp. 241-245

Zablotny WW. (1965) The movement of the charge in rotary kilns, *International Chemical Engineering*, vol. 5, n° 2, pp. 360-366

Zehner P., Schlünder E.U. (1970) Wärmeleitfähigkeit von Schüttungen bei mäßigen Temperaturen, *Chemie – Ing. Techn.*, vol. 42, pp. 933-941

Zehner P., Schlünder E.U. (1972) Einfluß der Wärmestrahlung und des Druckes auf den Wärmetransport in nicht durchtrönten Schüttungen, *Chemie – Ing. Techn.*, vol. 44, pp. 1303-1308

ÉTUDE ET MODÉLISATION DES FOURS TOURNANTS DE DÉFLUORATION ET RÉDUCTION DU DIFLUORURE D'URANYLE

Ce travail porte sur l'étude et la modélisation des fours tournants de défluoration et réduction du difluorure d'uranyle.

Le premier chapitre traite de l'étude dynamique du mouvement de la charge solide dans les fours. Une méthode a été mise au point pour déterminer la répartition moyenne de la poudre dans une section transversale de four, basée sur des considérations géométriques et sur des mesures expérimentales de loi de déchargement des releveurs et de vitesse de chute des essaims de poudre. Des mesures de Distribution des Temps de Séjour ont permis de déterminer le temps de séjour moyen et la dispersion axiale dans les fours industriels, et de choisir un modèle pour calculer le profil de chargement.

Le deuxième chapitre concerne le schéma réactionnel et la loi cinétique, établis expérimentalement dans les conditions de fonctionnement des fours industriels en termes de température et de composition gazeuse. Sur cette base, un modèle cinétique a été mis en place, qui permet de calculer l'avancement des réactions en fonction de la répartition transversale de la poudre en utilisant la loi des temps caractéristiques additifs.

Le troisième chapitre décrit des aspects thermiques des fours tournants. Les bilans thermiques sont établis sur la charge solide, la phase gazeuse et les équipements internes. Les conductivités thermiques des poudres et les émissivités des parois et des poudres sont déterminées expérimentalement. Les coefficients d'échange thermique sont obtenus à l'aide de mesures dans un four de laboratoire ou à partir des corrélations de la littérature.

Le modèle global de four, présenté au quatrième chapitre, est basé sur l'ensemble des mesures exposées dans les chapitres précédents, et sur les modèles dynamiques, cinétiques et thermiques développés parallèlement. Dans son état actuel, le modèle représente de façon satisfaisante le fonctionnement des fours industriels, et permet de suggérer des pistes pour l'amélioration du procédé.

four tournant ; releveur ; écoulement ; poudre ; Distribution des Temps de Séjour ; réaction gaz / solide ; conductivité thermique ; modélisation

*
* *
*

STUDY AND MODELLING OF ROTARY KILNS FOR DEFLUORINATION AND REDUCTION OF UO_2F_2

This work is concerned with the study and modelling of rotary kilns for uranium oxides preparation.

The first chapter deals with the study of the movement of solid in rotary kilns equipped with lifters. A method was developed to calculate the average distribution of powder in a transverse section of the kiln. It is based on geometrical considerations and on experiments (unloading law of the lifters and velocity of the falling swarms of powder). Measurements of Residence Time Distribution allowed to determine the mean residence time and the axial dispersion in the industrial kilns, making it possible to choose a model to calculate the bed depth profile.

The second chapter is concerned with mechanisms and kinetic laws, established experimentally in the operating conditions of the industrial kilns in terms of temperature and gas composition. On this base, a kinetic model was set up, which allows to calculate the conversion of solid as a function of the powder transverse distribution by using the law of additive reaction times.

The third chapter describes thermal aspects of rotary kilns. The thermal balances are established on the solid, the gas and the inner equipments. The thermal conductivities of powders and the emissivities of walls and powders were experimentally measured. The heat transfer coefficients were obtained by means of measurements in a laboratory kiln or from correlations from the literature.

The complete model of kilns, described in the fourth chapter, is based on the measurements presented in the previous chapters, and on dynamic, kinetic and thermal models developed concurrently. At the present time, the model represents satisfactorily how industrial kilns work, and allows to suggest ways to improve the process.

rotary kiln ; lifter ; transport ; powder ; Residence Time Distribution ; gas / solid reaction ; thermal conductivity ; modelling