



HAL
open science

Etude de la dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique : une nouvelle approche visant à la compréhension des mécanismes interfaciaux

Céline Delwaulle

► To cite this version:

Céline Delwaulle. Etude de la dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique : une nouvelle approche visant à la compréhension des mécanismes interfaciaux. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2011. Français. NNT : 2011INPL078N . tel-01749486

HAL Id: tel-01749486

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749486>

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques
Laboratoire Réactions et Génie des Procédés

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

THESE

Présentée en vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR

de

L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

SPECIALITE GENIE DES PROCEDES ET DES PRODUITS

par

Céline DELWAULLE
Ingénieur ENSIC

**Etude de la dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique :
une nouvelle approche visant à la compréhension des mécanismes
interfaciaux**

Soutenue publiquement le 10 novembre 2011 devant la commission d'examen

Rapporteurs : **Caroline GENTRIC**
Daniel MEYER

Examineurs : **Olivier BOUTIN**
Jean-Léon HOUZELOT, directeur de thèse
Alastair MAGNALDO, encadrant CEA
Eric SCHAER, co-directeur de thèse

Invité : **Emilie BOSSE, encadrante Areva**

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier les initiateurs de ce sujet de thèse, sans qui je n'aurais pas eu la chance de passer ces presque trois années au CEA. Merci donc à Brigitte LORRAIN, chef de service du SE2A pour votre intérêt permanent pour mes travaux tout au long de la thèse, Jean-Philippe DANCAUSSE, ancien chef de laboratoire du LED pour l'œil bienveillant que tu as gardé jusqu'au bout sur mes avancées et à Catherine EYSSERIC, maintenant chef du LAMM pour avoir proposé le sujet.

Je remercie ensuite Mme Caroline GENTRIC et M. Daniel MEYER pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse et pour avoir rempli cette tâche avec enthousiasme.

Jean-Philippe a quitté la barque vers Cadarache en juillet 2010, puis Andrea SALVATORES a pris le relais. Merci Andrea pour tes remarques pertinentes –qui m'ont permis de me poser les bonnes questions et d'avancer, merci également pour ta disponibilité et ta bonne humeur.

Viennent ici le tour de deux personnes clé pour le bon déroulement de cette période importante de ma vie scientifique : Emilie BOSSE, encadrante Areva, Jean-Léon HOUZELOT et Eric SCHAEER, respectivement mon directeur et mon co-directeur de thèse. Chacun à votre manière, vous m'avez beaucoup aidée et je garderai un excellent souvenir du travail avec vous. Emilie, ta disponibilité, tes encouragements, tes critiques toujours constructives et ta sympathie m'ont beaucoup aidée tout au long de ces trois années. Jean-Léon, ta grande expérience dans le domaine du génie chimique, tes nombreuses anecdotes, tes conseils et ton recul m'ont fait énormément progresser à chaque fois que nous nous sommes rencontrés. Je suis très heureuse d'avoir été ta dernière thésarde, et je te suis très reconnaissante pour tout ce que tu as pu apporter à ces travaux, ainsi que pour ton soutien lors de la rédaction. Eric, un immense merci pour ta disponibilité, ta sympathie et ton aide permanente au cours de ces trois ans. J'ai toujours pu compter sur toi, tu m'as toujours encouragée et je suis sortie remotivée de chaque réunion avec toi. Au plaisir de te revoir autour d'une bonne bière et d'un bon petit repas quelque part dans le monde ! Et qui sait, peut-être une prochaine collaboration pour que tu viennes tester les piscines du Luberon après celles du Gard...

Impossible de ne pas citer Alastair MAGNALDO, mon encadrant, dans ces remerciements. Alastair, tu es un personnage haut en couleurs et en relief–et c'est peu de le dire. Je te suis très reconnaissante de m'avoir permis de donner cette tournure à ces travaux de thèse. Ensemble nous avons fait un pari risqué en prenant un virage à 180° par rapport au sujet initial. Je crois que le pari a été plutôt gagné... J'en sors en tout cas vraiment grandie. J'ai appris énormément de choses près de toi. Tu as partagé avec moi tes nombreuses connaissances, et je me rends compte aujourd'hui, avec quelques mois de recul, que ma curiosité scientifique a grandi, inspirée par la tienne. Je crois qu'un chercheur, c'est ça : quelqu'un de curieux, qui propose, qui tente, qui prend des risques. Tu es un chercheur hors pair ! J'ai parlé du côté professionnel, mais je ne pourrais pas ne pas parler de la personne, de qui j'ai énormément appris également. Tu m'as toujours aidée, parfois bousculée, poussée dans mes retranchements, mais aussi rassurée et soutenue. J'ai appris beaucoup sur moi-même à tes côtés, et aujourd'hui tout ça me sert quotidiennement dans ma nouvelle vie professionnelle. Tu m'as donné les armes pour évoluer personnellement. Je crois que c'est aussi ce que tu souhaitais et je t'en suis

infiniment reconnaissante. Je te souhaite de pouvoir continuer de t'épanouir et de t'amuser dans ta vie, tu es quelqu'un de rare.

Voilà à présent le tour des personnes qui m'ont donné tellement d'occasions de sourire et de rire au cours de ces trois ans : le LED-techniciens et ingénieurs, pas de différences pour moi. Merci à tous pour ces bons moments passés, pour votre soutien permanent pendant ces trois années pas toujours faciles, surtout à la fin ! Merci aussi à toutes les personnes du premier étage d'Atalante avec qui j'ai pu partager de nombreux bons moments. Merci également à Marie-Hélène NOIRE, ma colloc' préférée, unique ! Je pense souvent à vous tous et j'espère avoir l'occasion de vous revoir.

Je me dois de citer en particulier ma Christelle, avec qui j'ai eu tellement de plaisir à travailler pendant la moitié de ma thèse. Un très grand merci à toi pour ton travail bien fait, ta bonne volonté, et ta bonne humeur. J'ai beaucoup appris à tes côtés. Un soupçon de « patience » pour « enquiller » nos « olives » avant de les « escamper » et le tour est joué ! Bonne continuation à toi, je te souhaite de t'épanouir dans ton travail et ta vie.

Merci à Alexandre VONNER, Benjamin RODIER et Laure CLAVEL, les trois stagiaires que j'ai eu la chance et le plaisir d'encadrer. Vous m'avez permis d'avancer énormément dans mes travaux. Merci pour votre travail à tous les trois, et pour votre bonne humeur. Bonne route !

Merci aux équipes techniques d'Atalante, le BT (Caroline RIVAL), l'atelier électrique et l'atelier mécanique (Elliaaaan et les autres). Vous avez rendu possible toute la partie en actif de ces travaux grâce à votre bonne volonté et à votre efficacité. J'ai toujours pu compter sur vous. Un grand merci !

Merci à ceux avec qui j'avais plaisir à partager un repas de temps en temps : Aurélie, Sophie, Delphine et Romain. Ca n'aura pas toujours été facile, mais on sera arrivé à la fin de ces thèses avec succès ! J'aurais grand plaisir à vous revoir et vous souhaite épanouissement et bonheur dans vos vies personnelles et professionnelles.

Merci à mes si précieux amis, qui ont été là pour moi pendant ces trois ans : Claire, Marie, Morgan et Gab, Mathou, Aurèle et Aymeric, Romain. Votre soutien, chacun à votre manière, a été essentiel. Bon courage Aurèle, la prochaine c'est toi, et je serai là pour t'applaudir !

Viennent enfin mes deux joyeux compagnons de covoiturage et tellement plus que ça, Clément et David, qui sont partis depuis plus d'un an loin de moi et me manquent depuis. Avec vous, j'ai passé d'innombrables bons moments, construit de nombreux souvenirs. Vous avez toujours été là pour moi. Merci ! Clément, mon poisson, merci pour tes blagues –parfois hasardeuses, ton amour des trains, mais aussi ta sympathie, ton humour, ta bonne humeur permanente et ta simplicité. David, tu connais bien l'ampleur de mon « merci à toi » pour ces trois dernières années. Tu m'as été d'un soutien précieux. Merci pour tous ces bons moments...Et que de très nombreux autres nous lient encore!

Merci enfin aux deux personnes qui ne sortiront jamais de ma vie et de mon cœur, et qui ont été là depuis le premier jour : mes parents. Vous m'avez appris beaucoup, dont la persévérance et le goût du travail. C'est grâce à vous que j'en suis là aujourd'hui, et que j'ai le sentiment d'être arrivée exactement à la place à laquelle je devais être. Vous dites que vous êtes fiers de moi. Soyez assurés que je vous aime de tout mon cœur et que je suis fière de vous moi-aussi.

TABLE DES MATIERES

NOMENCLATURE	17
INTRODUCTION GENERALE	19
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	23
<u>1. Introduction - Le contexte industriel</u>	<u>25</u>
1.1. Le procédé PUREX (Plutonium Uranium Refining by EXtraction)	25
1.1.1. Objectifs	25
1.1.2. Combustible avant irradiation	25
1.1.3. Effets de l'irradiation sur les propriétés du combustible	26
1.1.4. Performances du procédé	28
1.1.5. Caractéristiques générales de la solution d'entrée	28
1.2. Les opérations de tête du retraitement	28
1.2.1. Le cisailage des assemblages combustibles	29
1.2.2. La dissolution nitrique	29
1.2.3. La clarification de la solution de dissolution	32
1.2.4. Le traitement des gaz de dissolution	32
1.2.5. Le résultat des opérations de tête	33
2. Les propriétés de l'acide nitrique	33
2.1. Généralités – acide nitrique et dérivés de l'azote	33
2.2. Acidité	36
2.3. Complexation par les ions nitrates	36
2.4. Propriétés oxydo-réductrices	37
2.5. L'acide nitreux et sa décomposition en oxydes d'azote	38
2.5.1. Une influence encore mal connue lors de la dissolution nitrique de l'UO ₂	38
2.5.2. Propriétés acido-basiques	38
2.5.3. Stabilité de l'acide nitreux	39
3. Généralités sur le dioxyde d'uranium	41
3.1. Caractéristiques physiques de l'UO ₂ - comportement à la dissolution	41
3.2. Aspect thermodynamique de la dissolution de l'UO ₂ en milieu nitrique	42
3.3. Spéciation en milieu nitrique	42

4.	Données cinétiques concernant la dissolution nitrique du dioxyde d'uranium	43
4.1.	Influence des paramètres physico-chimiques	44
4.1.1.	Généralités sur la dissolution de combustibles réels après irradiation– dissolution de simulants	44
4.1.2.	Généralités concernant la dissolution du combustible – influence de la morphologie du matériau	45
4.2.	Influence des paramètres chimiques	45
4.2.1.	Stœchiométrie de la dissolution	45
4.2.2.	Allure générale des courbes de cinétique de dissolution	46
4.2.3.	Acidité - Cinétiques de dissolution - Influence des conditions opératoires.	47
4.2.4.	Un effet autocatalytique ?	49
4.2.5.	Rôle de l'acide nitreux	50
4.2.6.	Oxydes d'azote gazeux générés en cours de dissolution	52
5.	Cas du dioxyde de plutonium et de l'oxyde mixte (U,Pu)O ₂	55
5.1.	La dissolution nitrique du dioxyde de plutonium	55
5.1.1.	Thermodynamique	55
5.1.2.	Cinétique	56
5.1.3.	Mécanisme de dissolution	57
5.2.	Cas de l'oxyde mixte (U,Pu)O ₂	57
6.	Modélisation cinétique de la dissolution	58
6.1.	Influence de la physico-chimie	58
6.1.1.	Modèle statistique de dissolution de pastilles d'UO ₂ dans l'acide nitrique	58
6.1.2.	« Shrinking core model » : le modèle de la sphère à cœur rétrécissant	59
6.1.3.	« Grainy Pellet Model » : le modèle de la particule poreuse	62
6.1.4.	« Crackling core model » : la particule, initialement dense, devient poreuse	63
6.1.5.	Comparaison entre ces différents modèles	65
6.1.6.	Bilans de population pour un procédé de dissolution en continu	66
	CONCLUSION GENERALE DU CHAPITRE	68
	REFERENCES DU CHAPITRE I	69

CHAPITRE II : MODELISATION PRELIMINAIRE	73
1. Introduction	75
2. La réaction de dissolution du cuivre par l'acide nitrique	75
3. Modèle en réacteur fermé agité	76
3.1. Description du modèle	76
3.2. Bilans de matière	78
3.2.1. Production des espèces catalytiques	78
3.2.2. Bilan sur l'acide nitrique présent dans la phase liquide	79
3.2.3. Bilan sur l'acide nitrique et sur le cuivre dans la couche limite	70
3.2.4. Bilan sur l'espèce C dans la solution externe	79
3.2.5. Résumé des bilans de matière du modèle	80
3.2.6. Bilans sous forme adimensionnelle	80
3.2.7. Résultats	83
4. Modèle en réacteur ouvert idéal	87
4.1. Description du modèle	87
4.2. Bilans de matière	89
4.2.1. Bilan sur le cuivre	90
4.2.2. Bilan sur l'acide nitrique dans la solution externe	90
4.2.3. Bilan sur l'acide nitrique dans la couche limite	90
4.2.4. Bilan sur l'espèce autocatalytique dans la solution externe	90
4.2.5. Bilan sur l'espèce autocatalytique dans la couche limite	90
4.2.6. Résumé des bilans de matière sous forme adimensionnelle	91
4.2.7. Résultats	91
4.3. Intérêt des mesures aux temps initiaux	96
4.3.1. Choix des paramètres à estimer	96
4.3.2. Estimation de X_1 , Z_1 et Z_2 à $t = 0$	97
CONCLUSION GENERALE DU CHAPITRE	100
REFERENCES DU CHAPITRE II	101

CHAPITRE III : CADRE DE L'ETUDE ET DEMARCHE SUIVIE	103
1. Les obstacles à l'acquisition de données cinétiques de base	105
2. Le cadre de l'étude	106
3. Les outils expérimentaux mis en œuvre	106
3.1. Un réacteur miniature, des avantages de taille !	106
3.2. Les analyses	107
3.2.1. Utilisation de marqueurs moléculaires	107
3.2.2. Les outils	108
4. Le choix d'un simulant	111
4.1. Le cahier des charges à respecter	111
4.2. Etat de l'art et choix	112
4.2.1. Dissolutions nitriques d'oxydes	112
4.2.2. Dissolutions nitriques de quelques métaux	114
CONCLUSION GENERALE DU CHAPITRE	117
REFERENCES DU CHAPITRE III	118

CHAPITRE IV : CONCEPTION ET DEVELOPPEMENT D'UNE METHODOLOGIE DE SUIVI EXPERIMENTAL **120**

1.	Le dispositif millifluidique	122
1.1.	Le matériau de fabrication	122
1.2.	La conception de la cellule millifluidique	122
1.3.	Le solide et son maintien	124
1.4.	Caractérisation de la cellule millifluidique et de l'écoulement en son sein	125
1.4.1.	Nombre de Reynolds	125
1.4.2.	Caractérisation du réacteur : Etude de distribution des temps de séjour	125
1.5.	Le montage dans son ensemble	129
1.5.1.	Injection	129
1.5.2.	Echangeur de chaleur	129
2.	Observations préliminaires	130
3.	Etude cinétique	132
3.1.	Etude de l'influence de la concentration en acide nitrique	133
3.2.	Etude de l'existence ou non d'espèces autocatalytiques	134
3.2.1.	Etude préliminaire	134
3.2.2.	Etude de l'influence du débit d'acide nitrique	135
3.3.	Etude de l'influence de la température de réaction	137
4.	Etude des gaz	138
4.1.	Théorie	139
4.2.	Partie expérimentale	147
5.	Méthodes de suivis d'espèces in situ	161
5.1.	Une piste à explorer : l'utilisation du DAF-FM pour la détection du NO	161
5.2.	Méthode de suivi in-situ de l'acide nitreux	162
5.2.1.	Problématique et principe de l'essai	163
5.2.2.	Méthode et résultats	163
5.2.3.	Conclusion et perspectives concernant le suivi de l'acide nitreux	164
5.3.	Méthode de suivi dual du pH	164
5.3.1.	Principe de la méthode	164
5.3.2.	Résultats	167

CONCLUSION DU CHAPITRE	171
REFERENCES DU CHAPITRE IV	173

**CHAPITRE V : TRANSPOSITION DES NOUVELLES METHODES
EXPERIMENTALES EN ZONE NUCLEARISEE 176**

1.	Transposition de la méthode expérimentale	179
1.1.	Contraintes liées à la mise en actif et modifications du montage millifluidique.	179
1.1.1.	Les boîtes à gants utilisées	179
1.1.2.	L'adaptation du montage	179
1.1.3.	Contraintes	180
1.2.	Quel solide dissoudre ?	180
1.2.1.	Pastilles frittées de dioxyde d'uranium	182
1.2.2.	Billes de dioxyde d'uranium obtenues par gélification interne	182
1.2.3.	L'adaptation du dispositif millifluidique aux solides utilisés	184
1.3.	Techniques analytiques utilisées	184
1.3.1.	Observations microscopiques simples et enregistrements	184
1.3.2.	Suivi du pH avec le Lysosensor	184
1.3.3.	Analyse de l'uranium en solution	187
2.	Observations préliminaires + hypothèses	187
2.1.	Dioxyde d'uranium calciné à 600°C	187
2.2.	Dioxyde d'uranium fritté	188
3.	Résultats expérimentaux	190
3.1.	Etude cinétique	190
3.1.1.	Influence de la fabrication du solide étudié	190
3.1.2.	Influence de la concentration en acide nitrique	191
3.1.3.	Influence du débit	192
3.2.	Suivi de l'acidité in situ	192
3.3.	Quelques premiers résultats pour une étude des gaz de dissolution	194
3.3.1.	Pastilles frittées de dioxyde d'uranium	194
3.3.2.	Billes calcinées de dioxyde d'uranium	194
	CONCLUSION GENERALE DU CHAPITRE	196
	REFERENCES DU CHAPITRE V	198
	CONCLUSION GENERALE	200

ANNEXES

Annexe 1 : Schéma du procédé PUREX (document COGEMA)	206
Annexe 2 : Expressions analytiques associées au modèle de Park et Levenspiel (1975)	208
Annexe 3 : Une voie d'amélioration du modèle proposé au chapitre II – dissolution unidimensionnelle au sein d'une faille	210
Annexe 4 : Microscope à épifluorescence- le filtre associé	216
Annexe 5 : Synthèse de billes de dioxyde d'uranium par gélification interne	218
Annexe 6 : Détermination de faibles concentrations d'uranium par spectrophotométrie, après complexation avec l'Arsenazo III en milieu nitrique – mode opératoire.	224

NOMENCLATURE

A	surface de contact entre la couche-limite et la solution (m^2)
C_i	concentration de l'espèce i
$C_{surf,i}$	concentration surfacique de l'espèce i
$C_{sol,i}$	concentration en solution de l'espèce i
D	diffusivité ($m^2.s^{-1}$ ou $m^2.s^{-1}$)
E^0	potentiel standard d'une réaction (V/ENH)
K	constante d'équilibre d'une réaction chimique
k_i	constante de vitesse d'une réaction chimique i
k_D	coefficient de transfert entre la couche-limite et la solution ($m.s^{-1}$)
m_i	masse du constituant i (g)
n_i	nombre de mole du constituant i (mol)
M_i	masse molaire du constituant i ($g.mol^{-1}$)
Q	débit volumique ($mol.m^{-3}$)
R	rayon d'une sphère
Re	nombre de Reynolds
R_0	rayon d'une sphère à l'état initial
r_i	vitesse de dissolution de la réaction i, par unité de surface ($mol.m^{-2}.s^{-1}$)
S	surface d'un solide (m^2)
Sc	nombre de Schmidt
Sh	nombre de Sherwood
t	temps (s)
t_{RC}	temps de consommation totale d'une bille en régime chimique (s)
t_{RD}	temps de consommation totale d'une bille en régime diffusionnel (s)
T	température ($^{\circ}C$)

u_m	vitesse moyenne du fluide autour d'un solide ($m.s^{-1}$)
V	volume (m^3)
X	avancement d'une réaction
X_i	avancement d'une réaction à $t=i$
δ	épaisseur de couche limite (m)
ΔG^0	enthalpie libre standard d'une réaction ($kJ.mole^{-1}$)
τ_c	temps caractéristique chimique (s)
τ_d	temps caractéristique diffusionnel (s)
τ_g	temps de conversion d'un grain (cas du « Grainy pellet model »)
μ	viscosité dynamique (Pa.s)
ν_C	coefficient stoechimétrique de l'espèce C
ρ_B	masse volumique du constituant B ($kg.m^{-3}$)
ω	ratio de temps caractéristique (cas du « Grainy pellet model »)
Ψ	fonction densité de population

INTRODUCTION GENERALE

Le cycle du combustible nucléaire regroupe toutes les opérations visant à fournir du combustible aux réacteurs nucléaires, puis à gérer le combustible irradié. Ce travail de recherche s'insère dans le cadre de l'aval du cycle du combustible. Le combustible nucléaire usé est actuellement retraité à La Hague par le procédé PUREX. Areva cherche, dans une démarche d'amélioration continue, à moderniser et optimiser les procédés utilisés, pour tous les types de combustibles dont le retraitement est envisagé, tout en garantissant la sûreté de ces procédés.

De manière générale, quel que soit le procédé étudié, sa conception, son développement, et son optimisation reposent principalement sur la compréhension et la modélisation des mécanismes qui sont en jeu. C'est notamment le cas en ce qui concerne l'opération de dissolution du combustible nucléaire en milieu nitrique, opération clef de la tête de procédé de retraitement mis en œuvre.

Les contraintes en matière d'essais de R&D sur les combustibles nucléaires, notamment de disponibilité du combustible, manque de représentativité par rapport au procédé industriel, importants volumes de déchets engagés, multiplicité des combustibles à retraiter, ne permettent pas aux expériences trouvées dans l'état de l'art de fournir des données de base pour la modélisation du procédé et des réactions mises en œuvre par celui-ci. Les résultats obtenus laissent notamment encore de nombreuses questions en suspens qui sont liées :

- A la complexité du milieu nitrique, dans lequel peuvent coexister de très nombreuses espèces, dont certaines sont soupçonnées, sans plus de certitudes, de catalyser la réaction de dissolution ;
- Aux différences souvent mal connues entre les natures des solides dissous lors des essais expérimentaux ;
- Aux tailles de réacteurs impliquées dans les essais, de l'ordre de quelques centaines de millilitres, et dont les conditions hydrodynamiques ne sont pas toujours connues précisément ;
- Aux analyses déportées utilisées.

Cette approche expérimentale, utilisée classiquement jusqu'à présent, peut être qualifiée de « globale » : elle aboutit à l'obtention d'une superposition macroscopique de nombreux phénomènes microscopiques, mais ne permet pas une compréhension fondamentale des mécanismes engagés à plus petite échelle.

Une autre démarche pourrait consister à réaliser une étude reposant essentiellement sur des expériences de simulation, de sorte à s'affranchir des contraintes assez fortes liées au travail en zone nucléarisée. Toutefois, faute de données expérimentales suffisantes et de compréhension fines des mécanismes mis en jeu, il est extrêmement difficile de s'appuyer uniquement sur un modèle

numérique, qui serait probablement, dans l'état actuel des connaissances, très peu représentatif de la réalité.

Complexe, le problème à traiter rend indispensable le passage direct à la modélisation. Il mérite ainsi d'être décomposé, pour créer un modèle, simpliste dans un premier temps, et qui servira de base à un futur modèle plus élaboré et prédictif des comportements de divers combustibles nucléaires d'intérêt lors de leur dissolution.

Ce premier modèle prend en compte un couplage entre hydrodynamique et cinétique, de même que la production et l'influence d'espèces autocatalytiques. Le but est essentiellement de mettre en évidence les données expérimentales d'intérêt, pour lesquelles il faudra mettre en œuvre un dispositif d'études adapté. Il sera alors démontré que les données fondamentales à acquérir concernent les mécanismes mis en jeu à l'interface réactionnelle au cours de la dissolution du dioxyde d'uranium.

La première étape consiste en la mise au point des outils expérimentaux visant à rendre possibles les observations à la fois qualitatives et quantitatives des phénomènes interfaciaux, avec notamment un suivi des concentrations d'espèce d'intérêt à l'interface réactionnelle et au sein des couches limites de diffusion.

Pour accéder à l'observation de l'interface réactionnelle, il est nécessaire, en premier lieu, d'orienter le travail vers l'étude d'un solide de petite taille observable sur sa tranche. Le dispositif utilisé doit donc être miniaturisé, et c'est un réacteur millifluidique qui est créé. Les observations peuvent alors se faire grâce à des techniques microscopiques. On cherchera alors, au niveau de l'interface réactionnelle à suivre quelques paramètres d'intérêt, notamment l'acidité, la concentration en acide nitreux, et les bulles de gaz ainsi que leurs comportements. Ce sont des techniques issues d'essais en biologie, et reposant sur l'utilisation de sondes fluorescentes, qui seront testées pour les déterminations des concentrations in-situ.

Ces outils étant totalement novateurs dans le milieu nucléaire et dans celui du génie chimique, il apparaît nécessaire de les mettre au point dans un premier temps hors zone nucléarisée. C'est donc un solide non radioactif qui va être utilisé comme simulant du dioxyde d'uranium, dans le but de prendre en main les outils expérimentaux proposés. La transposition à la dissolution du dioxyde d'uranium se fera ensuite directement en boîte à gants en zone nucléarisée, en prévision d'essais ultérieurs éventuels sur de l'oxyde mixte (U,Pu)O₂. Un des avantages de taille du nouvel outil mis en place est la réduction notable des déchets engendrés par rapport aux montages classiquement utilisés jusqu'alors (batch de plusieurs centaines de millilitres). De même, seule une très faible quantité de matière radioactive est engagée pour chaque essai.

Ce travail de recherche est donc articulé autour de cinq chapitres :

Au premier chapitre, le contexte industriel est rappelé. C'est ensuite un état de l'art concernant les données cinétiques de dissolution du dioxyde d'uranium et de l'oxyde mixte (U,Pu)O₂ qui est dressé.

Une large part de ce chapitre permet d'insister sur la complexité des phénomènes mis en jeu et liée à chacune des trois phases du milieu réactionnel, et de ce fait sur la difficulté de parvenir à une modélisation représentative de la dissolution d'un solide en milieu nitrique.

Au second chapitre, et compte tenu de l'importance de redéfinir les données de base à acquérir pour aboutir à une compréhension plus précise des phénomènes se produisant en solution, il est nécessaire de décomposer et tenter de modéliser le problème. Un modèle mettant en œuvre un couplage entre hydrodynamique et cinétique de dissolution d'un solide en présence d'espèces autocatalytiques est proposé. Le but de ces travaux de thèse est d'acquérir une meilleure compréhension des phénomènes au niveau de l'interface solide-liquide-gaz, siège de la réaction, de sorte à fournir de nouvelles données de base pour comprendre puis alimenter le modèle de dissolution proposé et l'enrichir. La nécessité se mettre au point de nouveaux outils expérimentaux et analytiques est exposée dans un troisième chapitre, et la méthodologie appliquée pour atteindre cet objectif est détaillée.

Le quatrième chapitre décrit le fruit des réflexions précédentes avec la réalisation d'expériences de dissolution menées sur un matériau non radioactif et hors zone nucléarisée : le cuivre. Les résultats cinétiques sont exposés, de même que de premières bases théoriques concernant les comportements des gaz de dissolution. Ceux-ci sont ensuite étudiés in-situ, et la réalisation d'une cartographie du pH en solution et en cours de dissolution est enfin réalisée.

Le cinquième et dernier chapitre de ce mémoire montrera les différentes étapes nécessaires à la transposition du montage et des techniques mises au point en zone nucléarisée. De premières observations et de premiers résultats cinétiques appliqués à la dissolution de dioxyde d'uranium sous différentes formes seront exposés. La transposition de la technique de suivi in-situ du pH développée précédemment est enfin abordée.

Ce mémoire s'achèvera par une conclusion rappelant les principaux résultats du travail de recherche, de même que les pistes de poursuite des études de la dissolution du dioxyde d'uranium, tant d'un point de vue expérimental, que théorique.

CHAPITRE I :
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Après un rappel concernant le contexte industriel de l'opération de dissolution du combustible nucléaire en milieu nitrique, les problématiques liées à la dissolution nitrique du dioxyde d'uranium sont exposées. Dans ce cadre, les propriétés de l'acide nitrique sont rappelées, de même que celles du dioxyde d'uranium. Un état de l'art est d'abord dressé en matière de cinétique de dissolution du dioxyde d'uranium, puis du dioxyde de plutonium et enfin de l'oxyde mixte (U, Pu)O₂. Quelques modèles pouvant être appliqués à la réaction de dissolution seront ensuite proposés.

1. Introduction - Le contexte industriel

Dans le cadre de la problématique du retraitement, le combustible nucléaire usé est traité par le procédé PUREX, au cours duquel il est dissous pour permettre l'extraction des éléments d'intérêt (uranium, plutonium). Les déchets (produits de fission, actinides mineurs) sont ensuite conditionnés dans des matrices vitreuses. Le site industriel AREVA NC de La Hague dispose de deux usines (UP3 et UP2-800) permettant de réaliser les différentes étapes de ce procédé. Elles ont été dimensionnées pour assurer chacune une capacité nominale de dissolution de 4 tonnes de métal lourd initial. Il est rappelé qu'au cours des opérations dites de « tête de procédé », après un cisailage des éléments combustibles, la matière nucléaire est dissoute en milieu nitrique, ce qui conduit d'une part à l'accès à la matière valorisable et d'autre part à la séparation des déchets de structure.

1.1. Le procédé PUREX (Plutonium Uranium Refining by EXtraction)

1.1.1. Objectifs

Deux objectifs sont atteints simultanément grâce au procédé PUREX :

- La récupération des matières nucléaires résiduelles du combustible usé en vue de leur recyclage ;
- La séparation pour leur conditionnement sous forme de déchets ultimes de « combustion » des produits de fissions et actinides mineurs.

1.1.2. Combustible avant irradiation

Le combustible des réacteurs à eau pressurisée (REP) peut être constitué soit uniquement d'oxyde d'uranium (UOX) ou soit d'un mélange d'oxydes mixtes uranium-plutonium (MOX). Ces oxydes, introduits sous forme de pastilles frittées (cylindriques, de hauteur et diamètre d'environ 1 cm), sont empilés dans une gaine en zircaloy (alliage à base de zirconium, sélectionné pour sa faible absorption de neutrons pour ce type de réacteur, ses propriétés mécaniques et sa résistance à la corrosion) de manière à confiner les éléments radioactifs et assurer un bon maintien mécanique des pastilles. Cette

gaine autorise les échanges de chaleur avec le circuit de refroidissement, de manière à évacuer la chaleur générée lors des réactions nucléaires. L'ensemble est appelé « crayon combustible » et a une longueur d'environ 4 m ainsi qu'un diamètre d'environ 1 cm.

L'assemblage combustible est composé d'une « araignée » sur laquelle sont montées les barres de contrôle. Trois niveaux de grilles de maintien assurent le guidage des crayons combustibles. Deux plaques, respectivement de pied et de tête, assurent le blocage des extrémités des crayons (Sauter, 2001).

1.1.3. Effets de l'irradiation sur les propriétés du combustible

Modifications géométriques du combustible et de sa gaine

Dans ses travaux, P. Dehaut (2000) décrit les influences de l'irradiation sur le combustible. Au cours de son passage en réacteur, le crayon combustible est soumis à des phénomènes de natures neutronique, mécanique et thermique altérant de manière plus ou moins importante les propriétés physicochimiques du combustible ainsi que celles de sa gaine. Les principales modifications sont répertoriées ci-dessous :

a) D'après Philippe et Gué (1991), il y a fracturations radiale et axiale de la pastille de combustible, dues au fait que l'oxyde (que l'on peut assimiler à une céramique) est soumis du centre de la pastille à sa périphérie, à un fort gradient thermique. Il en résulte une création de fissures conduisant à une fragmentation de la pastille en 15 à 20 fragments. Sur la Figure 1, est donné un exemple de photographie d'une pastille en début de vie montrant bien une fracturation radiale du combustible ;

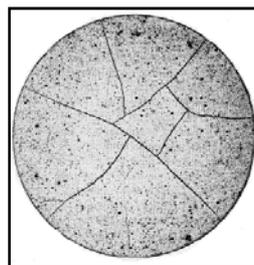


Figure 1 : fracturation d'une pastille de combustible UOX en début de vie

b) Parmi les produits de fission formés, certains sont gazeux (krypton, xénon) dont une fraction diffuse vers les volumes morts du crayon combustible. La présence de cette phase gazeuse dans le combustible irradié crée d'importantes perturbations : l'augmentation du nombre d'atomes issus de la fission conduit à la diminution de la densité du solide (croissance de bulles aux joints de grain qui coalescent pour donner naissance à des canaux fragilisant ces mêmes joints de grains) ;

c) A des taux de combustion de l'ordre de 45 GWjour/t, la structure initiale des grains disparaît, avec formation, en périphérie de la pastille, d'une zone avec des grains de petite taille et une porosité fermée en large proportion ;

d) Pour les combustibles UOX, il y a augmentation de la teneur en plutonium en périphérie de pastille, correspondant à une augmentation locale du taux de combustion à cet endroit ;

e) La gaine est endommagée du fait de l'irradiation, qui induit une corrosion interne, et d'un ensemble de phénomènes conduisant à la fermeture progressive de l'espace entre le crayon et la gaine (création d'une zone de contact qui s'accroît progressivement).

Ces modifications au niveau des propriétés physiques du matériau conduisent également à une modification de ses propriétés chimiques.

Composition chimique du combustible irradié

Si les caractéristiques géométriques du combustible irradié sont altérées par rapport à celles du combustible neuf, les propriétés chimiques du matériau ont quant à elles subi de profondes modifications.

La composition chimique et isotopique du combustible irradié et ses caractéristiques radioactives (radioactivité alpha, bêta, gamma, émission neutronique, puissance thermique des différents radionucléides) sont estimées à l'aide de codes de calcul à partir de données fournies par le fabricant du combustible et l'exploitant du réacteur. Elles sont généralement rapportées à une tonne de métal lourd initial (uranium et plutonium) pour un temps de refroidissement déterminé.

Le combustible irradié est ainsi constitué de trois familles d'éléments radioactifs :

- Les matières nucléaires résiduelles : l'uranium (isotopes 235, 238 et 236 de longues périodes) et le plutonium (isotopes 239, 240, 242 de longues périodes, 238 et 241 de plus courtes périodes, ce dernier donnant naissance à l'américium 241) ;
- Les actinides autres que l'uranium et le plutonium : neptunium, américium, curium, souvent appelés actinides mineurs du fait de leur faible abondance, ou transuraniens. Ils résultent de séries de captures neutroniques et de désintégrations de noyaux lourds ;
- Les produits de fission formés par la cassure de noyaux fissiles qui rassemblent près de quarante éléments de la classification périodique, du germanium aux lanthanides, ainsi que du tritium. Les produits de fission comprennent à la sortie du réacteur plus de 400 nucléides dont plus de 300 sont radioactifs, parmi lesquels plus de 100 subsistent encore 3 ans après.

1.1.4. Performances du procédé

Dans le cadre de la non-prolifération des matières nucléaires, une partie du plutonium est réinjecté dans la fabrication du combustible MOX à MELOX. Lors du procédé de retraitement, la perte en plutonium est donc réduite au maximum : le taux de récupération est ainsi de 99,88% à La Hague.

1.1.5. Caractéristiques générales de la solution d'entrée

La composition et les propriétés de la solution d'entrée sont données dans le Tableau 1

Tableau 1: Propriétés de la solution d'entrée du procédé PUREX pour une tonne d'uranium irradié

Composition	U : 955 kg Pu : 9,7 kg Produits de fission : 34 kg Actinides mineurs : 780 kg
Activité spécifique	Actinides mineurs (α) : 120 TBq Produits de fission (β) : 26000 TBq
Acidité nitrique	3 à 4 M
Etat d'oxydation des actinides	U : VI Pu : IV Np : V, VI Am : III Cm : III

Il est à noter que le Pu(VI) peut être formé dans certaines conditions de dissolution mais sa valence est ajustée à +IV avant l'extraction.

Les opérations de tête du retraitement sont détaillées dans le paragraphe suivant.

1.2. Les opérations de tête du retraitement

Le schéma de procédé (document interne Cogema) reporté en annexe 1 décrit bien les procédés de tête dans leur globalité.

Après contrôle de son identification et mesure de son taux de combustion, l'élément combustible est introduit dans la cisaille.

Au cours du cisailage, l'élément combustible est coupé en tronçons d'environ 3,5 cm de longueur. Ceux-ci contiennent la gaine et l'oxyde irradié et sont envoyés vers le dissolvant, composé d'une cuve et d'une roue à godets (voir paragraphe 1.2.2) dans lequel l'oxyde est dissous par de l'acide

nitrique. La géométrie de ce dissolvant a été réalisée de telle sorte à ce qu'il soit sous-critique. Très imposante, cette unité est aussi très couteuse, surtout lorsque l'on tient également compte des contraintes des matériaux vis-à-vis de la corrosion. La solution obtenue est ensuite envoyée vers la clarification et les fragments de grilles et de gaines (« coques ») sont évacués vers le rinceur à coques, alors que les effluents gazeux produits lors de la dissolution (iode, NOx) sont traités, lavés, filtrés.

La clarification permet ensuite de séparer, par centrifugation, les produits non dissous issus du cisaillement et de la dissolution (fines). Les solutions clarifiées sont transférées à l'atelier d'extraction-concentration.

Le conditionnement finalise les opérations de tête. A l'usine de La Hague, les coques et embouts sont conditionnés sous eau dans des fûts et entreposés. Ils seront enfin repris pour être compactés dans l'atelier de compactage des coques.

1.2.1. Le cisaillement des assemblages combustibles

L'attaque acide de l'oxyde irradié des assemblages est réalisée après découpe des assemblages en tronçons : l'opération est effectuée dans une enceinte blindée et fait appel à une puissante cisaille capable d'assurer une cadence d'environ 4 tonnes de combustible par jour avec une maintenance limitée. La cisaille est à commande hydraulique externe et découpe l'assemblage avec des pas de 3 à 4 cm, sans démontage préalable ; les embouts aux deux extrémités sont également séparés par cisaillement mais subissent une gestion séparée et ne sont donc pas introduits dans le dissolvant.

Les tronçons obtenus doivent respecter des dimensions compatibles avec les appareils qui vont les recueillir (rinceurs à coques, panier du dissolvant), directement reliés à la cisaille par des goulottes.

La cellule de la cisaille est balayée par un débit d'azote afin d'éviter tout risque lié à la pyrophoricité de la limaille de zirconium issue des gaines coupées. Ce débit gazeux permet également d'entraîner vers l'aval les gaz radioactifs libérés. L'ensemble des opérations dites de tête (dissolution, rinçage des embouts et des coques) est regroupé dans une même cellule, ventilée de manière indépendante (ventilation de procédé), débouchant sur un système de traitement des gaz avant leur rejet dans l'atmosphère (Poncelet, Hugelmann et al., 1991).

1.2.2. La dissolution nitrique

Généralités

Les embouts sont introduits avant le dissolvant et dirigés vers deux étages de rinçage (l'un par une solution d'acide chaude, l'autre par l'eau). Les tronçons de crayons contenant le combustible irradié sont envoyés vers le dissolvant.

Lors de l'opération de dissolution, il s'agit d'effectuer une attaque acide sur l'oxyde irradié pour obtenir une solution destinée au traitement de séparation qui suivra, avec une mise en solution de

l'uranium et du plutonium, avec un temps de séjour d'environ 2 heures. L'attaque se fait en continu, à environ 90°C, en milieu nitrique à environ 3 M et avec une teneur en uranium d'environ 200 g/L. Les différents constituants de l'oxyde irradié réagissent alors avec des rendements et des cinétiques différentes.

Le bilan de dissolution

La quasi-totalité de l'uranium, du plutonium et des actinides mineurs est solubilisée, accompagnée d'environ 80 % massiques des produits de fission. Les 20 % restants sont répartis entre le flux gazeux (xénon, krypton, iode) et les solides résiduels (composés intermétalliques en particules très fines : ruthénium, rhodium, palladium avec zirconium, molybdène, technétium). A la sortie de l'unité de dissolution, il y a donc quatre flux à traiter :

- La solution d'uranium et plutonium ;
- Les gaz actifs et chargés en vapeurs nitreuses ;
- Des particules solides (fines de zirconium, insolubles) ;
- Des débris métalliques des assemblages, les embouts séparés, les fragments de grilles et de gaines (« coques ») non attaqués par l'acide nitrique.

Des données cinétiques concernant la dissolution nitrique du dioxyde d'uranium, irradié ou non, seront données au paragraphe 4.

Contraintes et aspects technologiques

L'opération doit être conduite en garantissant la condition d'un état neutronique dit sous-critique en toutes circonstances. Dans certains cas, suivant le type de combustible, il est possible d'ajouter un poison neutronique (par exemple du gadolinium) mais il est préférable de travailler sur la géométrie des appareillages, la limitation de concentration et le contrôle des taux de combustion des éléments combustibles entrants.

Le matériel utilisé doit résister à la corrosion en milieu nitrique ; si l'acier inoxydable peut souvent convenir, les parties de procédés difficilement remplaçables sont en zirconium (à condition qu'il n'y ait pas de trace de fluor).

Le dissolvant continu des ateliers les plus récents de l'usine de La Hague comporte une roue à douze godets, mobile dans une cuve verticale plate d'environ 35 cm d'ouverture. Quatre des godets chargés de combustible sont immergés dans l'acide.

Le dissolvant est schématisé sur la Figure 2 :

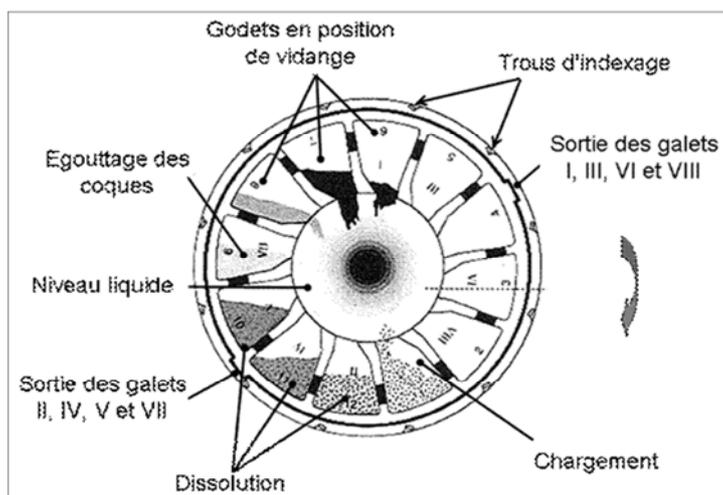


Figure 2 : Schéma du dissolvant à roue

Le chargement se fait godet par godet (les coques tombent dans le godet en position de chargement), la roue avançant par douzième de tour toutes les 40 minutes environ, permettant un temps de séjour du contenu de chaque godet d'environ deux heures au minimum dans la solution; l'acide est introduit en permanence et la solution de dissolution est évacuée en continu.

D'un point de vue cinétique, de façon idéale, le dissolvant est considéré comme étant une succession de compartiments fermés, décalés les uns les autres d'un temps de rotation T_r . Le dernier godet est considéré comme non immergé lors de la rotation, durant un temps t_r . En réalité, les godets sont percés et la solution de dissolution est donc renouvelée.

Une étude (Eysseric, Reynier-Tronche, 2005) regroupe quelques données sur l'étape de dissolution : l'alimentation du combustible est réalisée en discontinu à chaque rotation. Les dépôts en fond de cuve sont repris par un air lift permettant ainsi un auto-nettoyage. Il est cependant nécessaire de réaliser des arrêts réguliers pour éliminer les dépôts plus adhérents tels que les précipités molybdène - zirconium. Ce phénomène est spécifique des dissolvants continus et des conditions d'acidité, de la température et de la charge choisies. Dans le Tableau 2 sont répertoriées quelques données concernant la dissolution :

Tableau 2 : Quelques chiffres de base concernant le dissolvant-roue industriel

Volume de liquide dans le dissolvant (L)	2700
Temps de séjour de l'oxyde irradié (h)	3-4
Temps de dissolution d'un tronçon (min)	30 à 60
Renouvellement du liquide par air lift dans le godet (L/h)	1500- 2000

1.2.3. La clarification de la solution de dissolution

Des particules solides sont produites pendant l'opération de dissolution, de façon très dépendante du combustible à dissoudre. On peut néanmoins en donner en bon ordre de grandeur :

- 3 à 4 kg/tonne de fines de zircaloy résultant du cisailage (large spectre granulométrique allant du mm au μm)
- 3 à 5 kg/tonne de fines allant jusqu'à quelques micromètres résultant de la non-dissolution de certains produits de fission (les platinoïdes) et de la dissolution partielle de certains autres (molybdène, zirconium, technétium). La puissance thermique de ces fines s'élève à 100 W/kg.

Pour éviter l'encrassement des appareils d'extraction en aval et la détérioration du procédé de séparation liquide-liquide, il est nécessaire de séparer ces particules solides au plus tôt. La clarification est réalisée par centrifugation. Un gâteau de fines est alors produit dans un bol où la solution à clarifier est mise en rotation rapide. Il est ensuite rincé à l'acide nitrique puis décolmaté et envoyé dans une cuve d'entreposage (en solution aqueuse acidulée). Les fines seront ensuite mélangées aux produits de fission puis conditionnées et confinées par vitrification.

1.2.4. Le traitement des gaz de dissolution

Le flux gazeux qui balaie la cisaille s'enrichit, en passant dans le dissolvant, de gaz dégagés par la solution à l'ébullition (vapeurs nitreuses de l'attaque du combustible par l'acide nitrique, gaz rares radioactifs, iode désorbé, composés volatils de certains produits de fission comme RuO_4). Des aérosols et les gaz introduits dans le dissolvant pour l'air lift de reprise des solides en fond de dissolvant et le « bullage », ainsi que les entrées d'air provenant de la ventilation en surpression de la cellule, complètent le flux gazeux sortant de la tête de procédé de l'usine (Megy, 1981).

Ce flux est dirigé vers un système de traitement :

- « dépolluage » des gaz qui entraînent toujours un peu de poussière de combustible : le gaz passe à travers une nappe tombante de solution nitrique en milieu oxydant (apport d'oxygène gazeux) ;
- « recombinaison » des vapeurs nitreuses dans un dispositif à condenseur et à colonnes, qui consiste en leur oxydation par l'air et leur absorption par l'eau selon les réactions :



- « piégeage » de l'iode grâce à un double dispositif comportant d'une part une colonne à lavage par la soude et d'autre part un absorbeur solide après filtration à haute efficacité.

1.2.5. Le résultat des opérations de tête

Après cisailage et dissolution, le combustible traité donne naissance à quatre flux : le flux gazeux est géré en ligne, les trois derniers sont acheminés vers d'autres ateliers de l'usine.

La liqueur de dissolution est dirigée vers l'extraction U-Pu, alors que les deux derniers flux, solides, deviennent des déchets (Megy, 1981) : les coques et embouts sont compactés pour en faire un colis de déchets compactés alors que les fines sont entreposées en milieu nitrique, compte tenu de leur forte puissance thermique, jusqu'au moment de leur incorporation, à teneur limitée, dans le verre des effluents à très haute activité provenant de l'extraction (produits de fission, actinides mineurs).

BILAN : La dissolution nitrique du combustible usé est donc une opération qui se déroule au cœur de la tête de procédé. Ses performances ont une influence importante sur le procédé PUREX. Des axes de réflexion ont été préconisés pour réduire les coûts d'investissement et d'exploitation des procédés. Le premier concerne la séparation de l'ensemble des objets issus du traitement mécanique, cela permettant de réduire le hold-up et donc les volumes de l'installation. Un des concepts introduit serait celui de la dissolution du combustible sous forme de poudres.

Il apparaît donc nécessaire, tant pour avancer sur la compréhension des usines actuelles que pour l'amélioration du procédé ou la mise en place de nouveaux procédés, de comprendre les comportements hydrodynamiques et chimiques en cours de dissolution. L'étude qui suit retrace l'état de l'art en matière de dissolution. Les problèmes de compréhension actuels résidant principalement en la complexité des propriétés de l'acide nitrique et de ses dérivés ainsi que du comportement du dioxyde d'uranium, deux paragraphes traiteront spécifiquement de ces espèces. Une étude bibliographique concernant le comportement à la dissolution du dioxyde d'uranium sera ensuite exposée.

2. Les propriétés de l'acide nitrique

Comme cela a été décrit précédemment, le combustible usé est, au cours du procédé PUREX, dissous dans l'acide nitrique. Ce paragraphe regroupe des données concernant cet acide.

2.1. Généralités – acide nitrique et dérivés de l'azote

L'acide nitrique est à la fois un acide fort, un oxydant puissant et un agent complexant (essentiellement par les ions nitrate). De nombreux composés de l'azote interviennent alors, soit en tant que réactifs soit comme produits réactionnels, en présentant pratiquement tous les degrés d'oxydation de l'azote depuis

celui de l'ion ammonium (-III) à celui de l'acide nitrique (+V). La composition des milieux nitriques concentrés reste à l'heure actuelle encore difficile à déterminer, du fait de la complexité des équilibres chimiques mis en jeu. Le Tableau 3 regroupe les dérivés azotés en fonction de leur degré d'oxydation (Plieth, 1978, Cau-dit-Coumes, 1998).

Tableau 3 : récapitulatif des principaux dérivés azotés

Degré d'oxydation	Formule chimique	Dénomination	Etat physique (P = 1 atm, T= 25°C)
+ V	HNO ₃	acide nitrique	dissous
	NO ₃ ⁻	ion nitrate	dissous
	ONO ₂ ⁻	ion peroxydinitrite	dissous
	NO ₂ ⁺	ion nitronium	dissous
	N ₂ O ₅	hémipentaoxyde d'azote	solide cristallin
+ IV	NO ₂	dioxyde d'azote	gazeux (liquide à T<21,4°C)
	N ₂ O ₄	tétraoxyde d'azote	gazeux (liquide à T<21,4°C)
+ III	N ₂ O ₃	anhydride azoteux	gazeux
	HNO ₂	acide nitreux	dissous
	NO ₂ ⁻	ion nitrite	dissous
	H ₂ NO ₂ ⁺	ion nitroacidium	dissous
	NO ⁺	ion nitrosonium	dissous
+ II	NO	monoxyde d'azote	gazeux
+I	H ₂ N ₂ O ₂	acide hyponitieux	dissous
	N ₂ O ₂ ²⁻	ion hyponitrite	dissous
	HNO	nitroxyl	dissous
	N ₂ O	protoxyde d'azote	gazeux
0	N ₂	azote	gazeux
- I	NH ₂ OH	hydroxylamine	dissous
	NH ₃ OH ⁺	ion hydroxylammonium	dissous
	NH	imine	gazeux
-II	N ₂ H ₄	hydrazine	dissous
	N ₂ H ₅ ⁺	ion hydrazinium	dissous
-III	NH ₃	ammoniac	gazeux
	NH ₄ OH	ammoniaque	dissous
	NH ₄ ⁺	ion ammonium	dissous

Seules les valences (+V), (0) et (-III) sont stables, ce qui explique la très grande réactivité des composés azotés. Les composés peuvent se trouver en cours de dissolution :

- à l'état gazeux : sous forme de NO_2 ou N_2O_4 , NO , N_2O , N_2 ;
- en solution : sous forme de HNO_2 , HN_3 , NH_3OH^+ , N_2H_5^+ , HNO_3 .

Sicsic (2009) montre l'évolution des différentes espèces azotées en phase gazeuse en fonction de $[\text{HNO}_3]$, notée par cet auteur « Ca » à l'équilibre thermodynamique. L'espèce majoritaire est le dioxyde d'azote NO_2 . Son dimère N_2O_4 est présent en quantités moindres car il tend à se dissoudre en solution. NO est quant à lui peu stable car il est rapidement oxydé par le milieu nitrique ou le dioxygène.

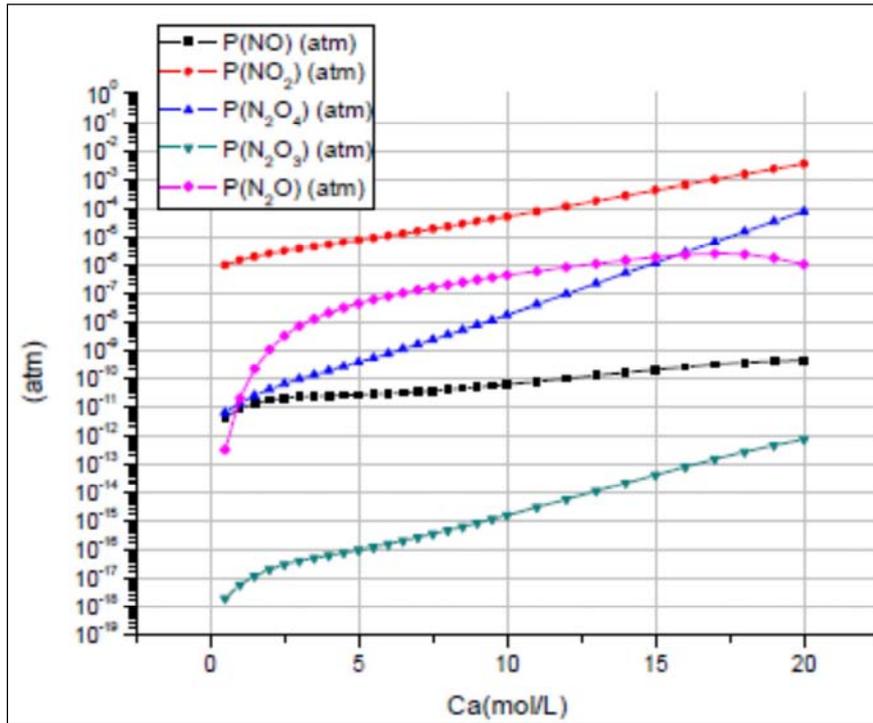
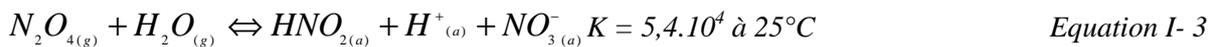


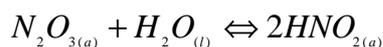
Figure 3 : Evolution des espèces azotées en fonction de $[\text{HNO}_3] = \text{Ca}$

Il est à noter que les espèces gazeuses peuvent exister dissoutes en solution. Les équilibres mixtes répertoriés dans la littérature sont nombreux. Celui relaté par Schwartz et White (1981) représente bien l'absorption des NO_x en milieu nitrique concentré et à des températures modérées.



Les travaux de Sicsic permettent de remarquer que l'absorption des NO_x est moins favorisée lorsque la température augmente, alors que la décomposition de l'acide nitrique augmente. La concentration du milieu en acide nitreux dépend surtout de ces deux phénomènes.

Sicsic cite aussi un équilibre en phase liquide étudié par Schwartz et White :



Equation I- 4

Les constantes thermodynamiques calculées présentent des écarts importants suivant les publications mais semblent, d'après les auteurs, tendre vers un ordre de 10^2 à 25°C .

2.2. Acidité

L'acide nitrique est un acide fort en solution diluée dans l'eau (il peut être considéré comme totalement dissocié lorsque $[\text{HNO}_3] < 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$). Il se dissocie en effet selon l'équation :



Equation I- 5

Au-delà de 1 à 2 mol.L^{-1} , l'acide nitrique n'est plus totalement dissocié et ne se comporte donc plus comme un acide fort (Davis, de Bruin, 1964). Les concentrations en espèces dissociées sont égales pour $[\text{HNO}_3] = \text{Ca} \sim 10 \text{ mol.L}^{-1}$. Pour des concentrations supérieures, l'espèce non dissociée HNO_3 devient majoritaire (Abel, Schmid, 1928).

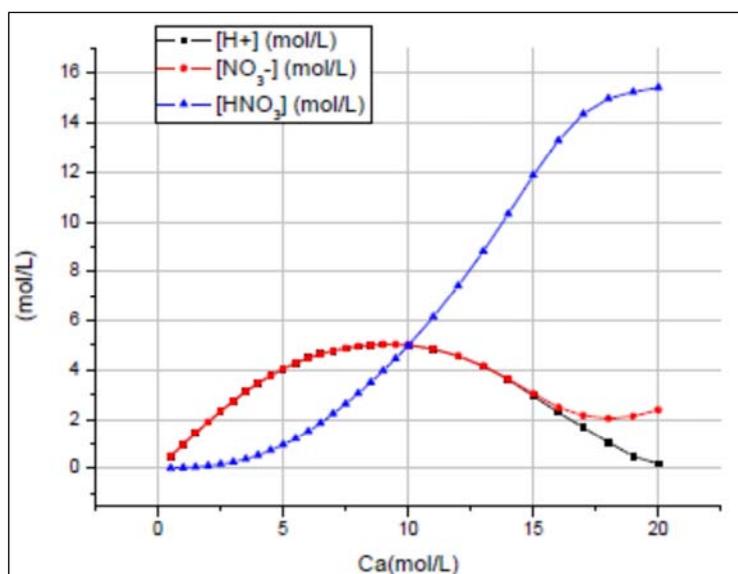


Figure 4 : évolution des concentrations des espèces majeures en fonction de $\text{Ca}=[\text{HNO}_3]$.

2.3. Complexation par les ions nitrates

Les nitrates sont solubles dans l'eau et tendent à se comporter comme des agents oxydants. Les édifices obtenus avec les éléments les plus électropositifs sont ioniques, mais les dérivés correspondant aux métaux les moins électropositifs sont vraisemblablement des complexes. Le groupement NO_3^- peut alors fonctionner comme coordinat monodente ou bidente. Les complexes des

cations métalliques avec les ions nitrates sont faibles, mais cela suffit pour que certains métaux de valence élevée présentent des complexes neutres ou anioniques. Par complexation sélective, il est possible de stabiliser en solution aqueuse un élément transuranien sous une forme ionique particulière.

Lors de la dissolution de combustibles usés, la solution contient, outre un excès d'acide nitrique, tous les éléments solubles sous forme de nitrates : uranium, plutonium, actinides mineurs, produits de fission et produits de corrosion.

2.4. Propriétés oxydo-réductrices

La présence simultanée de composés comme l'acide nitreux HNO_2 (amphotère, son pK_a est de 3,35 à 25°C) ainsi que des oxydes d'azote (N_2O_4 ou NO_2 très solubles et presque toujours oxydants, NO peu soluble et toujours réducteur) rend les réactions d'oxydo-réduction en milieu nitrique très complexes. La Figure 5 représente le diagramme d'oxydoréduction des principaux composés de l'azote en milieu acide à $\text{pH} = 0$. Le pouvoir oxydant d'un composé s'exprime par le produit de son potentiel standard par rapport à l'azote moléculaire (E°) et du degré d'oxydation n de l'azote : nE° (Band, Parsons et al. 1985). Les potentiels normaux d'oxydo-réduction sont donnés par les pentes des segments correspondants aux couples envisagés. Tout mélange de composés peut être représenté par son barycentre, le mélange étant d'autant plus stable que celui-ci est situé plus bas.

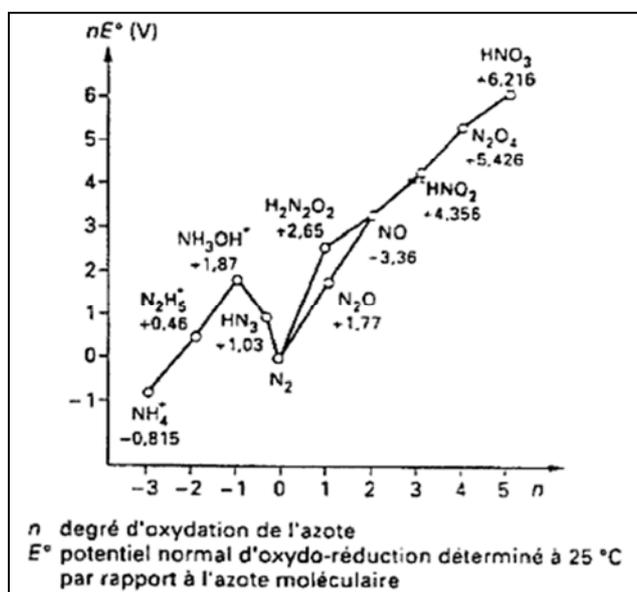


Figure 5 : Diagramme d'oxydo-réduction des principaux composés de l'azote en solution acide (pH=0)

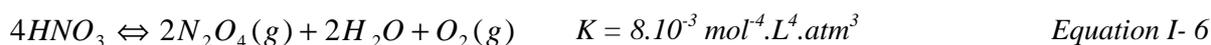
Ainsi, l'acide nitrique agit comme oxydant par l'intermédiaire de réactions rapides donnant naissance à des composés azotés à différents degrés d'oxydation :

- (+IV) pour NO_2 ou N_2O_4 ;

- (+III) pour HNO₂ OU NO⁺ ;
- (+II) pour NO.

Les mécanismes d'oxydation en milieu nitrique mettent en jeu l'azote aux degrés (+III) et (+IV). En règle générale ces réactions d'oxydation sont autocatalytiques, catalysées par l'acide nitreux.

En présence de lumière, une décomposition avec coloration jaunâtre de la solution a été observée, non seulement dans des solutions concentrées mais également dans des solutions d'acide nitrique à 10% (0,15M). La réaction de décomposition globale (Band, Parsons et al. 1985) est la suivante :



La réaction est partiellement renversable, les produits pouvant se recombinaient lentement en l'absence de lumière. Il y aurait d'abord production d'acide nitreux et d'oxygène, le tétraoxyde d'azote résulterait d'une réaction secondaire entre l'acide nitreux et l'acide nitrique. Le chauffage provoque la même réaction de dégradation. La décomposition serait accélérée par la présence d'acide nitreux dans la solution (Meller, 1958).

2.5. L'acide nitreux et sa décomposition en oxydes d'azote

2.5.1. Une influence encore mal connue lors de la dissolution nitrique du dioxyde d'uranium

Comme il sera détaillé dans le paragraphe 4, l'acide nitreux aurait une influence catalytique sur la dissolution du dioxyde d'uranium. Il est donc intéressant d'étudier ses propriétés de manière plus détaillée.

2.5.2. Propriétés acido-basiques

L'acide nitreux est un composé amphotère qui peut exister sous la forme de nitrites (NO₂⁻) en milieu basique ou très faiblement acide, de HNO₂ en milieu acide dilué, ou encore d'ion nitrosonium (NO⁺) ou nitroacidium (H₂NO₂⁺) en milieu fortement acide. La concentration en HNO₂ dans un milieu acide concentré à 100°C est d'environ 10⁻⁷ M (simulation de Sicsic, 2009, cf. Figure 6).

Les équilibres entre ces espèces sont résumés dans le tableau qui suit :

Tableau 4 : équilibres entre les différentes formes de l'acide nitreux

Equilibre	Constante	Valeurs répertoriées
$HNO_2 \Leftrightarrow H^+ + NO_2^-$ <i>Equation I- 7</i>	$K_1 = \frac{[H^+][NO_2^-]}{[HNO_2]}$	$pK_1 \approx 3,2$ (Smith, Martell, 1976 ; Lumme, Tummavuori, 1965)
$HNO_2 + H^+ \Leftrightarrow H_2NO_2^+$ <i>Equation I- 8</i>	$K_2 = \frac{[H_2NO_2^+]}{[HNO_2].[H^+]}$	$pK_2 \gg 0$ (Haim, Wang, Bonner, 1979)
$H_2NO_2^+ \Leftrightarrow NO^+ + H_2O$ <i>Equation I- 9</i>	$K_3 = \frac{[NO^+][H_2O]}{[H_2NO_2^+]}$	
$HNO_2 + H^+ \Leftrightarrow NO^+ + H_2O$ <i>Equation I- 10</i>	$K_4 = K_2.K_3 = \frac{[NO^+][H_2O]}{[H_2NO_2^+]}$	$pK_4 = 4,52$ en milieu sulfurique à 25°C, (Maschka, 1953)

2.5.3. Stabilité de l'acide nitreux

L'acide nitreux est un composé chimiquement très actif. Sa dégradation a fait l'objet de nombreuses études dont les plus importantes sont celles d'Abel et Schmidt (1928) puis de Bayliss et Watts (1955, 1963) :

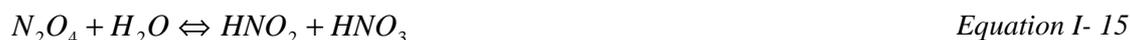
- Abel et Schmidt ont étudié la décomposition de l'acide nitreux en acide nitrique et monoxyde d'azote selon :



avec
$$K = \frac{[H^+][NO_3^-]P_{NO}^2}{[HNO_2]^3} = 29,4(mol^{-2}.L^{-2}.atm^{-1}) \text{ à } 25^\circ C.$$

La vitesse de disparition de HNO₂ diminue, selon cette équation, lorsque le monoxyde d'azote n'est pas éliminé du milieu réactionnel (la réaction est inhibée par le monoxyde d'azote). Une agitation du milieu augmente quant à elle les échanges gaz-liquide et accentue de même le phénomène de décomposition.

La réaction s'effectue en plusieurs étapes, dont la dernière est limitante :



- Bayliss et Watts ont plutôt observé la formation de NO et NO₂ lors de la dégradation de l'acide nitreux. La réaction s'écrit :



avec $K = \frac{[NO][NO_2]}{[HNO_2]} = 10^{-7} \text{ mol/L}$ à 25°C

Les vitesses de formation de NO et NO₂ sont données par :

$$\frac{d[NO]}{dt} = \frac{d[NO_2]}{dt} = k_+[NO][NO_2] - k_-[HNO_2]^2$$

avec k₊ la constante de vitesse de formation et k₋ la constante de vitesse de consommation des espèces.

Bayliss et Watts remarquent que la présence d'ions nitrosonium NO⁺ augmente l'instabilité de l'acide nitreux, et en concluent que l'acide nitreux et l'ion nitrosonium réagissent ensemble pour former l'anhydride azoteux N₂O₃. Le mécanisme de formation de NO et NO₂ devient alors :



La Figure 6 montre l'évolution des concentrations d'acide nitreux calculées à l'aide d'une simulation de Sicsic (2010) et mesurées expérimentalement par Kiuchi et al. (1994)

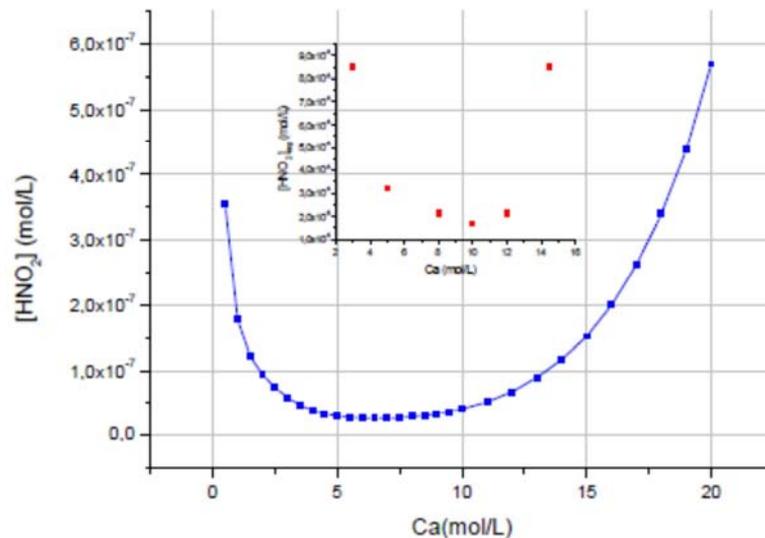


Figure 6 : évolution de [HNO₂] en fonction de la concentration en acide nitrique. En encart: mesures expérimentales de [HNO₂] par Kiuchi, entre 25°C et la température d'ébullition

L'allure de la courbe théorique est similaire à celle de la courbe expérimentale. Selon Kiuchi et al., les valeurs les plus élevées de la concentration en HNO_2 sont dues à une forte solubilité de HNO_2 aux faibles concentrations en acide nitrique, et à une forte décomposition de HNO_3 aux fortes concentrations en acide. Cependant, les valeurs expérimentales de la concentration en HNO_2 sont environ 100 fois plus importantes que les valeurs calculées. Cela provient du fait que les solutions commerciales d'acide nitrique sont fabriquées à partir de réactions chimiques impliquant l'absorption de NO_x . Une partie des NO_x en excès va alors réagir pour former HNO_2 . Cela explique la présence d'une quantité résiduelle de HNO_2 dans les solutions commerciales, et donc le décalage de la courbe expérimentale par rapport à la courbe théorique. Un dégazage préalable de la solution permettrait d'éliminer les NO_x en excès et de retrouver des valeurs expérimentales de la concentration en HNO_2 proches des valeurs théoriques.

BILAN : L'acide nitrique est à la fois un acide fort, un oxydant puissant et un complexant. De nombreuses espèces chimiques en dérivent et sont en équilibre. Elles peuvent alors intervenir lors des réactions de dissolution en milieu nitrique. C'est notamment le cas de l'acide nitreux qui tend à se décomposer en oxydes d'azote sous agitation et à haute température ou faible pression.

Après s'être intéressé aux propriétés chimiques du milieu d'attaque, il est également important de considérer celles du solide à dissoudre.

3. Généralités sur le dioxyde d'uranium

3.1. Caractéristiques physiques de l' UO_2 - comportement à la dissolution

Le dioxyde d'uranium est une poudre brun-noir, appelé oxyde brun. Il est formé par réduction de l'oxyde UO_3 par l'hydrogène à 500°C ou par chauffage prolongé au-dessus de 1000°C de l'oxyde U_3O_8 . L'hydroxyde $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ fraîchement préparé est soluble dans les acides, mais cette propriété s'amointrit au cours du temps. Les principales caractéristiques physico-chimiques du dioxyde d'uranium sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau 5 : Propriétés physico-chimiques du dioxyde d'uranium

Masse molaire de l' UO_2 , $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	270
Point de fusion, $^\circ\text{C}$	2827
Masse volumique de l' UO_2	$10,96 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Enthalpie de formation de l' UO_2	$\Delta_f H^\circ (298,15 \text{ K}) = - 1085 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Entropie de l' UO_2	$S^\circ (298,15 \text{ K}) = 77 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

3.2. Aspect thermodynamique de la dissolution de l'UO₂ en milieu nitrique

L'introduction de l'UO₂ en milieu nitrique conduit à sa dissolution rapide, l'uranium passant de la valence IV dans le solide à la valence VI en solution. Le mécanisme de dissolution étant extrêmement difficile à obtenir, l'acquisition de données pour le procédé est surtout réalisée de manière empirique.

Greiling et Lieser (1984) écrivent l'enthalpie libre dans les conditions standards de la réaction de dissolution de UO₂:



$$\Delta G^\circ (298 \text{ K}) = -70,71 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ (393 \text{ K}) = -60,25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Ces valeurs sont principalement expliquées par la forte valeur négative de l'enthalpie de formation de UO₂(NO₃)₂ · 6H₂O ($\Delta H (298 \text{ K}) = -3195 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) en comparaison à celle de UO₂ ($\Delta H (298 \text{ K}) = -1129 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). La dissolution est donc possible d'un point de vue thermodynamique.

Ces résultats ont été confirmés par Berger (1988) qui a calculé les enthalpies libres standards des réactions de dissolution à l'aide de cycles thermodynamiques.

3.3. Spéciation en milieu nitrique

Les diagrammes de Pourbaix permettent de donner sur un plan potentiel (E)-pH les domaines d'existence et de prédominance d'un élément en milieu aqueux. Le diagramme de Pourbaix du système U-H₂O à 25°C est retranscrit en Figure 7. En solution, l'uranium existe généralement sous sa forme tétravalente (U^{IV}) et hexavalente (U^{VI}), ses formes U^{III} et U^V étant instables (l'U^V pouvant cependant parfois être observé comme intermédiaire réactionnel dans les milieux utilisés lors du procédé PUREX). En milieu nitrique, différents complexes en solution peuvent alors exister, pour chaque état d'oxydation de l'uranium. Leur stœchiométrie est variable en fonction de la concentration en acide nitrique.

Des études de spéciation en milieu nitrique réalisées par Ikeda-Ohno et Hennig (2009) révèlent que l'U^{IV} est sous forme d'un cation tétravalent U⁴⁺. Dans ce milieu, les molécules d'eau situées dans la première sphère de coordination du cation sont successivement remplacées par des ligands bidentates NO₃⁻ au fur et à mesure que la concentration [HNO₃] augmente, pour finalement former un complexe pentanitrates de la forme [U^{IV}(H₂O)_x(NO₃)₅]⁻, prédominant à 9 M.

En ce qui concerne l'U^{VI}, il est sous forme d'un cation UO₂²⁺. Les molécules d'eau situées dans le plan équatorial de l'UO₂²⁺ sont elles aussi remplacées par des ligands NO₃⁻ au fur et à mesure que la concentration en acide nitrique augmente. En milieu nitrique, il est donc sous forme de trois complexes principaux : le complexe mononitrate [U^{VI}O₂(H₂O)₃(NO₃)]⁺, le complexe dinitrate

$[U^{VI}O_2(H_2O)_2(NO_3)_2]$, pour finir avec la formation d'un complexe trinitrate $[U^{VI}O_2(NO_3)_3]^-$, pour les plus hautes concentrations en HNO_3 .

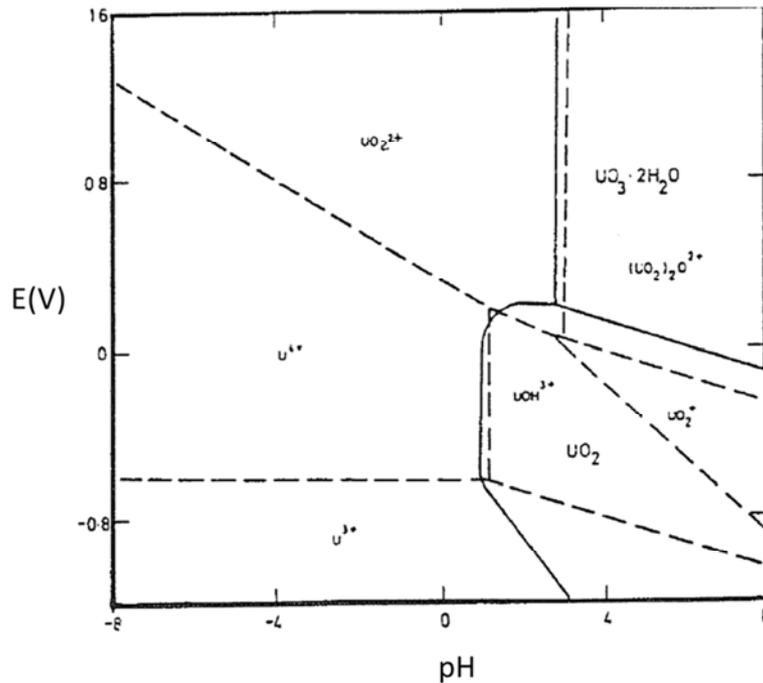


Figure 7 : Diagramme de Pourbaix du système U-H₂O à 25°C

BILAN : Les propriétés physiques du dioxyde d'uranium conduisent à sa dissolution en milieu nitrique. Les mécanismes régissant cette dissolution n'ont pas encore complètement été élucidés et les données sont la plupart du temps empiriques. Le paragraphe qui suit retrace un état de l'art à ce sujet.

4. Données cinétiques concernant la dissolution nitrique du dioxyde d'uranium

Les données de la littérature en matière de dissolution nitrique du dioxyde d'uranium et l'influence de divers paramètres vont être étudiées dans ce chapitre. Ces paramètres seront regroupés en deux catégories :

- Les paramètres physico-chimiques, principalement liés à son mode de fabrication ainsi qu'aux modifications qu'il a subies sous irradiation ;
- Les paramètres chimiques concernant principalement la composition chimique du milieu réactionnel (acidité, espèces formées en cours de dissolution...)

L'influence des conditions opératoires (acidité, température, agitation...) sur les cinétiques de dissolution sera détaillée dans un tableau comparatif (Tableau 6).

4.1. Influence des paramètres physico-chimiques

Les paramètres physico-chimiques concernent avant tout la morphologie du matériau à dissoudre (poudres, pastilles, densité, état de surface...) ainsi que les traitements qu'il a pu subir de sa fabrication à sa dissolution (conditions de fabrication et éléments constitutifs, combustible irradié ou non...)

4.1.1. Généralités sur la dissolution de combustibles réels après irradiation– dissolution de simulants

Comme il a été vu au paragraphe 1.1.3, l'irradiation fragilise et déstructure le réseau de l'oxyde. Le résultat est une tendance globale à l'augmentation de la vitesse de dissolution de l'oxyde irradié par rapport à celle obtenue sur le même matériau avant irradiation.

Dissolution de combustible irradié

Différents auteurs (Goumondy 1987, Ikeda 1999, Eysseric et Reynier-Tronche, 2005) constatent que les oxydes irradiés se dissolvent généralement avec des vitesses plus importantes que l'oxyde non irradié, d'un ordre 5 à 10. Des phases solubles se créent avec la formation de produits de fission, comme c'est par exemple le cas du MoO₂. Ces phases solubles favoriseraient la pénétration de l'acide nitrique et seraient capables à elles seules d'augmenter la vitesse de dissolution de l'oxyde.

Si différentes explications sont avancées, la modélisation du phénomène reste difficile en raison du manque de données expérimentales. Une première orientation serait de modéliser l'effet de la fracturation et du gonflement sur la cinétique.

Des études ont également traité le cas de dissolution de simulants du combustible nucléaire (matrice UO₂ avec inclusion de produits de fission).

Dissolution de simulants du combustible nucléaire

Une étude bibliographique (Ikeda, 1993) montre que la seule insertion de produits de fission (Zr, Ru, ...) dans la matrice UO₂, à morphologie constante (pastilles denses non fracturées), influencerait sur la vitesse de dissolution (augmentation de l'ordre d'un facteur 10). Il est alors légitime de se demander si le rôle de la fissuration/fragmentation n'est pas finalement surévalué. L'étude de la dissolution de solides simulants bien caractérisés en termes de morphologie pourrait apporter ici des éléments de réponse.

Après s'être intéressés à l'influence des paramètres physico-chimiques, il est nécessaire de prendre en compte les paramètres chimiques proprement dits.

4.1.2. Généralités concernant la dissolution du combustible – influence de la morphologie du matériau

Goumondy distingue deux états physiques pour le combustible arrivant dans le dissolvant :

- L'oxyde délogé : du fait des contraintes mécaniques exercées sur le combustible, sous l'effet de gradients thermiques durant l'irradiation, puis en tête de procédé sous l'effort de la cisaille, un certain pourcentage d'oxyde se déloge de la gaine sous forme de poudre.
- Le combustible toujours dans la gaine sous forme de tronçons.

Dans le cas du tronçon, la dissolution est supposée s'effectuer sur les deux faces latérales assimilées à des sections droites : aucune fissuration ni aucun espace gaine-pastille ne sont considérés. La surface d'attaque étant constante, la vitesse d'attaque devrait donc être constante. En réalité, les courbes obtenues pour les tronçons ne sont pas des droites parfaites. Diverses explications sont possibles :

- En fin de dissolution, la surface d'attaque ne se résume plus aux deux surfaces latérales, elle n'est plus constante et diminue;
- Il est souvent difficile de garder des conditions physico-chimiques constantes tout au long de la dissolution notamment d'un point de vue de l'acidité et de la température, surtout dans des conditions de dissolution non continues.

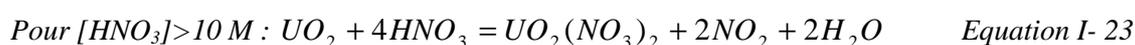
4.2. Influence des paramètres chimiques

Ils sont principalement liés à l'acidité du milieu ainsi qu'aux phénomènes autocatalytiques susceptibles de se produire dans le milieu réactionnel. Les espèces chimiques considérées dans cette partie seront principalement l'acide nitrique, l'acide nitreux et les oxydes d'azote gazeux générés en cours de dissolution.

Lors de la dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique, il se forme principalement du nitrate d'uranyle, du monoxyde et du dioxyde d'azote, et éventuellement (selon les auteurs) du protoxyde d'azote.

4.2.1. Stœchiométrie de la dissolution

Benedict et al. (1984) décrivent la dissolution nitrique du dioxyde d'uranium selon les équations suivantes :



Inoue fait quant à lui intervenir l'acide nitreux en écrivant l'oxydation de l'uranium en phase solide (passage de la valence +4 à la valence +6 sous forme de nitrate d'uranyle) selon :



Selon cette relation et l'équation I-11, l'acide nitreux est régénéré par NO et HNO₃ et ce d'autant plus que l'acidité est forte. L'intervention simultanée de l'azote à différents états d'oxydation rend cependant compte de l'absence de formulation simple pour la réaction, les équations précédentes ne donnant qu'un bilan espéré représentatif de la réalité. D'autres données doivent être acquises concernant les mécanismes de dissolution, notamment concernant les concentrations in-situ et en temps réel, au niveau de l'interface réactionnelle. Le paragraphe qui suit dresse un état de l'art des principales expérimentations faites en matière de dissolution du dioxyde d'uranium, bien que les conditions dans lesquelles elles sont réalisées ne soient souvent pas comparables.

4.2.2. Allure générale des courbes de cinétique de dissolution (Figure 8)

Selon Inoue, aux faibles acidités ([HNO₃] < 1 M), les courbes de dissolution de poudres d'UO₂ montrent une période d'induction. Celle-ci est interprétée comme due à la formation d'acide nitreux. Ce produit réactif étant issu d'espèces stables, une grande énergie d'activation est requise et le processus se déroule relativement lentement (jusqu'à 30 minutes). Au-delà d'une concentration de 1 M en acide nitrique, le phénomène n'est plus observé.

Cette première phase est suivie d'une dissolution dont la vitesse est constante et fixée dès le début de cette seconde étape. L'acide nitreux catalyserait alors la dissolution du dioxyde d'uranium en nitrate d'uranyle.

La troisième et dernière étape de la dissolution correspond à l'atteinte d'une valeur seuil correspondant soit à une dissolution complète (solutions moyennement acides ou concentration en U faible : 0,3 N et 0,6 N sur la figure 8), soit à une dissolution incomplète (solutions trop ou trop peu acides, solution saturante de U : 1,0 N et 2,0 N sur la figure 8).

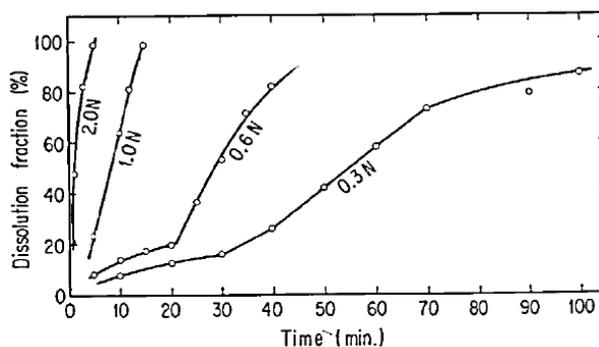


Figure 8 : Courbes de dissolution de poudres d'UO₂ en milieu nitrique à 95°C

Il est cependant à noter qu'un grand manque de résolution sur les courbes pour les essais réalisés au-delà de 1 N rend les conclusions tirées de cette étude difficiles à interpréter.

La dissolution évoluerait alors en batch selon :

- Dissolution initiale et accumulation d'acide nitreux ;
- Dissolution catalysée, accumulation et dégazage de produits de réaction ;
- Fin de la dissolution, réduction de la surface disponible et des espèces catalytiques.

4.2.3. Acidité - Cinétiques de dissolution - Influence des conditions opératoires.

L'ordre de réaction par rapport à l'acide nitrique dépend très fortement des conditions de dissolution, tout particulièrement des conditions d'acidité.

Influence de l'acidité

Aux acidités moyennes comprises entre 1 et 10 N, Ikeda, Yasuike et Nishimura (1995) dissolvent des poudres (de 100 μm à 1 mm de diamètre) dans de l'acide nitrique entre 4 et 8 M, à des températures entre 70°C et 90°C. Ils trouvent un ordre proche de 2 pour l'acide nitrique.

Aux très faibles acidités ($[\text{HNO}_3] < 1 \text{ N}$), une grande diminution des vitesses de dissolution est observée. En observant le diagramme de Pourbaix de l'uranium (en milieu aqueux) présenté en figure 7, lorsque la solution atteint un pH de 2,9 et en milieu oxydant, UO_2^{2+} devient instable thermodynamiquement pour former le cation $(\text{UO}_2)_2\text{O}^{2+}$. Les auteurs montrent que la réaction ne consomme plus que 1,8 moles d'acide pour une mole d' UO_2 au lieu de 3 pour les plus fortes acidités. Aux très fortes acidités ($[\text{HNO}_3] > 16 \text{ N}$), il y a de nouveau une chute importante des vitesses de dissolution, pouvant correspondre à la chute de la concentration en acide nitreux à de telles acidités.

Influence générale des conditions opératoires

Le Tableau 6 répertorie et compare des vitesses de dissolution pour le dioxyde d'uranium suivant différents auteurs et pour différentes conditions opératoires mises en œuvre :

Tableau 6 : tableau comparatif de cinétiques de dissolution du dioxyde d'uranium

Auteurs	Conditions	Vitesses spécifiques de dissolution ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)	Observations
Sakurai, Takahashi (1988)	Pastilles (7 mm de diamètre, 5 mm d'épaisseur) Batch 100 mL T = 100°C 3,4 M < $[\text{HNO}_3]$ < 12,4 M	$4,2\cdot 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ à $2\cdot 10^{-2} \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$	
Uriarte, Rainey (1965)	Pastilles (1,06 cm de diamètre, 1,59 cm de longueur)	$1,5\cdot 10^{-5} \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ à $1,0\cdot 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$	Pas de données sur le volume d'acide employé

	Densité 10,3 g/cm ³ Batch 2 M < [HNO ₃] < 15,6 M ébullition		
Taylor et al. (1963)	Pastilles Densité 10 g/cm ³ Batch 700 mL 2 M < [HNO ₃] < 14 M ébullition	6,7.10 ⁻⁵ g.m ⁻² .s ⁻¹ à 1,4.10 ⁻⁴ g.m ⁻² .s ⁻¹	
Inoue, Tsujino (1984)	800 g de poudres de granulométrie 2 à 10 µm Surface spécifique 1,8 m ² /g 0,3 M < [HNO ₃] < 10 M Batch 400 mL	9,26.10 ⁻¹ g.m ⁻² .s ⁻¹ à 18,5 g.m ⁻² .s ⁻¹	
Ikeda, Yasuike, Nishimura (1995)	Poudres de granulométrie allant de la gamme 90-150 µm à 850-1000 µm) Batch 300 mL 1 g de poudre [HNO ₃] = 8 M [HNO ₂] = 0,024M T = 80°C	3,83.10 ⁻⁵ g.m ⁻² .s ⁻¹	Pas de données concernant la surface spécifique des poudres
Homma, Koga Matsumoto (1993)	Pastilles (14,5 mm de diamètre, 20 mm de longueur) Batch 500 mL T = 95°C [HNO ₃] = 5 M	8.10 ⁻¹ g.m ⁻² .s ⁻¹	
Fukasawa, Ozawa (1986)	Pastilles (10 mm de diamètre et 11,3 mm de long) T = 90°C Batch 700 mL [HNO ₃] = 7,4 M	1,83.10 ⁻⁴ g.m ⁻² .s ⁻¹	
Ikeda, Yasuike, Nishimura (1999)	Pastilles irradiées pulvérisées, granulométries allant de la gamme 90-150 µm à 850-1000 µm 3 M < [HNO ₃] < 4 M T = 25 °C Batch 300 mL	1,49.10 ⁻⁵ g.m ⁻² .s ⁻¹	Vitesse 48 fois supérieure à celle d'une dissolution de pastille non irradiée dans les mêmes conditions

Il est à noter que les références reportées dans le tableau 6 font toutes état de dissolutions en réacteur batch (et pas en continu). Or des données sur la dissolution en continu sont nécessaires à la compréhension des phénomènes se produisant au sein du dissolvant-roue dans un premier temps, et au développement des procédés de dissolution en continu envisagés dans le futur dans un deuxième temps. En effet, la dissolution en continue se distingue de la dissolution batch sur plusieurs points importants:

- La pré-existence, en continu, des espèces catalytiques, et produit de réaction ;

- La continuité des niveaux de concentration de ces espèces ;
- La constance des surfaces spécifiques.

Ceci en fait un milieu d'étude plus favorable, mais expérimentalement plus difficile à mettre en œuvre.

De grandes disparités sont rencontrées tant en ce qui concerne les conditions opératoires qu'au niveau des ordres de grandeur obtenus pour les vitesses de dissolution. Il est très difficile de tirer des conclusions générales de ces essais. Une grande tendance est cependant commune à la plupart de ces études : des espèces autocatalytiques se formeraient au sein du milieu réactionnel en cours de dissolution.

4.2.4. Un effet autocatalytique ?

Herrmann (1984) a réalisé une étude sur la dissolution de pastilles de dioxyde d'uranium non irradiées dans de l'acide nitrique. Au cours de ce travail, il étudie notamment l'influence de l'agitation sur la dissolution :

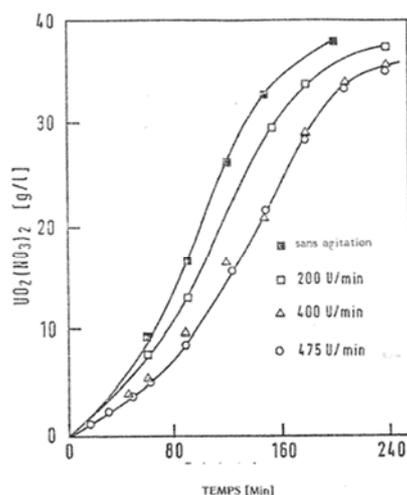


Figure 9 : Influence de la vitesse d'agitation sur la dissolution de pastilles d' UO_2 . $HNO_3=6M$ à $95^\circ C$

Il est très clair qu'augmenter l'agitation diminue la vitesse de réaction. Lors de leurs essais de dissolution de pastilles en réacteur batch, en acide nitrique de 2 M à 14 M et à ébullition, Taylor et al. (1963) trouvent également qu'une agitation rapide peut réduire jusqu'à un facteur 4 la vitesse de dissolution (figure 10). Pour ce montage expérimental, il existerait toutefois un seuil d'agitation (environ 500 trs/min) au-delà duquel la cinétique ne serait plus modifiée.

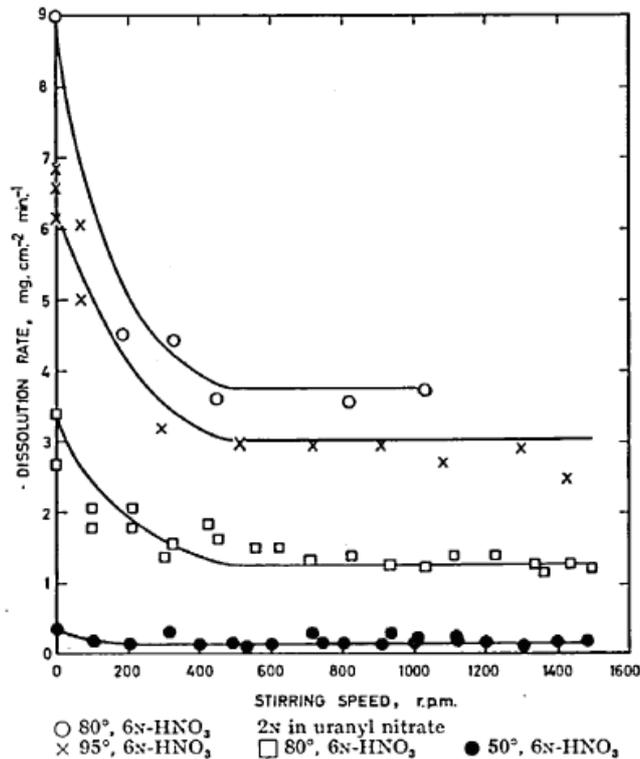


Figure 10 : Vitesse de dissolution en fonction de l'agitation

Un produit de la réduction de l'acide nitrique pourrait expliquer cet effet autocatalytique (l'augmentation de l'agitation induirait localement, à la surface du solide, une diminution de la concentration de catalyseur). Il est dès lors légitime de s'intéresser aux gaz de dissolution et à l'acide nitreux, qui font l'objet des deux paragraphes suivant.

4.2.5. Rôle de l'acide nitreux

L'acide nitreux a un rôle plutôt ambigu sur la dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique : de nombreuses études le caractérisent de manière affirmée comme catalyseur des réactions de dissolution nitrique, d'autres concluent à son influence non significative sur la cinétique. En parallèle, des études sur la dissolution des carbures d'uranium montrent une influence très significative de l'acide nitreux (Maslennikov et al., 2009).

Au terme d'acquisitions expérimentales en batch sur des poudres de 300 μm d'oxyde d'uranium non irradié avec ajouts variables d'ions nitrites entre 0,05 et 0,20 M, Ikeda, Yasuie et Nishimura (1995) proposent explicitement une expression cinétique représentant l'influence de l'acide nitreux sur la vitesse de dissolution par unité de surface de la poudre notée r (exprimée en $\text{mol.m}^2.\text{s}^{-1}$) selon une fonction affine :

$$r = (k_a + k_b[\text{HNO}_2])[\text{HNO}_3]^{2.3} \quad \text{Equation I- 25}$$

avec k_a , k_b deux constantes de vitesse.

La concentration en acide nitreux augmente en début de réaction pour atteindre une valeur constante puis une décroissance en fonction du temps. Cela est observé pour toutes les températures étudiées (de 70°C à 105°C). Il est très visible qu'une augmentation de la température de réaction conduit à une diminution significative de la concentration en acide nitreux. La réaction est en effet accélérée par une augmentation de température.



Equation I- 26

Il vient donc qu'une augmentation de la température conduit à une augmentation des constantes de vitesse k_a (forte) et k_b (modérée), et en parallèle à une diminution de la concentration en acide nitreux : le poids du terme $k_b[\text{HNO}_2]$ diminue donc fortement avec la température.

Selon Ikeda, Yasuie et Nishimura, c'est autour de l'ébullition que la concentration en acide nitreux dans le milieu réactionnel est la plus faible. Cela pourrait expliquer le constat de Taylor, Sharratt et al. (1962) qui montrent que la vitesse de dissolution nitrique du dioxyde d'uranium est divisée par un facteur pouvant aller de 2 à 5 par rapport à la valeur attendue à la même température et sans ébullition.

D'autres observations expérimentales conduisent à penser que l'acide nitreux catalyse la dissolution nitrique du dioxyde d'uranium :

- L'augmentation de l'agitation du milieu qui conduit à une diminution de la vitesse de dissolution par une diminution supposée de la concentration en acide nitreux à l'interface d'un facteur 5 à 10 (Taylor et al., 1963) ;
- L'augmentation de la taille de particules d' UO_2 de 100 μm à 1000 μm conduit à une diminution de la vitesse de dissolution (par unité de surface comparable par ailleurs) d'un facteur 2 (Ikeda et al., 1995) dans le cas où aucun acide nitreux n'est rajouté. En présence d'un excès de HNO_2 maintenu constant, cette vitesse de dissolution devient constante. La concentration en acide nitreux, issu de la dégradation de l'acide nitrique, serait donc localement moins grande au fur et à mesure que la surface du solide augmente.

Il a été vu que l'acide nitreux est en équilibre avec les oxydes d'azote gazeux (NO_x). Il est donc intéressant de les étudier également.

4.2.6. Oxydes d'azote gazeux générés en cours de dissolution

Sakurai et al. (1988) ont étudié la composition de la phase gaz formée (par chimiluminescence) lors de la dissolution de pastilles de dioxyde d'uranium en milieu nitrique, en faisant varier soit l'acidité du milieu de dissolution, soit sa température. Le volume gazeux collecté est important et représente entre 600 et 1200 fois celui du solide à l'état initial (de 60 à 120 mL environ). Les auteurs observent alors que la température ne modifie pas la composition de la phase gaz alors que l'acidité a une sensible influence sur cette dernière. Les principaux gaz en présence au cours de la dissolution mise en œuvre

sont le monoxyde et le dioxyde d'azote (respectivement NO et NO₂). Leurs résultats sont reportés dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Composition de la phase gazeuse après dissolution d'UO₂ en milieu nitrique, en fonction de la concentration en acide nitrique

Weight of a UO ₂ Pellet (g)	HNO ₃ Concentration (M)	Time for Dissolution (min)	Amount and Composition of the NO _x Collected ^a			
			Total (mol × 10 ³)	NO (%)	NO ₂ (%)	Error (%) ^b
1.0195(A)	3.4	~4	2.673	86	14	< ±1
1.0050(A)	4.5	~3	2.599	84	16	< ±1
0.9904(A)	6.7	~1	2.718	75	25	±1
1.0057(A)	8.1	~1	3.642	45	55	±2
0.9406(B)	12.5	20	4.956	18	82	< ±1

^aVolume of HNO₃ solutions = 100 ml; temperature = 100 ± 1°C; flow rate of the carrier gas N₂ = 15 cm³/min.

^aDissolution of 1 g of UO₂ theoretically produces 2.469 × 10⁻³ mol NO when reaction (1) proceeds and 7.407 × 10⁻³ mol NO₂ when reaction (2) takes place.

^bChange in the NO_x composition due to formation of N₂O₃.

Ce qui est traduit sous forme graphique par la figure suivante :

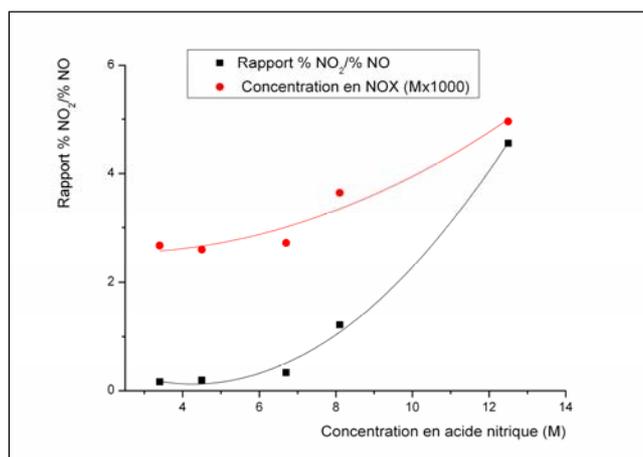
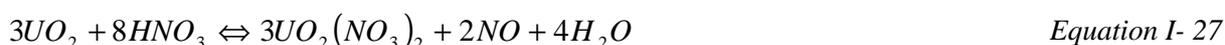


Figure 11: Composition de la phase gazeuse en fin de dissolution de 1g d'UO₂ suivant la concentration en acide nitrique

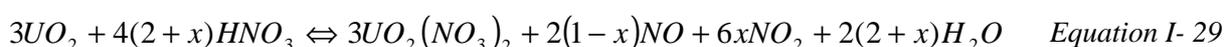
Plus la concentration en acide nitrique augmente, plus la proportion en NO₂ augmente. Or il est possible d'écrire la réaction de dissolution du dioxyde d'uranium telle que :



Cette réaction serait donc, en milieu acide, vite suivie par la réaction de décomposition de NO selon :



C'est donc l'équilibre de cette réaction qui contrôlerait la composition de la phase gaz lors de la dissolution. La réaction de dissolution pourrait alors s'écrire, avec x la fraction de NO convertie en NO₂, selon :



L'hypothèse est émise qu'à partir de 6,7 M en acide nitrique, la présence de nitrate d'uranyle tendrait à augmenter la proportion de NO dans la phase NO_x.

Herrmann (1984) s'intéresse à la composition de la phase NO_x, cette fois en fonction de l'avancement de la réaction (Figure 12) NO et NO₂ sont analysés par chimiluminescence, N₂O par infrarouges.

L'auteur montre que le rapport $\frac{NO_2}{NO}$ n'est pas constant au cours de la dissolution (il serait constant jusqu'à un avancement de 70% environ puis augmenterait ensuite).

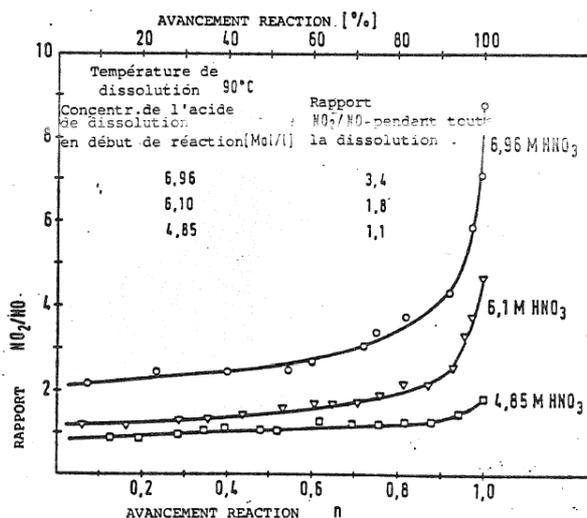


Figure 12 : Variation du rapport NO₂/NO en fonction de l'avancement

Contrairement à Sakurai qui ne voyait pas d'influence de la température sur la composition de la phase gaz, une augmentation de la température de 60 à 97,5°C ferait augmenter le rapport $\frac{NO_2}{NO}$ de 1,4 à 11.

La consommation d'acide nitrique pour former des oxydes d'azote augmente donc très nettement avec la température de dissolution.

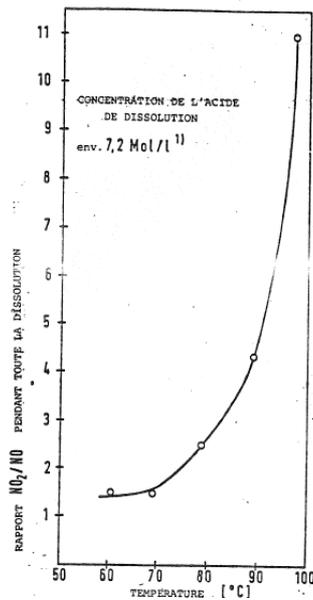


Figure 13 : Variation de la moyenne du rapport NO₂/NO pendant toute la dissolution en fonction de la température

Lors de ces études, des précautions ont été prises pour limiter les réactions entre les gaz de dissolution (prélèvement très rapide et dilution dans le diazote). Reposant sur l'étude de la composition finale de la phase gazeuse, elles permettent donc d'évaluer assez fidèlement les quantités finales de NO_x à traiter en sortie de procédé. Cependant, les gaz n'ont pas été suivis in-situ au cours de la dissolution, ce qui ne permet pas de préciser le mécanisme mis en jeu. Un suivi en ligne de la composition de la phase NO_x sans écrantage par l'importante concentration en acide nitrique pourrait apporter des informations intéressantes.

BILAN : Cette synthèse bibliographique permet de se rendre compte de la complexité des phénomènes rentrant en jeu lors de la dissolution nitrique du dioxyde d'uranium. La littérature regroupe finalement de nombreuses données de dissolution qu'il est difficile de comparer, tant les conditions expérimentales diffèrent (morphologie de l'oxyde, propriétés intrinsèques, notamment liées à la fabrication du solide, à l'acidité du milieu réactionnel, aux températures d'étude, aux quantités mises en œuvre...). Il manque également des données sur les dissolutions de combustible en continu, quasi absentes de la littérature. Les travaux de thèse devront donc aborder le problème de la modélisation des mécanismes de dissolution avec une nouvelle méthode d'étude, plus adaptée à la compréhension du procédé industriel en place et permettant d'avoir des informations fondamentales sur les phénomènes interfaciaux se produisant pendant la dissolution ainsi que sur le comportement des gaz dérivés de l'acide nitrique.

La dissolution du dioxyde de plutonium PuO_2 est également très importante pour l'industrie nucléaire. Dans ce cadre, une étude parallèle de l'état de l'art sur la dissolution du dioxyde de plutonium puis de l'oxyde mixte $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ a également été réalisée.

5. Cas du dioxyde de plutonium et de l'oxyde mixte

$(\text{U,Pu})\text{O}_2$

Les données thermodynamiques puis cinétiques appliquées à la dissolution du dioxyde de plutonium seront abordées. Le cas de l'oxyde mixte $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ sera ensuite traité.

5.1. La dissolution nitrique du dioxyde de plutonium

5.1.1. Thermodynamique

Ryan et Bray (1980) ont expliqué en premier l'insolubilité de PuO_2 en milieu acide non complexant par une enthalpie libre standard de dissolution positive. Berger (1991) confirme cela en calculant les enthalpies libres standards des différentes dissolutions (oxydante, réductrice et sans changement de degré d'oxydation), qui lui permettent de calculer les potentiels standards des couples correspondants :

Tableau 8 : Enthalpies libres standards et potentiels standards des réactions de dissolution du dioxyde de plutonium

Réaction	ΔG^0 (kJ.mole^{-1})	E^0 (V_{ENH})
$\text{PuO}_2 \rightarrow \text{Pu}^{3+}$	-64,96	-0,67
$\text{PuO}_2 \rightarrow \text{Pu}^{4+}$	42,04	
$\text{PuO}_2 \rightarrow \text{PuO}_2^+$	138,2	1,43
$\text{PuO}_2 \rightarrow \text{PuO}_2^{2+}$	231,1	1,20

La dissolution réductrice est donc thermodynamiquement possible. Les dissolutions oxydantes sont thermodynamiquement impossibles sans complexation des ions en solution (par exemple, d'après Ivanov et Nikitina (1995), la dissolution par l'ozone est possible car il y a formation d'un complexe $\text{Pu}^{4+}\text{-O}_3$).

La dissolution du dioxyde de plutonium sans changement de degré d'oxydation est défavorisée d'un point de vue thermodynamique, à moins que le Pu(IV) ne soit complexé. Ryan et Bray ont calculé une solubilité théorique estimée à une centaine de grammes de PuO_2 par litre de solution d'acide nitrique

concentré, à 100°C. Cette valeur doit cependant être sous-estimée étant donné que seule est considérée la formation du complexe $\text{Pu}(\text{NO}_3)^{3+}$.

Quatre réactions de dissolution doivent être envisagées en raison de la valence du plutonium dans le dioxyde de plutonium et des degrés d'oxydation en solution aqueuse acide. Le PuO_2 peut être dissous par une réduction libérant Pu^{3+} , ou sans changement de degré d'oxydation conduisant à Pu^{4+} . Deux réactions de dissolution par oxydation donnant PuO_2^+ et PuO_2^{2+} sont également à considérer.

5.1.2. Cinétique

La vitesse de dissolution de PuO_2 en milieu nitrique est possible thermodynamiquement (car il y a complexation du Pu(IV) en solution). Cette dissolution est d'autant plus lente qu'il a été calciné à haute température. Selon Nikitina et al. (1995), la présence d'agents complexants (HF), oxydants (Ag(II), Ce(IV)) ou réducteurs (Cr(II)) augmente cette vitesse de dissolution de $5,6 \cdot 10^{-4} \text{ g.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ g}^{-1} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (soit de 2 à $4 \text{ g.L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$).

Comme dans le cas du dioxyde d'uranium ou des métaux, les données cinétiques concernant la dissolution du PuO_2 en milieu nitrique sont difficilement comparables. Les conditions expérimentales (acidité, caractéristiques de la cible : pastilles (Uriarte et al., 1965), microsphères (Horner et al., 1977), ou poudres) diffèrent en effet beaucoup. Le tableau 9 répertorie quelques vitesses de dissolution du dioxyde de plutonium.

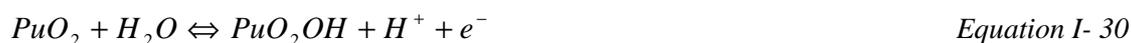
Tableau 9 : Quelques vitesses de dissolution dans la littérature.

Conditions expérimentales	Vitesse spécifique de dissolution ($\text{g.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	Réf.	Observations
HNO_3 (4 M) à ébullition	$4,3 \cdot 10^{-8}$	Ryan, Bray (1980)	
HNO_3 (2-16 M) à ébullition	$2,5 \cdot 10^{-6}$	Horner et al. (1977)	[HNO_3] sans influence
HNO_3 (12 M) à 90°C	$4,8 \cdot 10^{-7}$	Nikitina et al. (1995)	
HNO_3 (7-14 M) à ébullition	$1,8 \cdot 10^{-8} \times C_{\text{HNO}_3}^4$	Uriarte et al. (1965)	Pastille
HNO_3 (4 M) + Ce(IV) (10^{-2} M) à ébullition	$3,3 \cdot 10^{-3}$	Uriarte et al. (1965)	Pastille
HNO_3 (4 M) + Ce(IV) ($4,35 \cdot 10^{-3}$ M) à 70°C	$7,1 \times 10^{-5}$	Ivanov, Nikitina (1995)	
HNO_3 (4 M) + Ag(II) ($3 \cdot 10^{-2}$ M) à 25°C	$3,0 \times 10^{-4}$	Bourges, Madic et al. (1986)	

5.1.3. Mécanisme de dissolution

Deux thèses ont étudié la dissolution du PuO₂ en milieu nitrique (Berger en 1991, Machuron-Mandart en 1991). La dissolution du dioxyde d'uranium dans ce même milieu a été aussi étudiée et Berger utilise l'analogie des structures cristallines de ces deux dioxydes pour décrire un mécanisme de dissolution des dioxydes d'U, Am, Np et Pu.

Il en déduit que la première étape de la dissolution du PuO₂ serait constituée par l'oxydation en phase solide de Pu(IV) en Pu(V). Cette étape est suivie de la dissolution sous la forme de PuO₂⁺, qui s'oxyde ensuite en PuO₂²⁺. Cette dernière étape est très rapide et peut avoir lieu en surface. Le mécanisme s'écrit alors suivant :



Après avoir eu un aperçu de ce qu'est la dissolution du dioxyde de plutonium en milieu nitrique, il est intéressant d'observer les différences entre la dissolution de l'UO₂ et celle de l'oxyde mixte (U,Pu)O₂ en milieu nitrique.

5.2. Cas de l'oxyde mixte (U,Pu)O₂

Le procédé MIMAS a été retenu par COGEMA pour la fabrication du combustible MOX dans l'usine MELOX. Un mélange mécanique des poudres d'UO₂ et de PuO₂ en plusieurs étapes conduit à une répartition homogène du plutonium dans les pastilles, dont les deux principales sont la préparation d'un mélange-mère enrichi à 25 % de PuO₂ puis la dilution jusqu'à la teneur nominale dans la poudre d'UO₂ brute.

Une étude bibliographique réalisée par S. Pillon (1991) aboutit aux conclusions suivantes :

Un oxyde mixte (U,Pu)O₂ est soluble dans l'acide nitrique 5,5 N à condition que sa teneur en Pu soit inférieure à 55 %. En deçà de cette teneur, la vitesse de dissolution va dépendre de plusieurs paramètres :

- acidité et température du bain ;
- teneur en plutonium de l'oxyde mixte ;
- écart à la stœchiométrie de l'oxyde (les valences du plutonium inférieures à 4 semblent favoriser thermodynamiquement la solubilité) ;
- densité (plus le matériau est poreux, plus il est soluble).

Fournier (2001) conclut que les oxydes mixtes ont un comportement à la dissolution en milieu nitrique qui se distingue de celui de l' UO_2 seul. Ses travaux démontrent que le dioxyde de plutonium est insoluble. A des teneurs inférieures à 6,5 g/L, le Pu(IV) et le Pu(VI) ont cependant peu d'influence sur la dissolution de $(\text{U,Pu})\text{O}_2$.

Les essais concernant l'influence de l'acidité du milieu ont par ailleurs montré que les rôles des protons et des ions nitrates doivent être considérés séparément. C'est la protonation des sites de surface de l'oxyde mixte qui constituerait l'étape limitante lors de la dissolution. L'hypothèse serait que les sites en surface de l'oxyde mixte se protonnent beaucoup moins bien que pour du dioxyde d'uranium seul. Le processus de dissolution semble à la fois soumis à un contrôle diffusionnel et réactionnel, et l'intérêt d'une modélisation faisant intervenir un couplage entre cinétique et hydrodynamique apparaît une nouvelle fois évident.

Les résultats des premières expériences concernant le rôle autocatalytique de l'acide nitreux montrent que la dissolution de l'oxyde mixte en milieu nitrique est le siège de nombreuses réactions faisant intervenir cet intermédiaire. Son influence sur la période d'induction de la dissolution ne serait cependant pas aussi importante que ne le laissent supposer certains auteurs.

BILAN : Il apparaît que le dioxyde de plutonium est difficilement soluble en milieu nitrique. Au-delà d'une certaine teneur en PuO_2 , l'oxyde mixte $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ devient également difficile à dissoudre. Comme dans le cas du dioxyde d'uranium seul, les conditions opératoires ont une influence très grande sur les cinétiques de dissolution.

6. Modélisation cinétique de la dissolution

6.1. Influence de la physico-chimie

Plusieurs modèles rencontrés dans la littérature prennent en compte l'influence de paramètres physico-chimiques (température, taille des particules,...) pour modéliser les réactions solide-gaz et par extension solide-liquide. Un modèle statistique de la dissolution de pastilles d' UO_2 en milieu nitrique est d'abord exposé, puis trois modèles plus généraux appliqués à des réactions solide-gaz.

6.1.1. Modèle statistique de dissolution de pastilles d' UO_2 dans l'acide nitrique

Zhukovskii et al. (1987) proposent un modèle statistique appliqué à la dissolution batch de pastilles de dioxyde d'uranium en milieu nitrique de concentrations comprises entre 6 M et 12 M, à des températures allant de 80°C à l'ébullition.

Selon les expériences réalisées, la dissolution se décomposerait, suivant les auteurs, en trois étapes :

I : Courte période d'induction (5 à 10 minutes) qui correspond d'après les auteurs à une passivation de la surface externe de la pastille (discutable d'après le paragraphe sur la dissolution de l' UO_2 en milieu nitrique, cette période d'induction pourrait pour rappel être le reflet de l'existence d'espèces autocatalytiques, produites en début de réaction) ;

II : Création de la porosité (segment linéaire) ;

III : Segment de dissolution très lente.

La transition entre les deux dernières étapes est indépendante de la concentration et de la température et se produit lorsqu'environ 75 % de la réaction ont été accomplis. Les auteurs expliquent ce phénomène par la présence d'une fraction peu soluble d' UO_2 au sein de la pastille de départ.

Ce modèle ne traduit rien de phénoménologique et est par conséquent peu représentatif de ce qu'il se passe au niveau du grain de solide. Il est plus réaliste de modéliser en faisant intervenir les processus diffusionnel et cinétiques se produisant au niveau de l'interface. Trois grands types de modèles sont bien connus. Ils permettent d'expliquer les réactions solide-gaz, puis par extension solide-liquide. Il est intéressant de les comparer non seulement d'un point de vue phénoménologique mais aussi en prenant en compte le rapport conversion-temps et l'influence de la taille des particules pour choisir le plus approprié au système étudié.

6.1.2. « *Shrinking core model* » : le modèle de la sphère à cœur rétrécissant

Selon ce modèle, lorsqu'une particule solide réagit avec le gaz qui l'entoure, la réaction se produit en surface de la particule. Il apparaît une zone bien délimitée qui séparerait la partie convertie du solide de la partie n'ayant pas encore réagi. Ce front de réaction migre ensuite vers le centre de la particule, au fur et à mesure que la partie non réagie diminue. Deux mécanismes peuvent contrôler la vitesse : l'attaque et la destruction du noyau n'ayant pas réagi (contrôle cinétique), et la diffusion du réactif gazeux dans la couche de produit (contrôle diffusionnel). Ce modèle est reconnu et très utilisé en chimie et en métallurgie et se trouve décrit notamment par Levenspiel (1998). En voici une description sur la figure suivante :

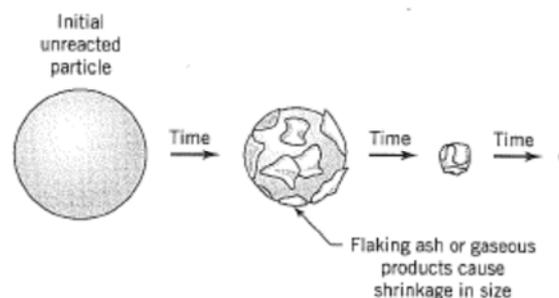


Figure 14 : Schéma descriptif du modèle du cœur rétrécissant

Pour ce modèle, le réactif solide a une porosité assez faible et est donc pratiquement imperméable au gaz. Les fragments de solide formés par failles et fissurations à la surface de la particule réagissent alors très rapidement, le front de réaction laissant finalement une couche de solide totalement converti. Pour une stœchiométrie du type : $A(g) + bB(s) \rightarrow cC(g)$, il n'y a pas de formation de produits solides et les trois étapes suivantes se succèdent :

- Première étape : diffusion du réactif A de la phase gaz dans le film stagnant à la surface du solide ;
- Deuxième étape : réaction à la surface entre le réactif A et le solide ;
- Troisième étape : diffusion des produits de la réaction avec la surface du solide dans le film de gaz jusqu'à la phase fluide proprement dite.

En considérant R le rayon initial de la particule sphérique, r_c le rayon de la particule partiellement convertie, X la conversion à l'instant t , k la constante cinétique de la réaction entre A et le solide à la surface, deux types de lois sont obtenus :

- Dans le cas d'un contrôle chimique, la particule peut être représentée de la manière suivante :

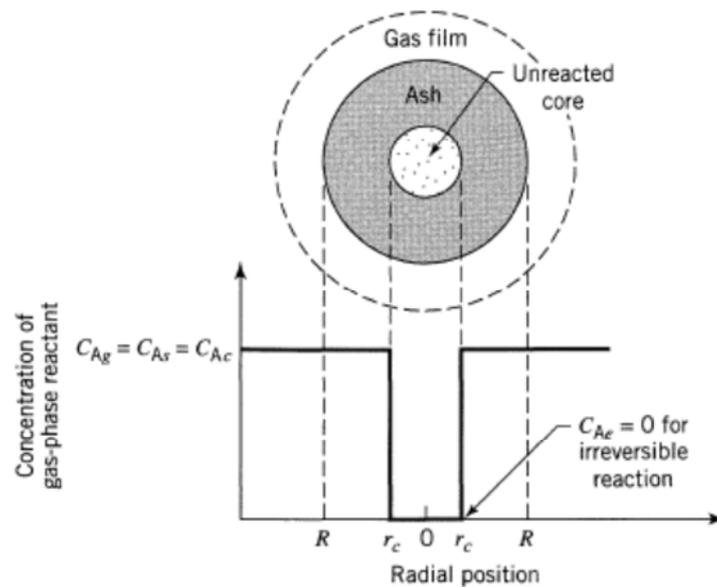


Figure 15 : Représentation de la particule réactive lorsque la réaction est sous contrôle chimique

On définit un temps caractéristique chimique τ_c tel que

$$\tau_c = \frac{\rho_B \cdot R}{b \cdot k \cdot C_A}$$

Il vient alors la loi de vitesse :

$$\frac{t}{\tau_c} = 1 - \frac{r_c}{R} = 1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}} \quad \text{Equation I- 33}$$

- Dans le cas d'un contrôle diffusionnel, la concentration des réactifs et des produits de la réaction entre la particule à cœur rétrécissant et le fluide peut être représentée par :

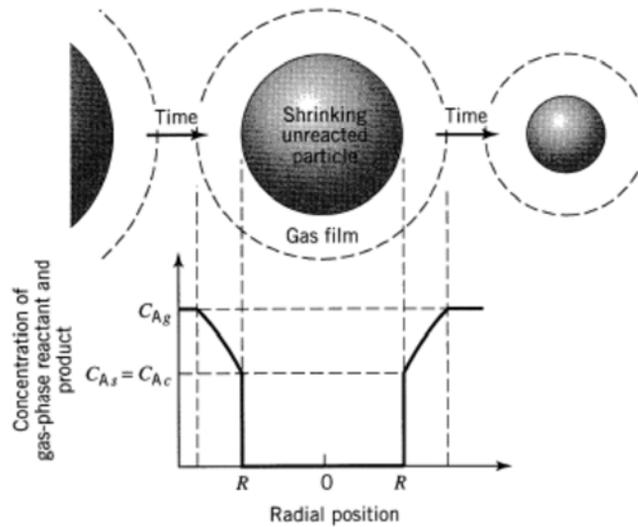


Figure 16 : Représentation des concentrations des réactifs et produits dans le cas d'un contrôle diffusionnel

On définit un temps caractéristique diffusionnel τ_d tel que :

$$\tau_d = \frac{\rho_B \cdot R_0^2}{b \cdot k \cdot C_A}$$

Il vient alors la loi de vitesse :

$$\frac{t}{\tau_d} = 1 - \left(\frac{R}{R_0} \right)^2 = 1 - (1 - X)^{\frac{2}{3}} \quad \text{Equation I- 34}$$

La cinétique de réaction ainsi que la nature du contrôle cinétique des réactions fluide-solide est déduite de la manière dont la conversion des particules est influencée par la taille de la particule et par la température.

- *Influence de la température* : les processus chimiques sont d'ordinaire plus sensibles à des variations de température que les processus physiques de diffusion. Faire varier la température lors des expériences donne donc des informations sur la nature du contrôle cinétique.

- *Influence de la taille de particule* : dans le cas d'un contrôle diffusionnel de la cinétique, le temps est proportionnel au rayon à un exposant allant de 1,5 à 2 (l'exposant diminuant lorsque le nombre de Reynolds augmente). Dans le cas d'un contrôle chimique, il est proportionnel au rayon.

La simplicité des équations et la facilité de comparaison du modèle avec l'expérience ont largement contribué au succès de cette description. Elle représente par ailleurs assez bien la réalité dans un grand nombre de situations. Cependant, quelques observations empiriques le rendent critiquable (la délimitation entre la couche de produit et la surface du solide non encore réagi n'est pas toujours aussi claire, et cette couche de produit peut parfois s'étendre à toute la particule). D'autres modèles, regroupés en deux catégories, permettent ainsi de prendre en compte ces phénomènes :

- le modèle de la particule poreuse ;
- le modèle de la particule dense.

6.1.3. « *Grainy Pellet Model* » : le modèle de la particule poreuse

Sohn et Szekely (1972) considèrent que la particule est initialement poreuse et constituée de grains de tailles et de forme homogènes. La modélisation se fait à deux niveaux : au niveau de la particule, la porosité est assez ouverte et le modèle homogène est utilisé. En parallèle, le modèle du solide à cœur rétrécissant est appliqué au niveau du grain de solide. Le mécanisme est décrit comme suit :

- Le gaz diffuse dans les interstices situés entre les grains constituant la particule avec une diffusivité effective D . Tous les grains de diamètre inférieur à celui de la particule sont attaqués et cette attaque suit le modèle du cœur rétrécissant ;
- La structure du solide reste uniforme d'un point de vue macroscopique et n'est pas affectée par la réaction ;
- La vitesse d'attaque des grains est du premier ordre par rapport au réactif gazeux.

Le schéma suivant permet une meilleure compréhension des phénomènes pris en compte :

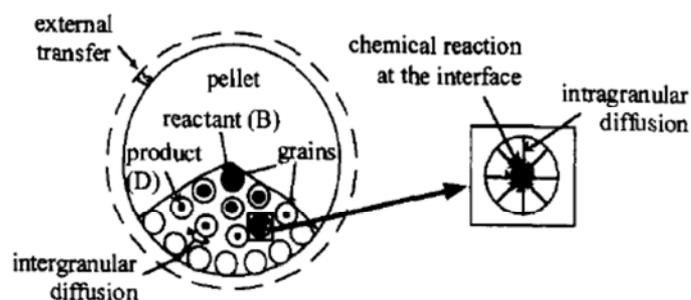


Figure 17 : Les différents mécanismes du Grainy Pellet Model

En considérant τ le temps de conversion complète, τ_d le temps au bout duquel le rayon de la particule non attaquée devient nul, τ_g le temps de conversion d'un grain, τ est exprimé selon l'expression $\tau = \tau_d + \tau_g$.

En notant X la conversion à l'instant t, deux types de lois sont alors obtenus :

Dans le cas d'un contrôle chimique, un ratio de temps caractéristiques ω est introduit, tel que

$$\omega = \frac{\tau_d}{\tau_d + \tau_g}. \text{ Il vient alors:}$$

$$\frac{t}{\tau_{chimique}} = (1 - \omega) \left[1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}} \right] + \omega \left[1 - 3(1 - X)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X) \right] \quad \text{Equation I- 35}$$

Dans le cas d'un contrôle diffusionnel :

$$\frac{t}{\tau_{diffusionnel}} = 1 - 3\left(\frac{r_c}{R}\right)^2 + 2\left(\frac{r_c}{R}\right)^3 = 1 - 3(1 - X)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X) \quad \text{Equation I- 36}$$

Un autre modèle, similaire fait intervenir une particule solide initialement dense.

6.1.4. « Crackling core model » : la particule, initialement dense, devient poreuse

Pour ce modèle, le solide est initialement dense. Des fissures se forment à la surface et deviennent de plus en plus profondes ; le cœur non réagi rétrécit alors, laissant derrière lui une structure poreuse. Selon Park et Levenspiel (1975), le mécanisme d'attaque se décompose en plusieurs étapes :

- Le gaz attaque l'extérieur de la particule et cause la formation de failles et fissures. Le front de réaction migre vers l'intérieur de la particule, et le noyau non réagi se réduit jusqu'à un état final atteint à $t = \tau_C$.
- Le solide laissé après le passage du front d'attaque est constitué d'une structure granulaire ne ralentissant pas le passage du gaz. Le gaz a alors une concentration C_A au niveau des fractures et failles.

Chaque grain de solide réagit alors avec le gaz en suivant le modèle à cœur rétrécissant. Le temps de conversion totale au niveau des grains est τ_G .

La vitesse d'attaque du cœur non réagi et des grains est du premier ordre par rapport au réactif gaz.

Deux progressions différentes sont possibles suivant que $\tau_C > \tau_g$ ou $\tau_C < \tau_g$. Par exemple lorsque $\tau_C > \tau_g$, les grains les plus externes de la particule sont totalement convertis avant que le front

d'attaque n'atteint le centre de la particule. Par conséquent, il est possible d'observer trois zones différentes : un noyau interne vierge de réaction, une enveloppe externe totalement convertie, et entre les deux un solide partiellement converti. Les différentes étapes sont retranscrites sur le schéma suivant :

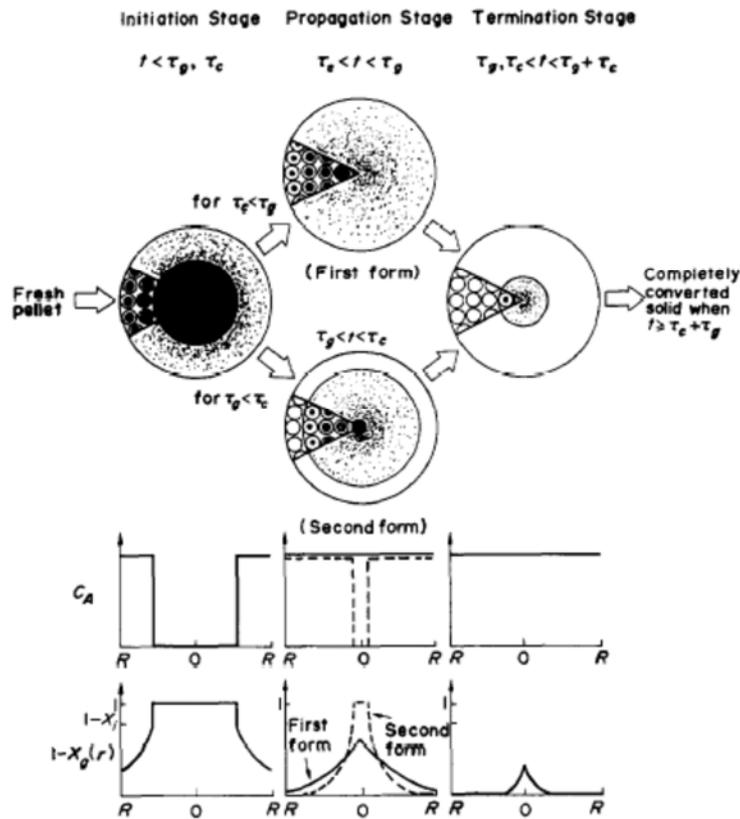


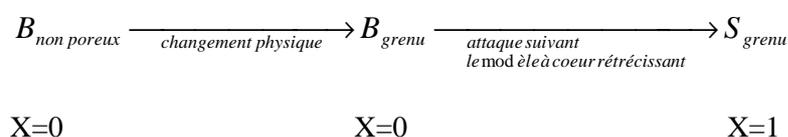
Figure 18 : Les différentes étapes du cracking core model

Le temps de conversion totale de la particule est donné par la somme du temps au bout duquel le front de réaction arrive au centre de la particule et du temps de conversion complète des grains, soit $\tau = \tau_G + \tau_C$. Les temps τ et τ_C sont donc deux paramètres indépendants de ce modèle. Park et

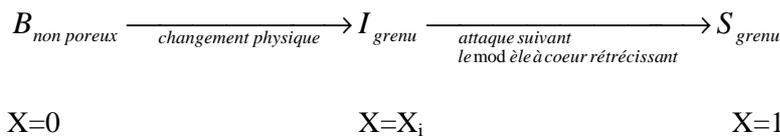
Levenspiel utilisent leur ratio ω défini selon $\omega = \frac{\tau_C}{\tau} = \frac{\tau_C}{\tau_C + \tau_G}$.

Dans certains cas, l'attaque du cœur non réagi n'induit qu'un changement physique de la particule, mais parfois cela implique également la formation d'un intermédiaire réactionnel I de conversion X_i . Il y a donc deux possibilités :

Dans le cas d'une seule réaction :



Dans le cas de deux réactions :



Des expressions analytiques ont été trouvées par Park et Levenspiel dans le cas de plusieurs géométries. Les expressions correspondent aux particules sphériques avec des grains eux-mêmes sphériques. Complexes, elles sont retranscrites en annexe 2.

6.1.5. Comparaison entre ces différents modèles

Park et Levenspiel (1977) dressent un comparatif entre les différents modèles abordés précédemment.

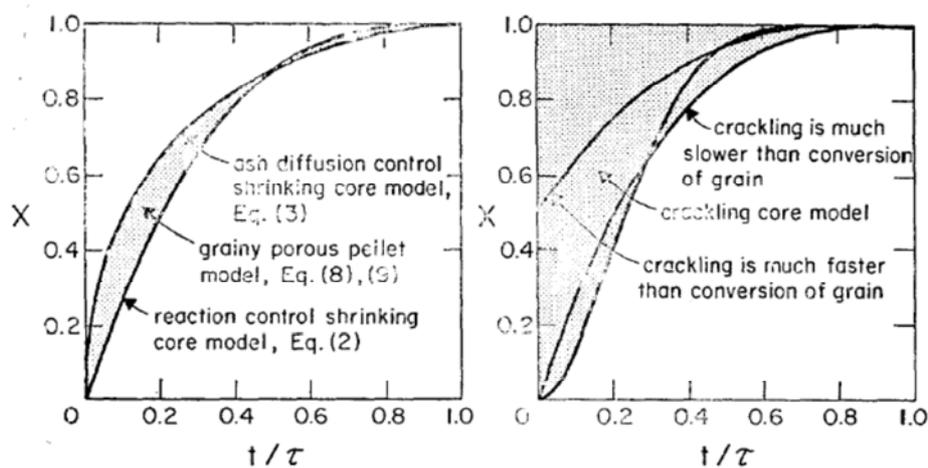


Figure 19 : courbes de conversion des modèles à deux paramètres

A gauche : pour le grainy Pellet Model- A droite : pour le crackling core model

Pour le « Grainy Pellet Model », les courbes se situent entre les extrêmes du modèle à cœur rétrécissant. Ces courbes, convexes, ne sont pas très différentes de celles tracées pour le modèle à cœur rétrécissant. Pour le « crackling core model », les courbes ont des formes plus variées, allant de courbes convexes à sigmoïdales, avec période d'induction, avec un très fort saut initial, etc.

Cas limite à $\omega = 0$

Ce cas est retrouvé quand la conversion du grain est très lente ou quand la diffusion (cas du « Grainy Pellet Model ») ou la formation de fissures et failles (cas du « Crackling Core Model ») est très rapide. Chacun de ces modèles prévoit la conversion uniforme des grains au sein de la particule. Le temps de conversion complète pour la particule devient celui au bout duquel les grains sont convertis, et les expressions donnant les relations conversion-temps dépendent des mécanismes contrôlant la conversion des grains.

Dans le cas du « crackling core model », la courbe de conversion présente un fort saut initial suivi d'une augmentation lente près des 100% de conversion. Le « crackling core model » peut aussi traiter des cas où la conversion augmente jusqu'à une valeur limite considérablement sous la conversion complète.

Cas limite à $\omega = 1$

La conversion des grains est très rapide par rapport à la diffusion du gaz au sein de la particule (cas du « Grainy Pellet Model ») ou que la vitesse de formation des fractures à la surface du solide (cas du « crackling core model »). Les grains ayant réagi sont confinés à une très petite couche ou dans une faille suivant le modèle. Dans ce cas extrême, le « Grainy Pellet Model » se rapproche du cas de la diffusion limitante pour le modèle du cœur rétrécissant, alors que le « Crackling core model » se rapproche de celui d'une réaction limitante.

Sélection d'un modèle

Le choix entre l'un et l'autre devrait principalement s'appuyer sur les résultats expérimentaux. Plus le solide va subir des changements structuraux importants (de dense à poreux), plus le « crackling core model » sera représentatif. Pour une dissolution de particules, il est alors nécessaire d'introduire le concept de bilans de population.

6.1.6. Bilans de population pour un procédé de dissolution en continu

Steemson et White (1987) s'intéressent à l'influence de la distribution de tailles de particules sur la dissolution. L'objectif de leur travail est de développer des techniques permettant de prédire la distribution de taille des cristaux et leur réduction au cours d'un procédé de dissolution continue, pour une population de distribution de tailles donnée en entrée du procédé. Le cas où la vitesse de dissolution est indépendante de la taille de particules, puis le cas où elle dépend linéairement de cette taille de particules sont considérés. Dans chaque cas, des modèles analogues à ceux utilisés pour les procédés de cristallisation sont mis à profit.

Le bilan de population correspond à l'équation de conservation classique :

$$\text{Accumulation} = \text{entrée} - \text{sortie} + \text{génération}$$

Rubisov et Papangelakis (1997) appliquent cette relation à un nombre de particules de propriétés connues en employant une fonction densité de population, ψ . En considérant la taille de particules comme l'unique propriété variable, $\psi(D)$ est définie telle qu'à un temps t , $\psi(D)dD$ représente le nombre de particules dont la taille est comprise entre D et $D+dD$ par unité de volume de travail. En considérant que seuls des changements continus de tailles de particules peuvent se produire (pas d'agglomération), l'équation de bilan de populations dans un réacteur continu devient :

$$\frac{\partial}{\partial t}(V\psi_j) = Q^{in}\psi_j^{in} - Q^{out}\psi_j - V \frac{\partial}{\partial D}(\dot{D}_j\psi_j) \quad \text{Equation I- 37}$$

Avec V le volume de la suspension, Q^{in} et Q^{out} les débits volumiques d'entrée et de sortie de la suspension à travers le réacteur, \dot{D}_j la vitesse de changement de taille de particules. L'indice j traduit le fait que l'équation doit être écrite pour chaque type de particules participant à la réaction.

La vitesse de dissolution d'une particule, ici notée \dot{D}_1 , est normalement fonction de la concentration en réactifs participant à la réaction. Dans cet article et pour simplification, il est supposé que la vitesse de dissolution est indépendante de la taille de particules (ce qui est faux d'après ce qui a été vu précédemment).

BILAN : Si les modèles actuels permettent de trouver des tendances de comportements à la dissolution, ils restent cependant simplistes en ne prenant pas en compte le couplage entre l'hydrodynamique et la cinétique au sein du réacteur. Le manque de données expérimentales empêche également d'obtenir une représentativité satisfaisante des modèles mis en place. Par exemple, le rôle des produits de dissolution et de l'état de surface n'est, par manque de données, pas pris en compte. Les travaux de thèse auront pour objectif l'obtention d'une modélisation représentative de la chimie en solution, avec un couplage entre l'hydrodynamique et la cinétique au sein du milieu réactionnel.

CONCLUSION GENERALE DU CHAPITRE

La complexité des propriétés du milieu nitrique et la non uniformité à la fois des solides dissous et des conditions opératoires étudiées dans les divers essais exposés conduit à une grande inhomogénéité des vitesses de dissolution trouvées pour le dioxyde d'uranium. En ce qui concerne le dioxyde de plutonium, la même inhomogénéité est retrouvée, mais cet oxyde semble globalement être réfractaire à la dissolution en milieu nitrique, de même que l'oxyde mixte $(U,Pu)O_2$ à partir d'une certaine concentration de plutonium en son sein.

Un grand volume de gaz de dissolution est produit. Ce volume de gaz a des effets évidents sur l'ensemble de la dissolution : il peut par exemple conduire à la production de mousses, mais il a aussi certainement des effets importants sur les cinétiques locales, notamment à l'échelle du grain de matière.

La dissolution oxydante est de plus probablement autocatalytique, c'est-à-dire que la dissolution produit elle-même une espèce capable de catalyser sa réaction. Ce catalyseur, pour être efficace, doit résider à l'interface réactionnelle.

L'état de l'art a montré que la dissolution d'un grain de solide peut être soumise à un contrôle cinétique diffusionnel ou réactionnel, ou intermédiaire entre les deux.

Enfin, et sans doute à cause des phénomènes ci-dessus, la morphologie de la dissolution est également complexe ; par exemple, le front de dissolution doit certainement emprunter des chemins préférentiels avec des embranchements multiples.

Les modélisations cinétiques jusqu'ici mises en place restent peu représentatives de la réalité des phénomènes se produisant à l'échelle du grain de solide, par manque de données expérimentales à ce niveau. Il est nécessaire d'introduire un modèle prenant en compte les phénomènes se déroulant à l'interface réactionnelle.

REFERENCES DU CHAPITRE I

ABEL E., SCHMID H., The kinetics of the decomposition of nitrous acid, Z. Physik Chem, (1928), vol. 134, pp. 279-300.

BAND A. J., PARSONS R., JONDAN J., Standard Potentials in Aqueous solution, M. Dekker Ed., New York, (1985), p.125.

BAYLISS N.S, WATTS D.W., Spectrophotometry of nitrous acid dissolved in aqueous sulfuric acid, Chem. And Ind., (1955), pp. 1353-1354.

BAYLISS N.S., WATTS D.W., The decomposition of sodium nitrite solutions in aqueous sulphuric and perchloric acids, Aust. J. Chem., (1963), vol. 16, pp. 927-932.

BERGER P., Etude du mécanisme de la dissolution par oxydoréduction chimique et électrochimique des bioxydes d'actinides (UO_2 , NpO_2 , PuO_2 , AmO_2) en milieu aqueux acide, Thèse : Université Paris VI, 1988.

BOURGES J., MADIC C., KOEHLI G., LECOMTE M., Mechanism of the rapid dissolution of PuO_2 under oxidizing conditions and applications, Journal of less common metals, (1986), vol. 122, pp. 303-311.

CAU-DIT-COUMES C., Potentialités du nitrate d'hydroxylamine pour le piégeage de l'iode et des oxydes d'azote dans les effluents gazeux de dissolution du combustible nucléaire irradié, thèse : université de Paris VI, 1998.

DAVIS W., DE BRUIN H.J., New activity coefficients of 0-100 per cent aqueous nitric acid, J. Inorg. Nuclear Chemistry, (1964), vol. 26, pp. 1069-1083.

DEHAUDT P., Le combustible nucléaire et son état physicochimique à la sortie des réacteurs, document interne CEA, juillet 2000.

EYSSERIC C., REYNIER-TRONCHE N., Calcul générique du hold-up solide dans un dissolvant roue- application au cas d'un combustible MOX, document interne CEA, 2005.

FOURNIER S., Etude de la dissolution des oxydes mixtes (U, Pu) O_2 à forte teneur en plutonium, thèse, université Montpellier II, 2001.

FUKASAWA T., OZAWA Y., Relationship between dissolution rate of uranium dioxide pellets in nitric acid solutions and their porosity, J. radioanal. Nucl. Chem., letters, (1986), 106, 6 , pp. 345-356.

GOUMONDY J.P., Cours de traitement des combustibles irradiés, chimie de la dissolution des combustibles « eau légère », document CEA, Octobre 1987.

GREILING H. D., LIESER K.H., Properties of ThO₂, UO₂ and PuO₂ as function of pretreatment and their dissolution in HNO₃, *Radiochimica Acta*, (1984), vol. 35, pp. 79-89.

HAIM A.W., WANG N.Y., BONNER F.T., Reaction between nitrous acid and hydrogen peroxide in perchloric acid medium, *International journal of chemical kinetics*, (1979), vol. 11, pp. 339-341.

HERRMANN B., Dissolution de pastilles d'UO₂ non irradiées dans de l'acide nitrique, document interne CEA, 1984.

HOMMA S., KOGA J., MATSUMOTO S., Dissolution rate equation of UO₂ pellet, *Journal of Nuclear Science and technology*, (1993), vol. 30, pp. 959-961.

HORNER D.E., CROUSSE D.J., MAILEN J.C., USERDA, 1977, rapport ORNL-TM-4716.

IKEDA Y., Acceleration effect of noble metals on dissolution rate of UO₂ powders in nitric acid, *J. Nuclear Science and technology*, (1993), vol. 30, n°5, pp. 485-487.

IKEDA Y., YASUIKE Y., NISHIMURA K., Kinetic study on dissolution of UO₂ powders in nitric acid, *Journal of Nuclear Materials*, (1995), vol. 224, pp. 266-272.

IKEDA Y., YASUIKE Y. et al., Dissolution Behavior of pulverized irradiated fuels in nitric acid solutions, *Journal of Nuclear Science and Technology*, (1999), vol. 36, n°4, pp. 358-363.

IKEDA-OHNO A., HENNIG C., Speciation and structural study of U(IV) and U(VI) in Perchloric and Nitric Acid Solutions, *Inorganic Chemistry*, (2009), vol. 48, pp. 7201-7210.

INOUE A., TSUJINO T., Dissolution rates of U₃O₈ powders in nitric acid, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, (1984), vol. 23, pp. 122-125.

IVANOV Y. E., NIKITINA G.P., Oxidative dissolution of plutonium dioxide in nitric acid in the presence of ozone, *Radiochemistry*, (1995), vol. 37, n°3, pp.197-202.

KIUCHI K., HAYASHI M., HAYAKAWA H., Fundamental study of controlling factors on reliability of fuel reprocessing plant; materials used in nitric acid solutions, *Recod*. 1994.

LEVENSPIEL O., *Chemical Reaction engineering*, Wiley, third edition, 1998, chapitre 25.

LUMME P., TUMMAVUORI J., *Acta Chem. Scand.*, (1965), vol. 19, p. 617.

MACHURON-MANDART X., « Etude de la cinétique et du mécanisme de la réaction de dissolution du dioxyde de plutonium par l'ion Cr(II) en solution acide », thèse : université Paris VI, 1991.

MASCHKA A., Kinetische Bestimmung der Hydrolysenkonstante von Nitrosyldichwefelsäure, Monatsch. Für Chemie, (1953), 84, pp. 872-882.

MASLENNIKOV A., GENIN X., VERMELEUN J., MOISY P., UC oxidation with HNO₂ in aqueous solutions of HNO₃ and HClO, Radiochimica Acta, (2009), vol. 97, pp.571-580.

MEGY J., Les déchets nucléaires et le retraitement, Encyclopaedia Universalis, corpus 13, (1981), pp. 246-251.

MELLER J.W., A comprehensive treatise of inorganic and theoretical chemistry, Longmans London, (1958), vol.8, p.583.

NIKITINA G.P., ZHUKOVA I.N., EGOROVA V.P., Dissolution of plutonium dioxide in nitric acid, Radiochemistry, (1995), vol. 37, n°3, pp. 193-196.

PARK J. Y., LEVENSPIEL O., The crackling core model for the reaction of solid particles, Chemical Engineering science, (1975), vol. 30, pp. 1207-1214.

PARK J. Y., Comparison of Model for the Reaction of Solid Particles, Hwahak Konghak, (1977), vol. 15, n°1, pp. 3-13.

PHILIPPE M., GUE J.P., Etude de la cinétique de dissolution de combustibles UOX « Sous-irradiés », Document interne CEA, 1991.

PLIETH W.J., Encyclopedia of electrochemistry of the Elements, A.J. Bard Ed., New York, (1978), vol. 8, pp. 321-479.

PONCELET F.J., HUGELMANN D. et al., Head end process technology for the new reprocessing plants in France and Japan, The Third International conference on Nuclear fuel Reprocessing and Waste Management, RECOD. 91, (1991), vol. 1, pp. 95-99.

RUBISOV D. H., PAPANGELAKIS V. G., Solution techniques for population balance equations as applied to heterogeneous aqueous processes in stirred tank reactors, Computer chem. Engineering, (1997), vol. 21, n°9, pp. 1031-1042.

RYAN J.L., BRAY L.A., Actinide separations, American Chemical Society, Washington DC, 1980, p. 499-514.

SAKURAI T., TAKAHASHI A., The composition of NO_x generated in the dissolution of uranium dioxide, Nuclear Technology, (1988), n°83, pp. 24-30.

SAUTER F., Comportement viscoplastique du dioxyde d'uranium à haute température, thèse : INP Nancy, 2001.

SCHWARTZ S.E., WHITE W.H., Solubility equilibria of the nitrogen oxides and oxyacids in dilute aqueous solution, *Advances in environmental science and engineering*, (1981), vol. 4, pp. 1-45.

SICSIC D., Corrosion des matériaux de structure dans les milieux de dissolution du combustible usé, document interne CEA, 2009.

SMITH R.M., MARTELL A.E., *Critical stability constants*, (1976), Plenum Press, New York.

SOHN H.Y., SZEKELY J., A structural model for gas-solid reactions with a moving boundary- III. A general dimensionless representation of the irreversible reaction between a porous solid and a reactant gas, *Chemical engineering Science*, (1972), vol. 27, pp. 763-778.

STEEMSON M. L., WHITE E.T., An analysis of continuous dissolution processes by population balance techniques, *Journal of Crystal Growth*, (1987), n°82, pp. 311-317.

TAYLOR R.F., SHARRATT E.W., DE CHAZAL L.E.M, LOGSDAIL D.H., Processing in limited geometry Part III. The dissolution of uranium dioxide sintered pellets in nitric acid, *Chemical Engineering Division, Atomic Energy Research Establishment*, (1962).

TAYLOR R. F., SHARRATT E. W. et al., Dissolution rates of uranium dioxide sintered pellets in nitric acid systems, *J. Appl. Chem.*, (1963), vol. 13, n°1, pp. 32-40.

URIARTE A.L., RAINEY R. H., Dissolution of high density UO₂, PuO₂, and UO₂-PuO₂ pellets in inorganic acids, (1965), Oak Ridge National Laboratory, U.S. Atomic Energy Commission, ORNL-3695.

ZHUKOVSKII Y. M., LUKSHA O. P. et al., Development of a mathematical model for the dissolution of uranium dioxide. Part II : statistical model for the dissolution of uranium dioxide tablets in nitric acid, *Radiokhimiya*, (1987), vol. 29, n°4, pp. 511-515.

CHAPITRE II :
MODELISATION PRELIMINAIRE

1. Introduction

Comme il a été vu dans le chapitre précédent, la dissolution nitrique du dioxyde d'uranium est une réaction complexe, au cours de laquelle se produisent de nombreux phénomènes en solution, encore mal compris et mal représentés par les modèles actuels. Les caractéristiques importantes de la dissolution (la présence importante de gaz de dissolution, l'intervention d'un catalyseur avec une durée de vie limitée, la morphologie de la dissolution, les effets couplés de la cinétique et de l'hydrodynamique) n'ont en effet pas systématiquement été pris en compte.

Il est alors important de redéfinir les données de base à acquérir pour aboutir à une compréhension précise des phénomènes se produisant en solution. Pour pallier le manque d'informations et de précisions de certaines mesures, il est nécessaire de décomposer et modéliser le problème. Les modélisations envisagées s'appliquent sans différenciation soit au cas du cuivre métallique, soit au cas du dioxyde d'uranium (chapitre III, paragraphe 5). Seules les constantes introduites varient. Du fait des travaux ultérieurement réalisés sur le cuivre (chapitre IV), la modélisation décrite par la suite réfèrera à la dissolution de ce matériau.

Ainsi, dans un premier temps un modèle simple de dissolution d'une bille de cuivre métallique dans un réacteur fermé et parfaitement agité est présenté. Ce modèle intègre la résolution numérique des bilans de matière sur l'acide nitrique et le cuivre, avec présence d'une couche limite au voisinage de la bille, sans tenir compte des espèces catalytiques. Dans un second temps, la formation d'espèces autocatalytiques non gazeuses est ajoutée. Le cas du réacteur ouvert idéal sera enfin présenté.

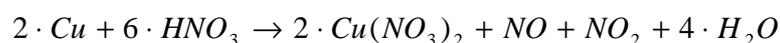
2. La réaction de dissolution du cuivre par l'acide nitrique

L'équation chimique globale régissant la dissolution du cuivre dans l'acide nitrique doit dans un premier temps être définie.

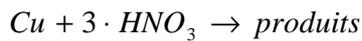
Selon Demir (2004), deux réactions différentes, obtenues par des bilans de matière, sont en jeu selon la concentration de l'acide nitrique utilisé :

- A faible concentration : $3 \cdot Cu + 8 \cdot HNO_3 \rightarrow 3 \cdot Cu(NO_3)_2 + 2 \cdot NO + 6 \cdot H_2O$
- A forte concentration : $Cu + 4 \cdot HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2 \cdot NO_2 + 2 \cdot H_2O$

Ne connaissant pas les conditions précises de concentration en HNO_3 au voisinage de la bille, car celles-ci varient nécessairement, le modèle utilise ici une équation intermédiaire, de rapport $Cu/HNO_3 = 1/3$:



La relation suivante sera retenue :



Equation II- 1

3. Modèle en réacteur fermé agité

La première étape concerne l'élaboration d'un modèle de dissolution d'une bille de cuivre métallique dans l'acide nitrique, dans un réacteur fermé agité, avec présence d'une couche limite à la surface de la bille, et tient compte des espèces Cu et HNO₃, ainsi que d'espèces autocatalytiques représentées dans leur ensemble par une espèce C.

3.1. Description du modèle

Avec ce modèle, la dissolution d'une particule de cuivre métallique par l'acide nitrique est effectuée dans un réacteur fermé agité. Le cuivre est sous forme d'une sphère recouverte d'une couche limite de diffusion, uniforme spatialement, et dont l'épaisseur varie avec l'hydrodynamique de la solution.

La dissolution du cuivre est considérée uniforme dans l'espace. Il en découle la première hypothèse du modèle :

H1 : la bille conserve toujours sa forme sphérique.

La réaction entre Cu métallique et HNO₃ se produit à la surface de la particule. Seules ces deux espèces réactives sont considérées. L'acide est supposé migrer par diffusion uniquement, et sa concentration varie dans la solution externe. Pour être rigoureux, il faudrait tenir compte de son accumulation dans la couche limite et de son gradient de concentration. Cependant, par simplification, et devant le volume négligeable de cette zone, cette accumulation dans la couche limite est négligée. Une deuxième hypothèse du modèle est posée :

H2 : la masse de HNO₃ dans la couche limite est négligeable devant la masse totale d'acide nitrique.

Il en découle ainsi H3 :

H3 : la cinétique de réaction est considérée surfacique et uniquement dépendante de la concentration en acide nitrique dans la couche limite, d'un ordre n, selon l'équation II-2.

$$r = k \cdot C_{Surf, HNO_3}^n \text{ (en mol.m}^{-2}.s^{-1}\text{)}$$

Equation II- 2

L'épaisseur de la couche limite, notée δ , peut être estimée à partir de la diffusivité D de HNO₃ dans l'eau et du coefficient de transfert k_D entre la couche limite et la solution externe selon :

$$\delta = \frac{D}{k_D}$$

Equation II- 3

La surface de contact entre la couche limite et la solution se calcule comme la surface de la bille selon

$$\mathbf{H1} : A = 4\pi \cdot R^2$$

Le coefficient de transfert k_D dépend de l'hydrodynamique dans la solution. Il est estimé par la corrélation de Ranz et Levenspiel pour un grain isolé :

$$k_D = \frac{D}{2 \cdot R} (2 + 0,6 \cdot Re^{0,5} \cdot Sc^{0,33}) = \frac{D}{2 \cdot R} (2 + Sh) \quad \text{Equation II- 4}$$

Avec :

- Re le nombre de Reynolds, qui représente de rapporte entre les forces d'inertie et visqueuses,
- Sc le nombre de Schmidt, qui représente de rapport de la viscosité sur le transfert de matière,
- Sh le nombre de Sherwood,
- ρ la masse volumique de HNO_3 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$),
- μ la viscosité dynamique de HNO_3 ($\text{Pa} \cdot \text{s}$).

Re est estimable à partir de la vitesse moyenne du fluide autour de la bille u_m (pour $R_0 = 0,5$ mm :

$$Re=1 \text{ correspond à } u_m \sim 10^{-3} \text{ m/s) : } Re = 2 \cdot \frac{\rho \cdot u_m \cdot R_0}{\mu}$$

En régime de Stokes (petite particule de solide), on considère que le nombre de Sherwood est constant et que le coefficient de transfert k_D est uniquement fonction du rayon du solide. Il en découle H4 :

H4 : l'évolution du coefficient k_D n'est supposée due qu'à celle du rayon de la bille de cuivre.

Une cinquième hypothèse est introduite et concerne la prise en compte de la production d'une espèce C produite par la dissolution de la sphère. Celle-ci possède des propriétés catalytiques, migre par diffusion et s'accumule uniquement dans la solution, comme l'acide nitrique lui-même. Les espèces catalytiques intervenant lors de la dissolution du cuivre dans l'acide nitrique peuvent être instables, comme c'est le cas par exemple pour l'acide nitreux. Les réactions de décomposition ne seront ici pas prises en compte.

H5 : l'espèce catalytique est produite par la réaction de dissolution, ne s'accumule pas dans la couche limite et ne se décompose pas.

Le modèle peut alors être décrit par le schéma suivant :

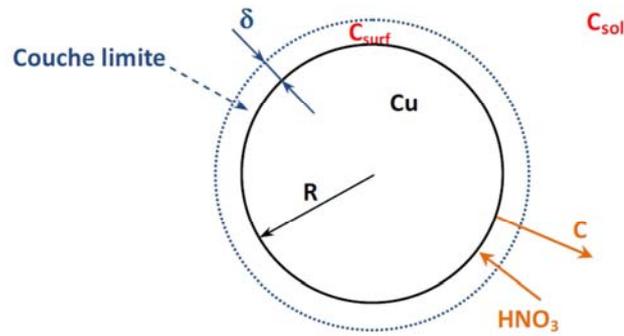


Figure 20 : schéma du modèle de dissolution avec espèces catalytiques

On définit quelle que soit une espèce E:

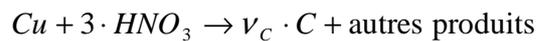
- $C_{sol,E}$ la concentration de l'espèce E dans la solution,
- $C_{surf,E}$ la concentration de l'espèce E dans la couche limite.

3.2. Bilans de matière

Le modèle numérique résout trois bilans de matière : sur le cuivre, sur l'acide dans la solution externe et dans la couche limite.

3.2.1. Production des espèces catalytiques

L'équation chimique de la réaction de dissolution du cuivre par l'acide nitrique considérée ici est :



L'espèce C représente globalement toutes les espèces catalytiques produites par la réaction, à la vitesse :

$$\frac{dC_C}{dt} = -\frac{\nu_C}{V} \cdot r \cdot S_{bille} \quad \text{Equation II- 5}$$

$$r = -\frac{1}{S_{bille}} \frac{dn_{Cu}}{dt} = -\frac{\rho_{Cu}}{M_{Cu}} \frac{dR}{dt} = kC_{surf}^n \quad \text{Equation II- 6}$$

Avec :

- n_{Cu} : nombre de moles de cuivre métallique dans la bille,
- M_{Cu} : masse molaire du cuivre métallique (kg.mol⁻¹),
- ρ_{Cu} : masse volumique du cuivre métallique (kg.m⁻³),
- R : rayon de la bille de cuivre (m), et S_{bille} sa surface (m²). Dans le cadre de H5, la réaction de disparition des espèces catalytiques n'est pas prise en compte pour écrire II-6.

Pour tenir compte de cet effet catalytique de l'espèce C sur la réaction de dissolution, la cinétique r de cette oxydation du cuivre par l'acide nitrique peut être décomposée en deux vitesses de réactions parallèles :

- Une cinétique dite « d'induction », dépendante de la concentration en acide nitrique à la surface de la bille :

$$r_1 = k_1 \cdot C_{surf,HNO_3}^{n_1} \quad (\text{en } mol.m^{-2}.s^{-1}) \quad \text{Equation II- 7}$$

n_1 est l'ordre de la réaction d'induction par rapport à l'acide nitrique, k_1 la constante de vitesse de cette réaction.

- Une cinétique de réaction catalysée par l'espèce C, dépendante des concentrations de HNO_3 et de C à la surface de la bille :

$$r_2 = k_2 \cdot C_{surf,HNO_3}^{n_2} \cdot C_{surf,C}^p \quad (\text{en } mol.m^{-2}.s^{-1}) \quad \text{Equation II- 8}$$

La seconde cinétique fait apparaître de nouveaux paramètres inconnus : k_2 (facteur pré-exponentiel et énergie d'activation), n_2 ordre de la réaction par rapport à l'acide nitrique et p , ordre de la réaction par rapport aux espèces autocatalytiques.

3.2.2. Bilan sur l'acide nitrique présent dans la phase liquide

Le bilan sur l'acide nitrique dans la solution externe s'exprime sous la forme :

accumulation = transfert dans la couche limite

$$-V \cdot \frac{dC_{sol}}{dt} = A \cdot k_D \cdot (C_{sol,HNO_3} - C_{surf,HNO_3}) \quad \text{Equation II- 9}$$

- Avec :
- V : volume de la solution pris comme le volume du réacteur (m³),
 - C_{sol} : concentration de HNO_3 dans la solution (mol.m⁻³),
 - C_{surf} : concentration de HNO_3 dans la couche limite (mol.m⁻³),
 - A : surface d'échange entre la solution et la couche limite (m²),
 - k_D : coefficient de transfert entre la solution et la couche limite (m.s⁻¹).

3.2.3. Bilan sur l'acide nitrique et sur le cuivre dans la couche limite

Le bilan sur l'acide nitrique dans la couche limite s'exprime sous la forme :

Transfert dans la couche limite = réaction chimique

$$\frac{dR}{dt} = -\frac{M_{Cu}}{\rho_{Cu}} \cdot (k_1 \cdot C_{surf,HNO_3}^{n_1} + k_2 \cdot C_{surf,HNO_3}^{n_2} \cdot C_{surf,C}^p) \quad \text{Equation II- 10}$$

$$\frac{dC_{sol,HNO_3}}{dt} = \frac{4\pi}{V} \cdot k_D \cdot R^2 \cdot (C_{surf,HNO_3} - C_{sol,HNO_3}) \quad \text{Equation II- 11}$$

$$k_D \cdot (C_{Sol,HNO_3} - C_{Surf,HNO_3}) = 3 \cdot (k_1 \cdot C_{surf,HNO_3}^{n_1} + k_2 \cdot C_{surf,HNO_3}^{n_2} \cdot C_{surf,B}^p) \quad \text{Equation II- 12}$$

3.2.4. Bilan sur l'espèce C dans la solution externe

Le bilan sur l'espèce C dans la solution externe s'exprime sous la forme :

Transfert avec la solution = accumulation

$$\frac{dC_{sol,C}}{dt} = -\frac{4\pi \cdot R^2}{V} \cdot k_D (C_{Sol,C} - C_{Surf,C}) \quad \text{Equation II- 13}$$

3.2.5. Résumé des bilans de matière du modèle

La prise en compte des espèces catalytiques ajoute au modèle précédent deux bilans de matière, avec deux variables supplémentaires $C_{surf,B}$ et $C_{sol,B}$, et des nouveaux paramètres inconnus : ν_C , k_2 , n_2 et p .

Le système obtenu est le suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dR}{dt} = -\frac{M_{Cu}}{\rho_{Cu}} \cdot (k_1 \cdot C_{surf,HNO_3}^{n_1} + k_2 \cdot C_{surf,HNO_3}^{n_2} \cdot C_{surf,C}^p) \end{array} \right. \quad \text{Equation II- 14}$$

$$\frac{dC_{sol,HNO_3}}{dt} = \frac{4\pi}{V} \cdot k_D \cdot R^2 \cdot (C_{surf,HNO_3} - C_{sol,HNO_3}) \quad \text{Equation II- 15}$$

$$k_D \cdot (C_{Sol,HNO_3} - C_{Surf,HNO_3}) = 3 \cdot (k_1 \cdot C_{surf,HNO_3}^{n_1} + k_2 \cdot C_{surf,HNO_3}^{n_2} \cdot C_{surf,C}^p) \quad \text{Equation II- 16}$$

$$\frac{dC_{sol,C}}{dt} = -\frac{4\pi \cdot R^2}{V} \cdot k_D (C_{Sol,C} - C_{Surf,C}) \quad \text{Equation II- 17}$$

$$\nu_C \cdot (k_1 \cdot C_{surf,HNO_3}^{n_1} + k_2 \cdot C_{surf,HNO_3}^{n_2} \cdot C_{surf,C}^p) = k_D \cdot (C_{surf,C} - C_{sol,C}) \quad \text{Equation II- 18}$$

Comme précédemment, en l'absence de données expérimentales précises, et dans l'optique d'étudier différents types de régimes de réaction : chimique, diffusionnel ou intermédiaire, il est intéressant de réécrire les bilans sous forme adimensionnelle.

3.2.6. Bilans sous forme adimensionnelle

Sans données expérimentales précises et dans l'optique d'étudier différents types de régimes de réactions (chimique, diffusionnel ou intermédiaire) il est nécessaire de réécrire les bilans sous forme adimensionnelle.

Deux cas extrêmes sont alors à considérer et permettrons d'introduire des paramètres hypothétiques bornant l'étude : la dissolution en régime chimique seul et la dissolution en diffusion limitante.

Le cas du régime chimique

Dans le cas où la réaction est en régime chimique pur, la diffusion des espèces n'est pas limitante. On peut alors faire l'hypothèse que la concentration en HNO_3 dans la couche limite est égale à celle de la solution externe : $C_{surf,HNO_3} = C_{sol,HNO_3}$.

L'acide nitrique est présent en large excès par rapport au cuivre. On peut ainsi approximer que sa concentration est constante au cours du temps :

$$C_{sol,HNO_3} \approx \text{constante} = C_{sol,HNO_3,0}$$

Avec cette hypothèse, le temps de consommation totale de la bille en régime chimique pur peut alors s'exprimer sous la forme :

$$t_{RC} = \frac{R_0 \cdot \rho_{Cu}}{M_{Cu} \cdot k \cdot C_{sol,HNO_3,0}^n} \quad \text{Equation II- 19}$$

- R_0 le rayon initial de la bille,
- $C_{sol,0}$ la concentration initiale en HNO_3 dans la solution.

Ce temps caractéristique correspond au temps minimal nécessaire pour dissoudre la bille de cuivre dans des conditions réactionnelles données (R_0 , T , $C_{sol,HNO_3,0}$ et n).

Le cas du régime diffusionnel

Dans le cas où la diffusion est l'étape prédominante, la concentration d'acide en surface est négligeable devant celle dans la solution : HNO_3 est consommé plus vite qu'il ne diffuse depuis la solution externe : $C_{surf,HNO_3} \ll C_{sol,HNO_3}$.

Avec l'hypothèse d'une concentration en acide dans la solution constante au cours du temps (quantité d'acide largement supérieure à celle de cuivre), on obtient l'expression :

$$\int_{R_0}^0 dR = -\frac{M_{Cu}}{\rho_{Cu}} \cdot \frac{C_{sol,HNO_3,0}}{3} \cdot \int_0^{t_{RD}} k_D dt$$

Dans ce cas, le temps de consommation totale de la bille en régime diffusionnel peut être déterminé :

$$t_{RD} = \frac{3 \cdot R_0 \cdot \rho_{Cu}}{M_{Cu} \cdot k_D \cdot C_{sol,0}} \quad \text{Equation II- 20}$$

Le rapport de ces deux temps donne, à l'instant initial :

$$\frac{t_{RC}}{t_{RD}} = \frac{k_D}{3 \cdot k \cdot C_{sol,0}^{n-1}} \quad \text{Equation II- 21}$$

Ecriture des bilans de matière

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dX_1}{d\theta} = -(Z_1^{n_1} + \xi \cdot Z_1^{n_2} \cdot Z_2^p) \end{array} \right. \quad \text{Equation II- 22}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dX_2}{d\theta} = \frac{t_{RC}}{t_{diff}} \cdot X_1^2 \cdot (Z_1 - X_2) \end{array} \right. \quad \text{Equation II- 23}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dX_3}{d\theta} = \frac{t_{RC}}{t_{diff}} \cdot X_1^2 \cdot (Z_2 - X_3) \end{array} \right. \quad \text{Equation II- 24}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{t_{RC}}{t_{RD}} \cdot (Z_2 - X_3) = \frac{v_C}{3} \cdot (Z_1^{n_1} + \xi \cdot Z_1^{n_2} \cdot Z_2^p) \end{array} \right. \quad \text{Equation II- 25}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{t_{RC}}{t_{RD}} \cdot (X_2 - Z_1) = Z_1^{n_1} + \xi \cdot Z_1^{n_2} \cdot Z_2^p \end{array} \right. \quad \text{Equation II- 26}$$

Avec les variables $X_1 = \frac{R}{R_0}$, $X_2 = \frac{C_{sol,HNO_3}}{C_{sol,HNO_3,0}}$, $X_3 = \frac{C_{sol,C}}{C_{sol,HNO_3,0}}$, $Z_1 = \frac{C_{surf,HNO_3}}{C_{sol,HNO_3,0}}$,

$$Z_2 = \frac{C_{surf,C}}{C_{sol,HNO_3,0}}, \text{ et } \theta = \frac{t}{t_{RC}}, t_{RC} = \frac{R_0 \cdot \rho_{Cu}}{M_{Cu} \cdot k_1 \cdot C_{sol,HNO_3,0}^{n_1}}, t_{RD} = \frac{3 \cdot R_0 \cdot \rho_{Cu}}{M_{Cu} \cdot k_D \cdot C_{sol,HNO_3,0}},$$

$$t_{diff} = \frac{V}{4\pi \cdot R_0^2 \cdot k_d}, \xi = \frac{k_2}{k_1} \cdot C_{sol,HNO_3,0}^{n_2-n_1+p}$$

ξ représente l'influence catalytique de l'espèce C.

Résolution des bilans de matière adimensionnels

Les constantes V , $C_{sol,0}$, k_0 , D , ρ_{Cu} , et M_{Cu} ne sont pas considérées comme des paramètres de la simulation mais comme des données du problème.

On se place à très faible conversion, le temps caractéristique t_{RC} est donc constant au cours de la simulation et égal à sa valeur initiale. L'hypothèse **H4** est aussi considérée : on considère que l'hydrodynamique au voisinage de la bille est constante au cours du temps : l'évolution du coefficient k_D n'est supposée due qu'à celle du rayon de la bille de cuivre. Ainsi, les temps t_{RD} et t_{diff} , dépendent de k_D et sont recalculés à chaque instant de la dissolution.

Les bilans de matière sont résolus par itérations successives. Les ordres de la réaction, n_1 , n_2 , p ainsi que v_C , ξ , R_0 , et $\frac{t_{RC}}{t_{RD}}$ sont initialement fixés, puis à chaque pas de résolution, k_D , t_{RD} et t_{diff} sont recalculés. Pour chaque pas, Z_1 et Z_2 sont calculés par la résolution des équations II-25 et II-26, puis les valeurs sont utilisées pour calculer la variation temporelle de X_1 , X_2 et X_3 .

La valeur du facteur pré-exponentiel k_I est réglée de manière à ce que t_{RC} soit de l'ordre du temps nécessaire à la dissolution complète d'une bille de cuivre de rayon initial R_0 .

3.2.7. Résultats

Il est rappelé ici que les équations précédentes sont valables à faible conversion. Les courbes présentées ont également été extrapolées à plus haute conversion.

Cas où $\xi = 0$ (pas d'espèces catalytiques)

L'espèce C produite par la réaction n'a dans ce cas aucune influence catalytique.

Au regard des expériences de dissolution réalisées au laboratoire, les données du problème et ses paramètres sont fixés comme étant les suivants : $n = n_I = 3$, $\xi = 0$, $R_0 = 0,5$ mm, $V = 10^{-6}$ m³, $C_{sol,HNO_3,0} = 4,3$ M, $T = 37^\circ\text{C}$, $k_0 = k_{I,0} = 5.10^{-7}$ m⁷.mol².s⁻¹.

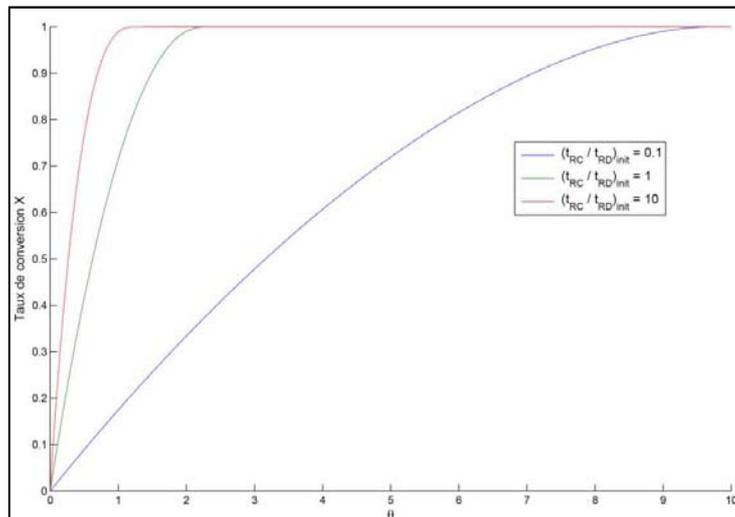


Figure 21 : évolution de la conversion du cuivre en fonction du temps réduit θ .

La Figure 21 présente l'évolution du taux de conversion de la bille pour différentes valeurs du rapport $\frac{t_{RC}}{t_{RD}^3}$ initial. Plus ce rapport augmente, c'est-à-dire plus l'hydrodynamique est turbulente, plus la conversion du solide est rapide.

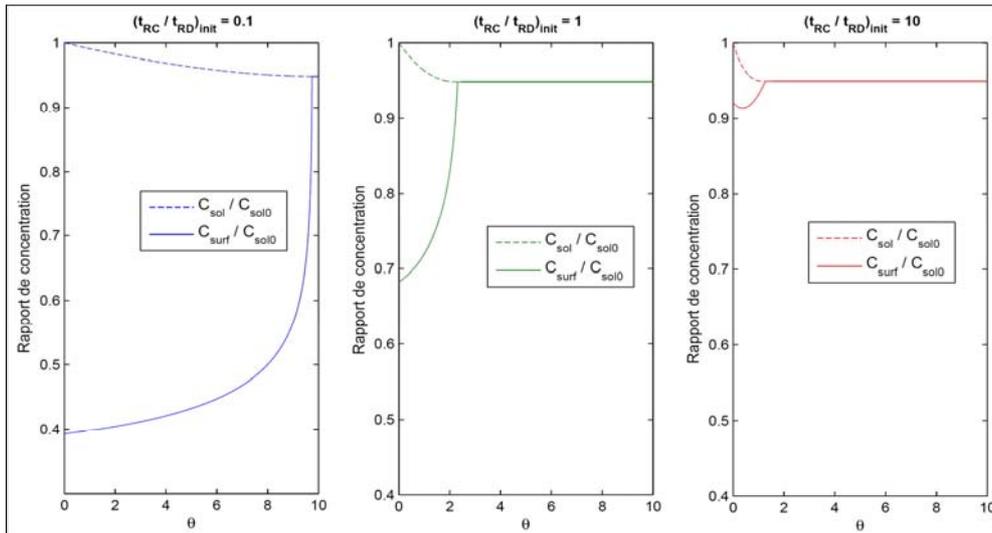


Figure 22 : évolution de $[\text{HNO}_3]$ dans la solution et la couche limite, en fonction de θ

La figure 22 montre l'évolution des concentrations en acide dans la solution et en surface au cours du temps. Plus l'hydrodynamique est turbulente, plus l'équilibre entre les concentrations dans la couche limite et dans la solution est vite atteint, et moins la différence entre ces deux concentrations est importante.

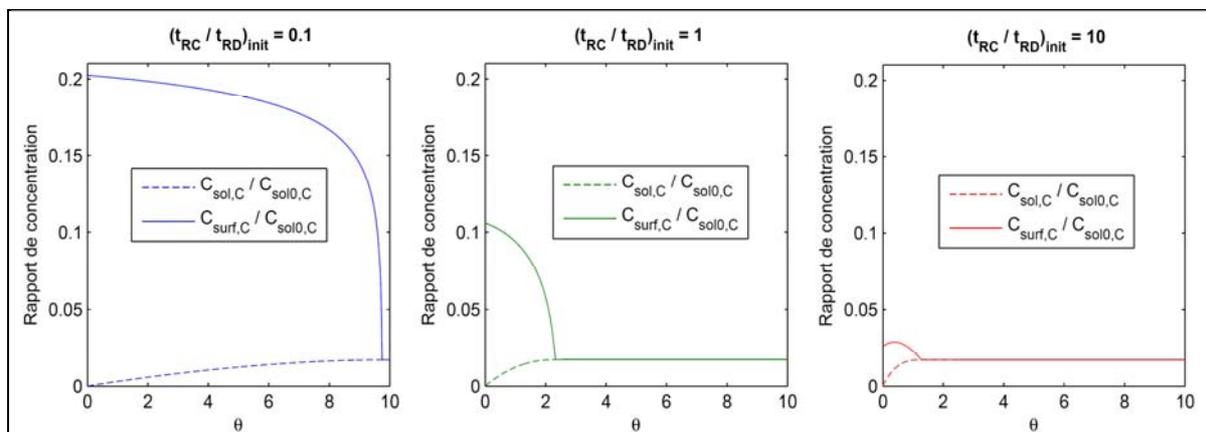


Figure 23 : évolution de C dans la solution et la couche limite, en fonction de θ

La Figure 23 montre que l'évolution des concentrations de C est similaire à celle des concentrations de l'acide nitrique : l'évolution est progressive, pour atteindre à l'équilibre $C_{surf,C} = C_{sol,C}$.

Pendant une importante partie de la dissolution, le coefficient de transfert k_D augmente progressivement, tout en restant de l'ordre de sa valeur initiale. En fin de dissolution, le faible rayon de la bille implique que les phénomènes de transport des espèces augmentent fortement ; le contrôle de la réaction devient, dans tous les cas, d'ordre chimique.

La forte augmentation de k_D , et donc le changement éventuel de régime (passage en régime chimique) n'a que peu d'influence sur la cinétique de dissolution ; en effet, la très grande majorité de la bille de cuivre a été consommée avant cette augmentation rapide du transfert par diffusion.

Effet catalytique de l'espèce C

Afin de mettre en évidence l'effet catalytique de l'espèce C, une série de simulations a été effectuée, en faisant varier la valeur de ξ , pour trois valeurs du rapport $\frac{t_{RC}}{t_{RD}}$ initial.

Ces trois valeurs différentes permettent de situer le système initial, successivement en régime diffusionnel, en régime intermédiaire et en régime chimique. Les données et paramètres utilisés sont : $R_0 = 0,5 \text{ mm}$, $V = 10^{-6} \text{ m}^3$, $C_{sol,HNO_3,0} = 4,3 \text{ M}$, $C_{sol,C,0} = 0 \text{ M}$, $T = 37^\circ\text{C}$, $k_{1,0} = 5.10^{-7} \text{ m}^7.\text{mol}^{-2}.\text{s}^{-1}$, $n_1 = 3$, $n_2 = 1$, $p = 2$, $\nu_C = 1$.

Les paramètres n_2 et p ont été choisies arbitrairement de façon à ce que leur somme soit égale à n_1 . Ainsi, la valeur de ξ donne directement le rapport des constantes cinétiques k_1 et k_2 .

La Figure 24 présente les résultats obtenus.

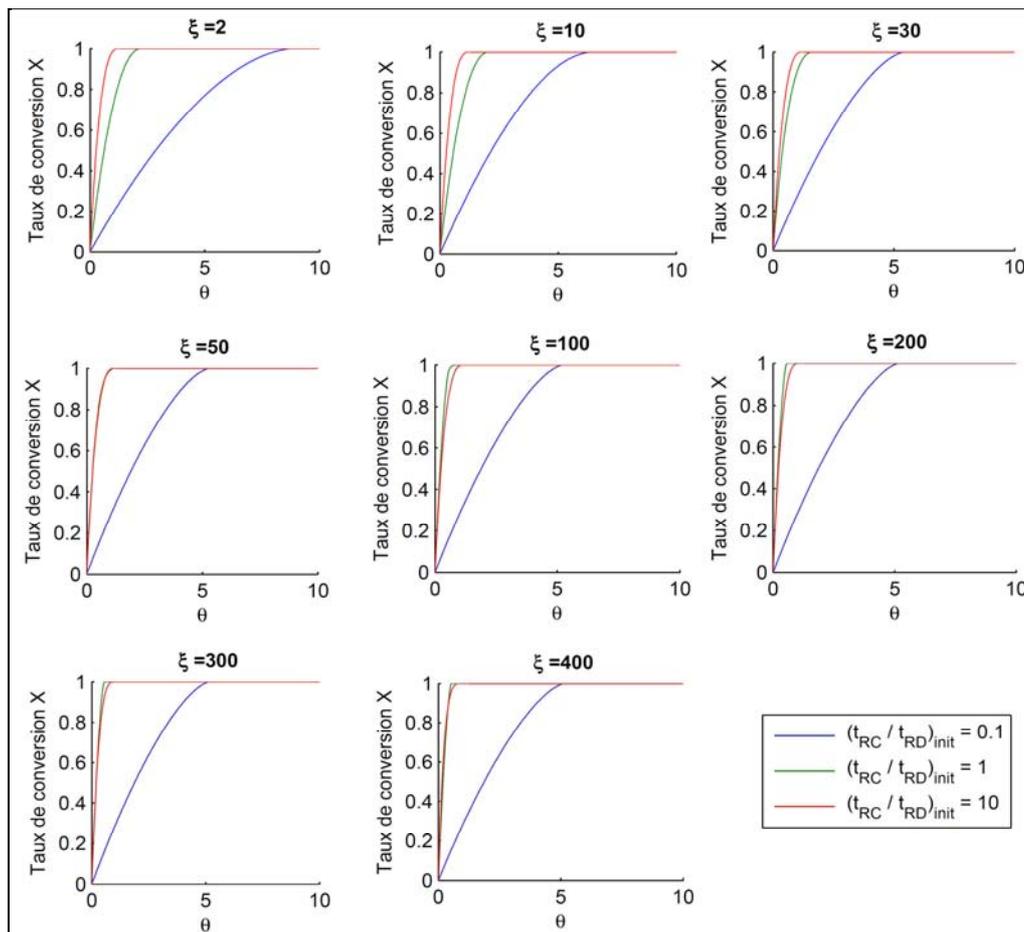


Figure 24 : évolution de la conversion du cuivre en fonction de θ pour différents ξ

De manière générale, plus ξ est grand, plus la dissolution du cuivre est rapide : l'effet catalytique est augmenté par l'augmentation de la valeur de la constante cinétique de la réaction catalysée.

Il est intéressant de remarquer le comportement particulier de la courbe verte, où $\frac{t_{RC}}{t_{RD}}$ initial = 1. Elle

approche et dépasse provisoirement la rouge où $\frac{t_{RC}}{t_{RD}}$ initial = 10. Ainsi, même si le nombre de

Reynolds augmente avec la valeur de $\frac{t_{RC}}{t_{RD}}$ initiale, la comparaison de ces deux cas montre une

dissolution du cuivre plus rapide malgré un transfert diffusionnel plus lent. La bille est alors dissoute plus rapidement en régime intermédiaire qu'en régime chimique.

Ce phénomène met en évidence un aspect particulier de l'autocatalyse de l'attaque nitrique du cuivre.

L'hydrodynamique, moins turbulente pour $\frac{t_{RC}}{t_{RD}}$ initial = 1 au voisinage de la bille, limite la diffusion

de l'espèce catalytique C vers la solution, lui permettant ainsi de plus s'accumuler dans la couche limite. Ceci entraîne directement une accélération de la dissolution.

Ces considérations peuvent être visualisées autrement, en représentant l'évolution du temps de consommation totale du cuivre (conversion supérieure à 99,9 %) en fonction du nombre de Reynolds au voisinage de la bille. Ceci est représenté sur la Figure 25.

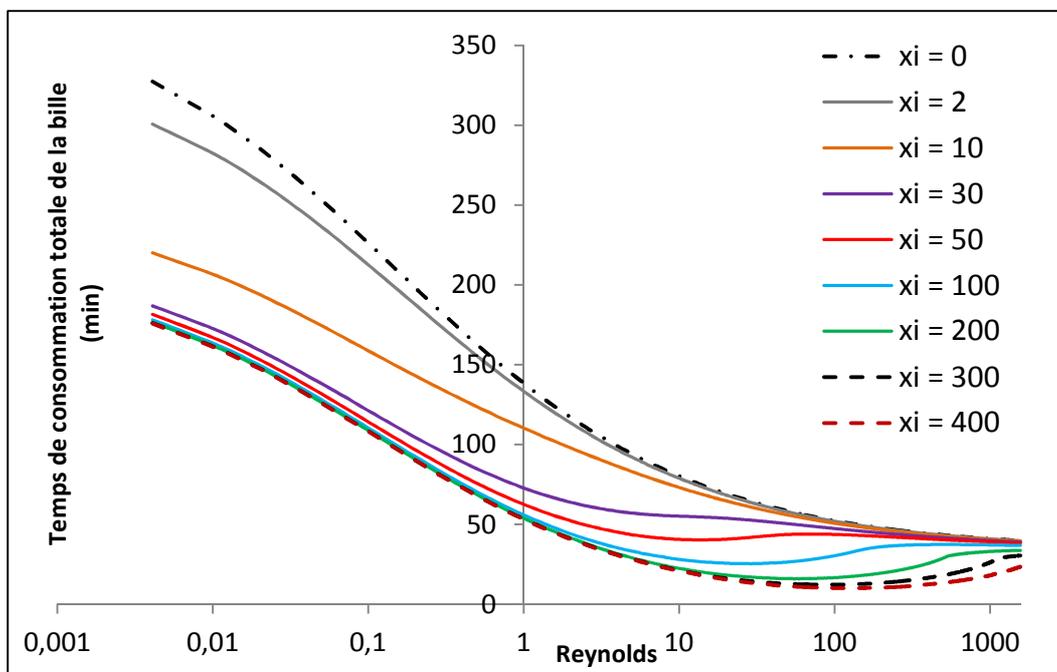


Figure 25 : évolution du temps de consommation totale en fonction du Reynolds

Globalement, pour un nombre de Reynolds donné, plus ξ est grand, plus l'effet catalytique est important. Ceci s'explique par l'augmentation de la valeur de la constante cinétique de la réaction catalysée et se traduit par la diminution du temps de consommation totale pour les grandes valeurs de ξ . On peut noter qu'il n'est pas utile d'augmenter indéfiniment ξ : pour un Reynolds donné, l'accélération de la réaction atteint une asymptote. Par exemple vers $\xi = 300$ pour des nombres de Reynolds inférieurs à 100.

L'effet catalytique couplé à l'hydrodynamique observé sur la Figure 24 est visible dans la partie droite du graphique, pour des Reynolds élevés : à partir de $\xi = 30$, la courbe montre une portion convexe avec un minimum. Celui-ci indique le moment où la dissolution est la plus rapide ; malgré un Reynolds plus faible, la catalyse est renforcée par l'accumulation plus importante de l'espèce C dans la couche limite. La valeur du Reynolds correspondant à l'apparition de cette accélération de la dissolution est d'autant plus élevée que ξ est grand.

Le modèle de dissolution mis au point ici a permis d'observer l'impact sur la cinétique réactionnelle de la production d'une espèce autocatalytique et de son couplage avec l'hydrodynamique autour de la bille. Ainsi, selon les hypothèses de calcul retenues, il existerait des conditions opératoires optimales pour minimiser la durée de la dissolution du cuivre dans l'acide nitrique.

4. Modèle en réacteur ouvert idéal

Il a été vu précédemment que trois paramètres voient leur évolution étroitement liée au type de contrôle réactionnel : la concentration des espèces dans le volume de la solution, la concentration des espèces en surface, et le rayon la bille. Le réacteur d'étude ultérieur pourra également être soumis à un flux continu d'acide nitrique et se distinguera du réacteur fermé introduit dans les modèles antérieurs.

L'objectif de ce paragraphe est l'adaptation du modèle précédemment établi, avec présence d'espèces autocatalytiques et sans la présence de gaz, au cas d'un réacteur idéal continu parfaitement agité.

4.1. Description du modèle

La Figure 26 présente le schéma du réacteur continu retenu.

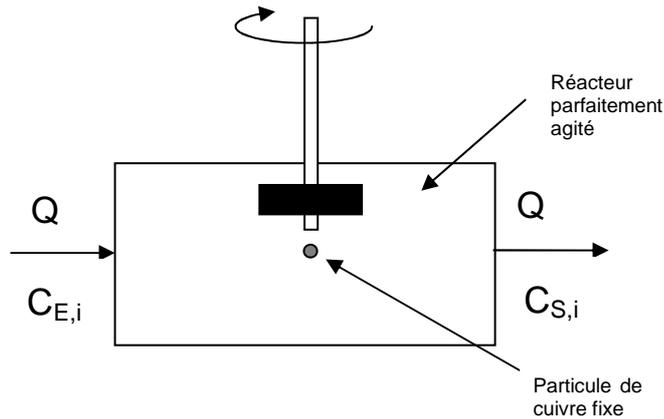
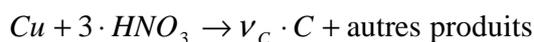


Figure 26 : modélisation de la dissolution en réacteur ouvert

Ce réacteur fonctionne en régime hydrodynamique permanent : le débit d'entrée est égal au débit de sortie : $Q_e = Q_s = Q$. Il est supposé parfaitement agité. La concentration des espèces dans le réacteur est égale à celle en sortie : $C_{i,S} = C_{i,sol}$, avec $i = \text{HNO}_3$ ou C . L'alimentation du réacteur est constituée d'une solution d'acide nitrique dépourvue d'espèce catalytique C , c'est-à-dire que $C_{C,E} = 0$.

Le modèle représente la dissolution d'une particule sphérique de cuivre métallique supposée recouverte d'une couche limite de diffusion. Son épaisseur est identique tout autour de la bille, et elle varie avec l'hydrodynamique dans la solution.

La dissolution du cuivre est considérée uniforme sur toute la surface de la bille, qui conserve ainsi toujours sa forme sphérique. La réaction entre Cu et HNO_3 se produit à la surface de la particule. Pour rappel, la stœchiométrie de la réaction est :



Les espèces en solution (acide nitrique HNO_3 et espèce catalytique C) sont supposées migrer par convection et diffusion, et leur concentration varie dans la solution externe uniquement. Par simplification, et devant le volume négligeable de la couche limite, on y néglige l'accumulation des espèces ; les hypothèses précédentes **H1** à **H5** sont retenues.

Le modèle est schématisé sur la Figure 27 suivante :

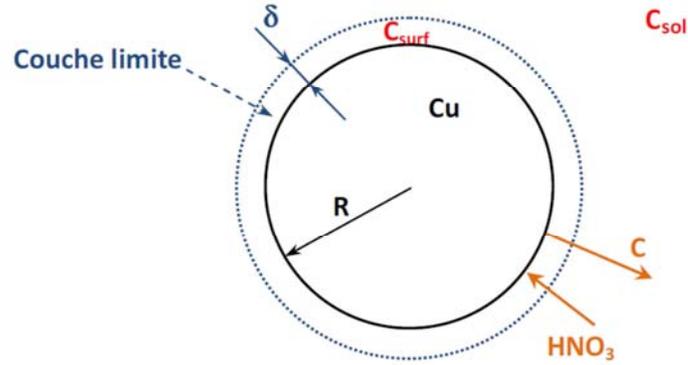


Figure 27 : schéma explicatif du modèle

La cinétique de réaction est surfacique, dépendante des concentrations en HNO_3 et en C à la surface du cuivre, et autocatalysée par l'espèce C identique aux équations II-7 et II-8 :

$$r = k_1 \cdot C_{surf, \text{HNO}_3}^{n_1} + k_2 \cdot C_{surf, \text{HNO}_3}^{n_2} \cdot C_{surf, C}^p \quad (\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$$

Il est à noter que la morphologie du solide n'a pas été prise en compte malgré l'influence que celle-ci peut avoir sur les espèces catalytiques, notamment leur rétention à cet endroit. Une proposition de modèle faite par Magnaldo (2011) est retranscrite en annexe 3.

Hydrodynamique dans le réacteur continu

Le coefficient de transfert k_D dépend de l'hydrodynamique dans la solution. Il est estimé par la corrélation de Ranz et Levenspiel pour un grain isolé, selon l'équation II-4 :

$$k_D = \frac{D}{2 \cdot R} \left(2 + 0,6 \cdot Re^{0,5} \cdot Sc^{0,33} \right)$$

Ce calcul repose sur l'hypothèse que le liquide s'écoule uniformément à travers toute section du réacteur qui lui est orthogonale.

4.2. Bilans de matière

Les bilans de matière établis en réacteur fermé doivent être modifiés de manière à prendre en compte les flux d'entrée et de sortie du réacteur. Ces éléments n'interviennent que dans les bilans appliqués à la solution, et les bilans de matière dans la couche limite ne sont pas modifiés.

4.2.1. Bilan sur le cuivre

Le bilan de matière est inchangé par rapport au modèle en réacteur fermé, équation II-10 :

$$\frac{dR}{dt} = - \frac{M_{Cu}}{\rho_{Cu}} \cdot \left(k_1 \cdot C_{surf, \text{HNO}_3}^{n_1} + k_2 \cdot C_{surf, \text{HNO}_3}^{n_2} \cdot C_{surf, C}^p \right)$$

4.2.2. Bilan sur l'acide nitrique dans la solution externe

Le bilan sur l'acide nitrique dans la solution externe s'exprime sous la forme :

Accumulation = entrée – sortie – transfert à l'interface

$$V \cdot \frac{dC_{sol,HNO_3}}{dt} = Q \cdot C_{E,HNO_3} - Q \cdot C_{sol,HNO_3} - A \cdot k_D \cdot (C_{sol,HNO_3} - C_{surf,HNO_3}) \quad \text{Equation II- 27}$$

Q est le débit volumique d'alimentation du réacteur ($m^3 \cdot s^{-1}$). Cette relation introduit un paramètre supplémentaire, $\tau = V/Q$, qui est le temps de passage du liquide dans le réacteur continu.

4.2.3. Bilan sur l'acide nitrique dans la couche limite

Le bilan sur l'acide nitrique dans la couche limite est inchangé par rapport au modèle en réacteur fermé, équation II-12 :

$$k_D \cdot (C_{Sol,HNO_3} - C_{Surf,HNO_3}) = 3 \cdot (k_1 \cdot C_{surf,HNO_3}^{n_1} + k_2 \cdot C_{surf,HNO_3}^{n_2} \cdot C_{surf,C}^p)$$

4.2.4. Bilan sur l'espèce autocatalytique dans la solution externe

Le bilan sur l'espèce C dans la solution s'exprime de manière similaire que celui sur HNO_3 dans la solution, équation II-27, avec $C_{C,E} = 0$. On obtient ainsi :

$$\frac{dC_{sol,C}}{dt} = -\frac{1}{\tau} \cdot C_{sol,C} + \frac{1}{t_{diff}} \cdot (C_{surf,C} - C_{sol,C}) \quad \text{Equation II- 28}$$

4.2.5. Bilan sur l'espèce autocatalytique dans la couche limite

Le bilan sur l'espèce C dans la couche limite est inchangé par rapport au modèle en réacteur fermé,

$$\frac{dR}{dt} = -\frac{M_{Cu}}{\rho_{Cu}} \cdot (k_1 \cdot C_{surf,HNO_3}^{n_1} + k_2 \cdot C_{surf,HNO_3}^{n_2} \cdot C_{surf,C}^p) \quad \text{Equation II- 14.}$$

4.2.6. Résumé des bilans de matière sous forme adimensionnelle

Les mêmes temps caractéristiques, termes et variables adimensionnels utilisés pour la réaction en milieu fermé peuvent être proposés, en remplaçant les concentrations initiales par la concentration en entrée. Ainsi :

$$\theta = \frac{t}{t_{RC}}, \quad t_{RC} = \frac{R_0 \cdot \rho_{Cu}}{M_{Cu} \cdot k_1 \cdot C_{E,HNO_3}^{n_1}}, \quad t_{RD} = \frac{3 \cdot R_0 \cdot \rho_{Cu}}{M_{Cu} \cdot k_D \cdot C_{E,HNO_3}},$$

$$t_{diff} = \frac{V}{4\pi \cdot R_0^2 \cdot k_d}, \quad \xi = \frac{k_2}{k_1} \cdot C_{E,HNO_3}^{n_2 - n_1 + p}, \quad \tau = \frac{V}{Q}.$$

$$\text{et, } X_1 = \frac{R}{R_0}, \quad X_2 = \frac{C_{sol,HNO_3}}{C_{E,HNO_3}}, \quad X_3 = \frac{C_{sol,C}}{C_{E,HNO_3}}, \quad Z_1 = \frac{C_{surf,HNO_3}}{C_{E,HNO_3}}, \quad Z_2 = \frac{C_{surf,c}}{C_{E,HNO_3}}.$$

Les équations II-22 et II-26 deviennent alors :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dX_1}{d\theta} = -(Z_1^{n_1} + \xi \cdot Z_1^{n_2} \cdot Z_2^p) \end{array} \right. \quad \text{Equation II- 29}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dX_2}{d\theta} = \frac{t_{RC}}{t_{diff}} \cdot X_1^2 \cdot (Z_1 - X_2) + \frac{t_{RC}}{\tau} \cdot (1 - X_2) \end{array} \right. \quad \text{Equation II- 30}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dX_3}{d\theta} = \frac{t_{RC}}{t_{diff}} \cdot X_1^2 \cdot (Z_2 - X_3) - \frac{t_{RC}}{\tau} \cdot X_3 \end{array} \right. \quad \text{Equation II- 31}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{t_{RC}}{t_{RD}} \cdot (Z_2 - X_3) = \frac{v_C}{3} \cdot (Z_1^{n_1} + \xi \cdot Z_1^{n_2} \cdot Z_2^p) \end{array} \right. \quad \text{Equation II- 32}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{t_{RC}}{t_{RD}} \cdot (X_2 - Z_1) = Z_1^{n_1} + \xi \cdot Z_1^{n_2} \cdot Z_2^p \end{array} \right. \quad \text{Equation II- 33}$$

4.2.7. Résultats

Exemple d'évolution des variables avec la dissolution

Un calcul a été effectué, à trois débits d'alimentation différents (0, 2, 3 et 10 mL/min), pour, à titre d'exemple, $\xi=10$. L'évolution des variables au cours de la dissolution a été suivie pour : le taux de conversion X de la bille de cuivre, les concentrations en HNO_3 et C en solution et à la surface de la bille, le coefficient de transfert k_D , le rapport t_{RC}/t_{RD} , le nombre de Reynolds et le rapport des vitesses r_1/r_2 .

- Les données d'entrée sont $V_{réacteur} = 1 \text{ cm}^3$, $S_{réacteur} = 0,5 \text{ cm}^2$, $C_{HNO_3,E} = 4,3 \text{ M}$, $C_{C,E} = 0 \text{ M}$.
- Les paramètres de simulation sont $R_0 = 0,5 \text{ mm}$, $n_1 = 3$, $n_2 = 1$, $p = 2$, $v_C = 1$, $\xi=10$.

Les paramètres n_2 et p ont été choisies arbitrairement de façon à ce que leur somme soit égale à n_1 . Ainsi, la valeur de ξ donne directement le rapport des constantes cinétiques k_1 et k_2 . La Figure 28 présente l'évolution du taux de conversion de la bille.

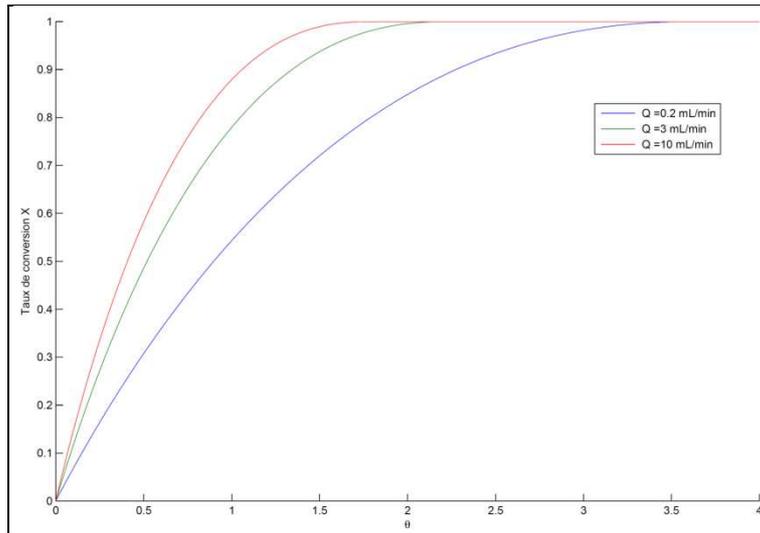


Figure 28 : évolution du taux de conversion X en fonction de θ , pour trois débits différents

Plus le débit d'alimentation est grand, plus la dissolution est rapide. L'effet autocatalytique n'est ici pas mis en évidence.

La Figure 29 et la Figure 30 présentent les évolutions des concentrations en acide nitrique et en espèce catalytique au cours de la dissolution.

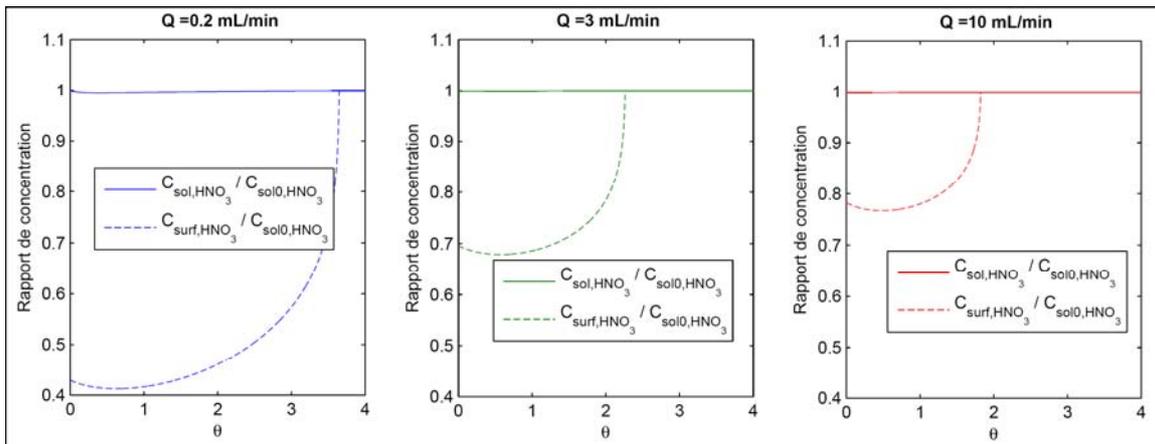


Figure 29 : évolutions des $[HNO_3]$ en fonction de θ , pour trois débits différents

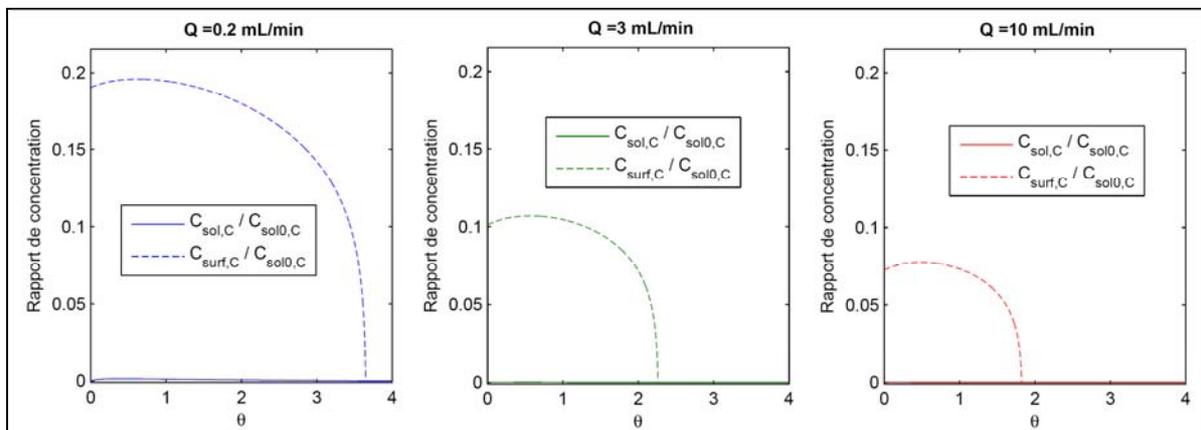


Figure 30 : évolutions des $[C]$ en fonction de θ , pour trois débits différents

Le réacteur est alimenté par de l'acide nitrique 4,3 M pur. Grâce à ce flux permanent, la concentration en solution en HNO_3 est toujours proche de 4,3 M alors que celle de l'espèce C est toujours très faible : l'acide nitrique consommé est renouvelé par l'apport du flux entrant, et l'espèce C formée est entraînée progressivement vers la sortie.

Les concentrations en surface varient de manière importante au cours de la réaction : il y a consommation de HNO_3 et production de C pendant la majeure partie de la dissolution, donc $C_{surf,HNO_3} < C_{sol,HNO_3}$ et $C_{surf,C} > C_{sol,C}$. L'écart entre les concentrations en surface et celles en solution est d'autant plus grand que le débit d'alimentation est faible. A l'approche de la fin de la dissolution, les valeurs des concentrations en surface tendent vers celles des concentrations en solution. Ces phénomènes s'expliquent principalement par l'évolution du coefficient de transfert k_D , comme montré ci-dessous.

La Figure 31 montre l'évolution au cours de la dissolution du coefficient de transfert k_D , la Figure 32 celle du rapport t_{RC} / t_{RD} , et la Figure 33 celle du nombre de Reynolds.

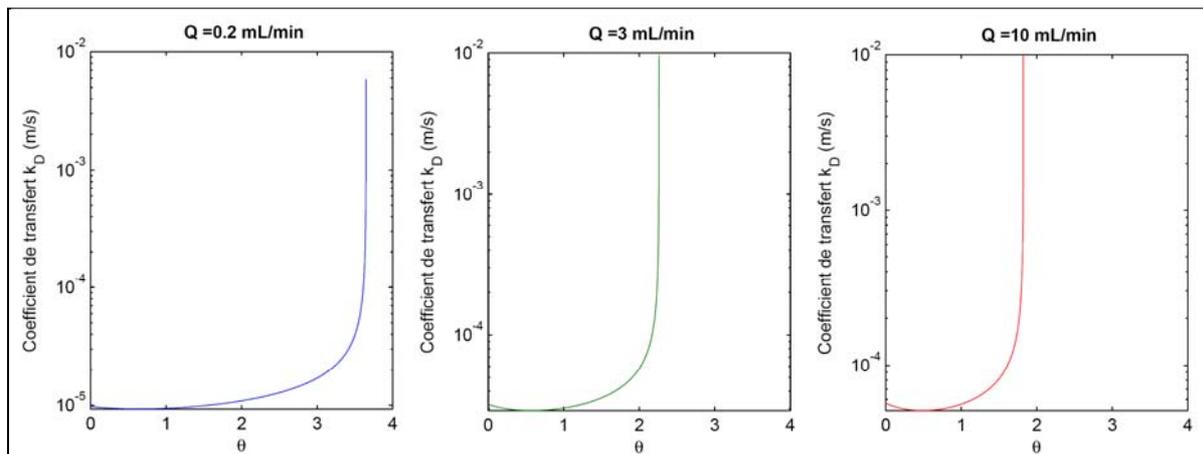


Figure 31 : évolution du coefficient k_D en fonction de θ , pour trois débits différents

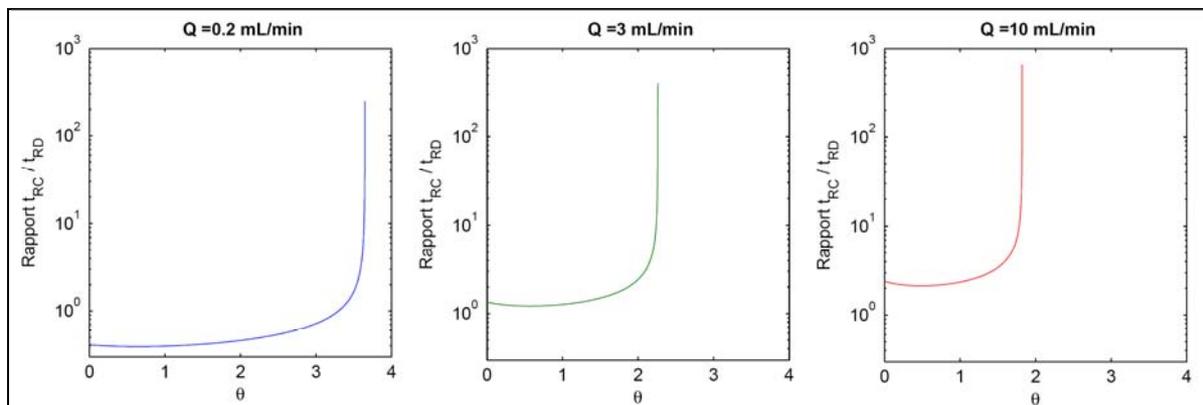


Figure 32 : évolution du rapport t_{RC} / t_{RD} en fonction de θ pour trois débits différents

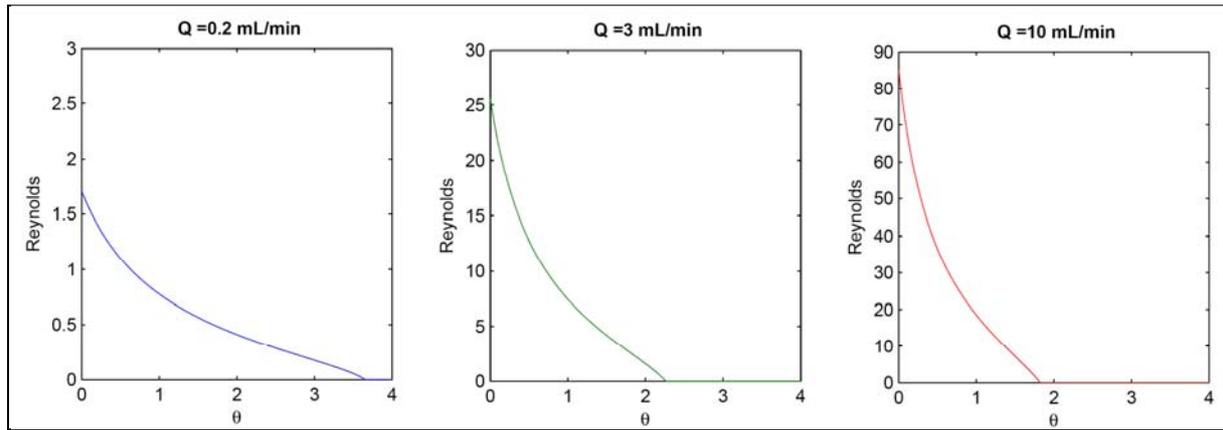


Figure 33 : évolution du Reynolds en fonction de θ , pour trois débits différents

Le rapport t_{RC}/t_{RD} dépend linéairement de k_D par la relation :

$$\frac{t_{RC}}{t_{RD}} = k_D \cdot \frac{1}{3 \cdot k_1 \cdot C_{E,HNO_3}^{n_1-1}} \quad \text{ainsi,} \quad \frac{t_{RC}}{t_{RD}} \propto k_D$$

Ainsi, les évolutions de ces deux variables sont identiques. Nous n'analyserons donc que l'évolution du coefficient k_D . Pour rappel, il évolue avec le rayon de la bille et l'hydrodynamique selon l'équation II-11.

Ainsi, le coefficient k_D augmente avec une diminution du rayon, R , et/ou avec une augmentation du nombre de Reynolds, Re . L'évolution de l'hydrodynamique est défavorable à l'augmentation du coefficient de transfert au cours de la réaction et, dans les conditions réactionnelles choisies, la diminution du rayon de la bille est l'élément principal influant sur l'évolution de k_D : R diminue progressivement, puis devient nul. Ainsi, le coefficient k_D augmente progressivement, puis très rapidement, cf. Figure 31.

Il peut être intéressant de regarder l'influence respective des réactions d'induction et de dissolution catalysée (respectivement réaction 19 et 20). La Figure 34 permet de répondre à cette question.

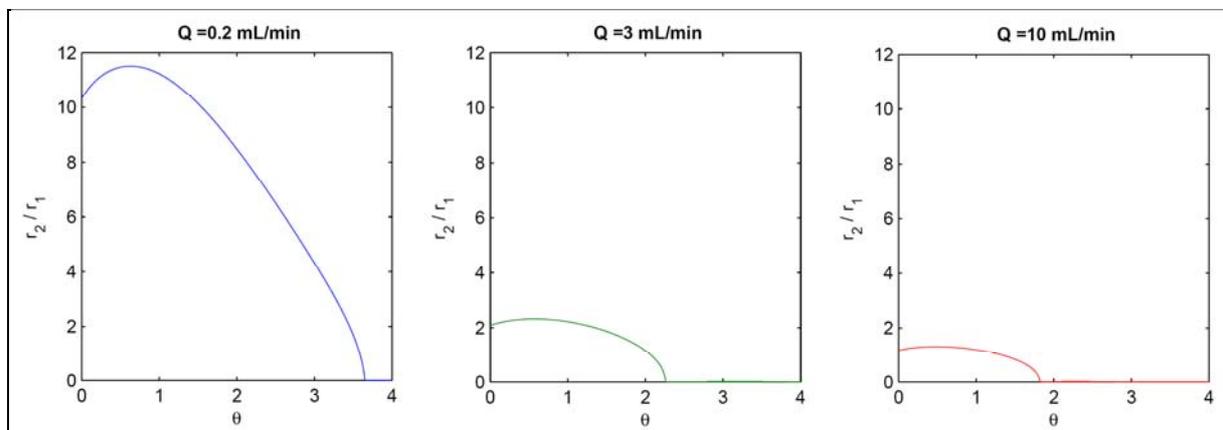


Figure 34 : évolution du rapport des vitesses r_2/r_1 en fonction de θ , pour trois débits différents.

L'influence de la réaction de dissolution catalysée est d'autant plus importante que le débit est faible. Ce phénomène s'explique notamment par le fait que la concentration de B à la surface du cuivre est d'autant plus grande que le débit est faible.

Temps de consommation totale de la bille

Une série de simulations a été effectuée, pour observer le couplage catalyse et hydrodynamique.

Les données sont fixées telles que $V_{réacteur} = 1 \text{ cm}^3$, $S_{réacteur} = 0,5 \text{ cm}^2$, $C_{HNO_{3,E}} = 4,3 \text{ M}$, $C_{C,E} = 0 \text{ M}$.

Les paramètres de simulation sont $R_0 = 0,5 \text{ mm}$, $n_1 = 3$, $n_2 = 1$, $p = 2$, $v_C = 1$.

La Figure 35 représente l'évolution du temps de consommation totale de la bille de cuivre ($X=99,9\%$), pour différentes valeurs de ξ , en fonction du débit Q . Un deuxième axe d'abscisse permet de situer les points par la valeur du rapport t_{RC}/t_{RD} initial ($t=0$).

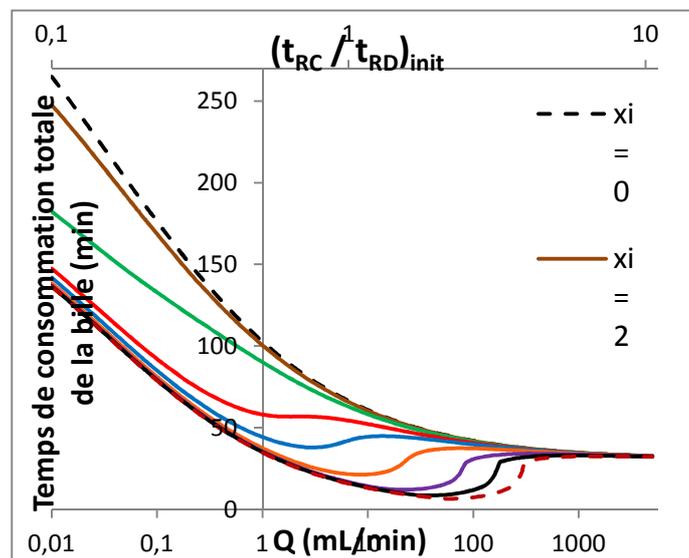


Figure 35 : temps de consommation totale de la bille en fonction de Q et $(t_{RC} / t_{RD})_{init}$, à différents ξ

Comme dans le cas du modèle en réacteur fermé, on constate la présence à partir de $\xi=30$ d'une convexité de la courbe : dans une certaine gamme de débit, malgré une hydrodynamique moins intense, la dissolution de la bille est plus rapide.

La Figure 36 présente les mêmes résultats, mais avec le second axe des abscisses différent : on observe l'évolution du temps de consommation totale en fonction du Reynolds initial au voisinage de la bille.

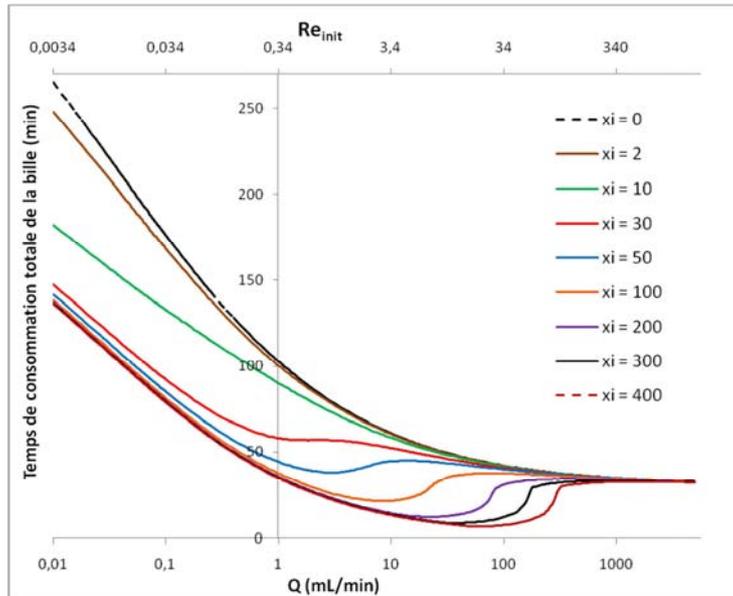


Figure 36 : temps de consommation totale de la bille en fonction de Q et Re_{init} , à différents ξ

4.3. Intérêt des mesures aux temps initiaux

Le modèle proposé pointe d'autres mesures expérimentales importantes à acquérir pour connaître X_1 , X_2 , X_3 , Z_1 et Z_2 (Magnaldo, 2011).

Pour rappel :

$$X_1 = \frac{R}{R_0}, \quad X_2 = \frac{C_{sol,HNO_3}}{C_{E,HNO_3}}, \quad X_3 = \frac{C_{sol,C}}{C_{E,HNO_3}}, \quad Z_1 = \frac{C_{surf,HNO_3}}{C_{E,HNO_3}},$$

$$Z_2 = \frac{C_{surf,C}}{C_{E,HNO_3}}.$$

4.3.1. Choix des paramètres à estimer

Ces paramètres ne sont pas tous expérimentalement accessibles.

L'estimation de X_1 est reliée à celle l'avancement de la réaction, X , selon : $X = 1 - X_1^3$

Avec l'hypothèse **H5** : à tout instant, la masse de produits de dissolution dans la couche limite est faible devant la masse totale passée en solution, l'avancement de la réaction est déduit du cumul des concentrations des produits de dissolution mesurées en sortie du réacteur. L'observation par microscopie de la morphologie de la dissolution permettra ensuite une évaluation d'un rayon équivalent à l'avancement mais également d'un rayon équivalent pour la prise en compte de l'hydrodynamique et des transferts de matière.

L'estimation de X_2 n'est pas facilement accessible pour les raisons suivantes :

- son estimation nécessite de mesurer de très faibles variations de la concentration en HNO_3 en solution ;
- d'autres phénomènes secondaires, comme les réactions des produits de dégradation de la réaction de dissolution peuvent s'ajouter au résultat.

L'estimation de X_3 (ou la concentration en espèces catalytiques en solution) n'est pas accessible pour les raisons suivantes :

- la dégradation en milieu nitrique du catalyseur est très probable ;
- ses variations en solution sont faibles.

C'est enfin sur l'estimation de Z_1 et Z_2 , c'est-à-dire les mesures de concentrations surfaciques, que les efforts porteront. En effet, ces deux paramètres sont les signatures du régime limitant de dissolution.

4.3.2. Estimation de X_1 , Z_1 et Z_2 à $t = 0$

Pour des raisons techniques, il est probable que ces trois paramètres ne puissent être estimés par des mesures tout au long de l'avancement de la réaction. En effet, la matière à dissoudre ne pourra peut être pas être observée jusqu'à sa dissolution totale. Néanmoins, il est théoriquement possible de vérifier certains aspects du modèle uniquement par l'estimation des trois paramètres, à $t = 0$, simplifiant ainsi grandement les expériences.

A $t = 0$, $X_1 = 1$, $X_2 = 1$, $X_3 = 0$. D'où :

$$\frac{dX_1}{d\theta} = \alpha \cdot (Z_1 - 1) \quad \text{Equation II- 34}$$

$$Z_1^{n_1} + \xi \cdot Z_1^{n_2} \cdot \left(\frac{V_C}{3}\right)^p \cdot (1 - Z_1)^p - \alpha \cdot (1 - Z_1)^p = 0 \quad \text{Equation II- 35}$$

$$\text{Où } \alpha = \frac{t_{RC}}{t_{RD}} = \alpha_0 \cdot \left(1 + 0.3 \cdot Re^{0.5} Sc^{0.33}\right) \cdot \frac{1}{C_{E,HNO_3}^{n_1-1}} \quad \text{Equation II- 36}$$

Et α_0 est égal à t_{RC} / t_{RD} pour $Q = 0$, et une acidité nitrique entrante de 1M.

Ainsi, lorsque le débit d'entrée et la concentration d'acide nitrique en entrée varient :

- la valeur de α doit être recalculée en tenant en compte le nouveau nombre de Reynolds et la concentration acide en dénominateur,

- la valeur de $\xi = \frac{k_2}{k_1} \cdot C_{E,HNO_3}^{n_2-n_1+p}$ doit être recalculée.

La résolution de II-34 a été effectuée avec les paramètres de simulation suivants : $[HNO_3]_{\text{entrant}} = 5M$, $S = 1 \text{ cm}^2$, $R_0 = 0,5 \text{ mm}$, $n_1 = 3$, $n_2 = 1$, $p = 2$, $v_C = 1$, $\alpha_0 = 10$.

L'influence du débit sur variables Z_1 et X_1 est représentée sur les figures 37 et 38.

Tout d'abord, pour des valeurs de ξ supérieures à environ 175, la résolution de II-34 conduit à une discontinuité dans la variation de Z_1 avec le débit. Ce point n'est pas encore résolu.

La figure 37 montre de fortes variations de Z_1 avec le débit pour ξ élevé, c'est-à-dire pour une forte cinétique de la réaction catalytique par rapport à la réaction de dissolution non catalysée.

Pour les forts débits, la réaction est à contrôle chimique. Pour les faibles débits, la réaction est plus contrôlée par le transfert, permettant une augmentation de la concentration surfacique du catalyseur. C'est donc dans ce domaine que la réaction catalytique peut être importante selon la valeur de ξ .

La Figure 38 montre la variation à $t = 0$ du rayon. Au-delà d'une certaine valeur de ξ , l'avancement diminue avec l'augmentation du débit. Pour des valeurs les plus élevées, il apparaît un extremum, où la vitesse de dissolution initiale est la plus rapide.

Ces calculs indiquent, pour les valeurs choisies ci-dessus, et dans le cadre de ce modèle, que des mesures de X_1 , Z_1 et Z_2 pour de faibles avancements de la dissolution peuvent être suffisantes pour déterminer la validité de ce modèle et ses paramètres.

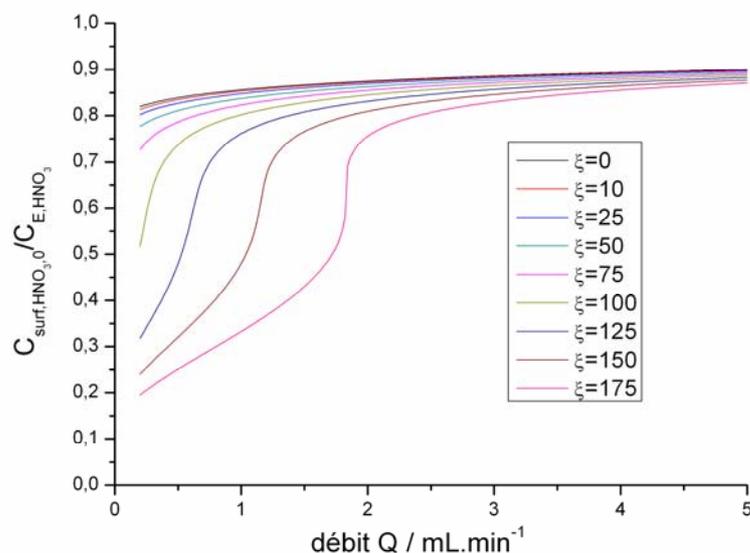


Figure 37 : évolution de Z_1 en fonction du débit, Q , pour différentes valeurs de ξ .

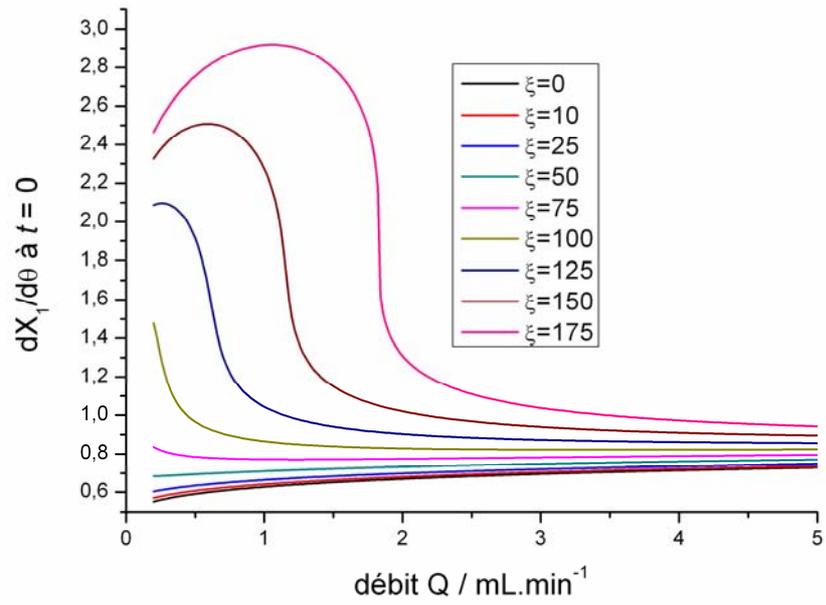


Figure 38 : évolution de $dX_1/d\theta$ en fonction du débit, Q , pour différentes valeurs de ξ .

CONCLUSION GENERALE DU CHAPITRE

Un modèle de dissolution du cuivre en milieu nitrique est proposé dans le cas d'un réacteur fermé parfaitement agité ou d'un réacteur ouvert idéal. Dans les deux cas, l'influence plus ou moins importante d'espèces autocatalytiques et de la réaction catalytique associée est considérée.

Les effets couplés des espèces autocatalytiques et de l'hydrodynamique au sein du milieu réactionnel sur la cinétique réactionnelle ont pu être pris en compte et il est montré qu'à partir d'un certain nombre de Reynolds (en réacteur fermé) ou d'un certain débit (en réacteur ouvert), une augmentation de ce facteur conduit à une réduction de la vitesse de dissolution. Il existe donc, selon les hypothèses de calcul, des conditions optimales pour diminuer la durée de dissolution du cuivre dans l'acide nitrique.

Trois paramètres voient leur évolution liée au type de contrôle réactionnel : il s'agit de la concentration des espèces dans le volume de la solution, de la concentration des espèces à l'interface réactionnelle ainsi que du rayon de la bille. Il est donc intéressant de suivre ces trois paramètres au cours de la dissolution, notamment les concentrations interfaciales en espèces autocatalytiques et en acide nitrique. Les études exposées dans le chapitre I montrent un manque de données expérimentales au niveau de l'interface réactionnelle en cours de dissolution. De nouveaux outils expérimentaux (réacteur, outils analytiques) doivent alors être mis en place en conséquence. Les nouveaux outils, leur mise au point, et les résultats fournis sont présentés dans les chapitres qui suivent.

En fonction des observations faites et des résultats obtenus, l'objectif sera de faire évoluer ce modèle vers des modèles plus représentatifs, prenant en compte notamment deux points importants : la morphologie du solide et les effets des transferts de matière induits par les dégagements gazeux.

REFERENCES DU CHAPITRE II

DEMIR H., OZMETIN C., Determination of a semi-empirical kinetic model for dissolution of metallic copper particles in HNO₃ solutions, Chem. Eng. Process., (2004), vol. 43, n°8, pp. 1095-1100.

MAGNALDO A., Modélisation de la dissolution, application au cas d'une réaction autocatalytique, document interne CEA, à paraître en 2011.

CHAPITRE III :
CADRE DE L'ETUDE ET DEMARCHE SUIVIE

Après avoir dressé l'état de l'art en matière de dissolution en milieu nitrique du dioxyde d'uranium (Chapitre I), et mis en place des modèles de dissolution couplant hydrodynamique et cinétique en réacteurs fermé ou ouvert idéaux (Chapitre 2), l'importance de connaître les valeurs des concentrations interfaciales en espèces autocatalytiques et en acide nitrique a été montrée.

Jusqu'à présent, ces concentrations n'ont pu être mesurées, dans les conditions d'étude classiquement utilisées. Les difficultés rencontrées pour ces études seront exposées au paragraphe 1. L'objectif de ces travaux est de développer de nouveaux outils donnant accès à l'interface réactionnelle et s'affranchissant au maximum de ces difficultés. Ces outils seront exposés au paragraphe 3.

L'objectif de ces travaux de thèse est de tenter d'obtenir des données concernant les comportements des trois phases à l'interface réactionnelle, tout en proposant d'acquérir une meilleure connaissance du comportement des espèces à l'interface. Ces données permettront de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu, puis de construire et d'alimenter un modèle de dissolution prenant en compte les effets couplés du transport de matière, de la cinétique et de la présence des gaz de dissolution.

1. Les obstacles à l'acquisition de données cinétiques de base

La compréhension des mécanismes réactionnels mis en jeu lors de la réaction de dissolution, puis la création d'un modèle représentatif de la réalité nécessitent de connaître les concentrations des espèces présentes à l'interface réactionnelle ainsi que leurs comportements généraux (chapitres 1 et 2).

Les volumes des réacteurs d'études exposés précédemment (quelques centaines de millilitres) ne permettent cependant que d'obtenir des acquisitions de données cinétiques « macroscopiques » traduisant en réalité la superposition de nombreux phénomènes se produisant à l'échelle microscopique, au niveau de l'interface. Les temps de résidence élevés ne permettent pas l'observation de phénomènes rapides et, du fait de la complexité des phénomènes se déroulant au sein du milieu réactionnel, les trois phases mises en jeu sont en constante évolution : elles sont par conséquent très difficiles à analyser de manière séparée et représentative.

L'existence d'éventuelles espèces autocatalytiques au sein du milieu réactionnel reste quant à elle une hypothèse, et la détermination de leur nature exacte n'a pu être faite (chapitre I, paragraphe 4.2.4).

La formation et peut-être le maintien des gaz de dissolution au niveau de la surface du solide, ainsi que leur détachement de cette surface, induisent de plus des perturbations hydrodynamiques et probablement cinétiques, notamment sur le transport des espèces. Celles-ci n'ont jamais été étudiées in-situ et sont donc mal comprises et quantifiées.

La microstructure du solide impacte elle-aussi la vitesse de dissolution : la réaction ne se produit pas de manière homogène à la surface du solide, et celle-ci évolue tout au long de la réaction. Là encore

des observations à la surface n'ont, jusqu'ici, pas pu être faites in-situ en cours de dissolution à une échelle de temps réduite.

2. Le cadre de l'étude

L'analyse du solide est confrontée à trois grandes contraintes :

- L'observation, pour apporter des données intéressantes et inédites, doit se faire in-situ et en cours de dissolution ;
- Le solide à analyser ne doit pas être détruit pour que la dissolution puisse continuer sans perturbation ;
- Le milieu nitrique est complexe et agressif, et il y a en plus présence de gaz qui peuvent perturber les analyses de manière significative.

Il n'y aura donc que pas ou peu d'analyses réalisées sur le solide, en dehors des observations qui pourraient être faites par les techniques microscopiques évoquées plus haut. Les aspects concernant les propriétés physico-chimiques du solide et leur évolution en cours de dissolution, ainsi que les modifications de son état de surface ne seront, dans un premier temps, pas pris en compte.

3. Les outils expérimentaux mis en œuvre

L'accès aux données comportementales et cinétiques des espèces mises en œuvre in-situ ne doit pas être intrusif, ni perturber la réaction. Les techniques microscopiques semblent un excellent outil pour atteindre cet objectif. L'utilisation de ces techniques suppose cependant, au préalable, de diminuer significativement la taille du réacteur de dissolution utilisé.

3.1. Un réacteur miniature, des avantages de taille !

Si un réacteur de petite taille permet une observation directe et in-situ de la dissolution, il permet également de bénéficier de nombreux autres intérêts.

Les volumes de fluide nécessaires sont très réduits, ce qui autorise le travail en continu sans une consommation trop importante du réactif liquide. Cet aspect est extrêmement intéressant en zone nucléarisée, où tous les effluents doivent être traités ou recyclés. L'utilisation d'un réacteur continu de volume réduit permet par ailleurs d'accéder à des temps de résidence plus faibles pour prétendre à une meilleure résolution temporelle.

Par ailleurs, la quantité de matière radioactive nécessaire aux essais est elle-aussi grandement réduite : de très petites particules peuvent être observées en microscopie (la taille du solide utilisé ne peut cependant pas être trop réduite, pour éviter sa dissolution trop rapide sans pouvoir faire d'observations). A titre d'exemple, une des perspectives serait de pouvoir étudier un grain de combustible irradié de très petite taille : en réduisant ses dimensions et donc son activité au maximum.

Une finalité pourrait être de le manipuler directement en boîte à gants, diminuant ainsi les contraintes opératoires par rapport à un caisson blindé, enceinte dans laquelle les études sur combustibles irradiés sont actuellement obligatoirement réalisées à l'heure actuelle.

3.2. Les analyses

3.2.1. Utilisation de marqueurs moléculaires

Les espèces d'intérêt

Les observations importantes se trouvent, d'après ce qui a été exposé en chapitre II, au niveau de l'interface réactionnelle. Il s'agit donc, entre autres, de l'uranium en solution, de l'acide nitrique (avec une mesure de l'acidité en solution), de l'acide nitreux et des gaz de dissolution (principalement le monoxyde et le dioxyde d'azote). Un des objectifs de la présente étude est de quantifier indépendamment les concentrations de ces espèces au plus proche de l'interface réactionnelle.

Les marqueurs moléculaires

Parmi les marqueurs moléculaires disponibles, ce sont les sondes fluorescentes qui seront utilisées pour ces études. Ces sondes sont susceptibles d'apporter une source très riche d'informations. Leur mode d'action repose sur le fait que l'émission de fluorescence d'une molécule subit une forte influence du milieu dans lequel elle se trouve. Les marqueurs moléculaires sont par conséquent largement utilisés en tant que sondes pour l'étude des systèmes physicochimiques, biochimiques ou biologiques (Valeur, 2008). Les sondes fluorescentes peuvent être divisées en trois classes : les sondes intrinsèques (assez rares), les sondes extrinsèques liées de façon covalente (surtout pour le marquage des protéines, des tensioactifs, des chaînes de polymères...), et les sondes extrinsèques associées par interactions moléculaires. En raison de la difficulté de synthèse de molécules fluorescentes à la fois spécifiques et possédant des groupes fonctionnels aptes à former des liaisons covalentes avec les espèces d'intérêt, la plupart des études sont menées avec des sondes extrinsèques associées de façon non covalente.

Un marqueur moléculaire, pour être intéressant, doit être sélectif de l'espèce à déterminer, et réagir de manière proportionnelle aux quantités en présence. Le marqueur moléculaire ne doit représenter ni une source d'inhibition, ni une source d'interférence. Le mode d'action est décrit sur le schéma de la Figure 39.

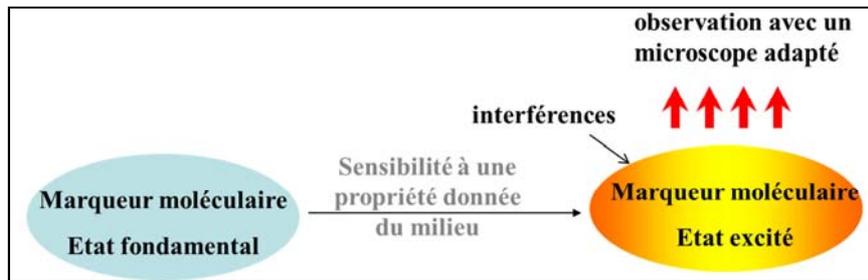


Figure 39 : principe de l'utilisation d'un marqueur moléculaire

Les marqueurs moléculaires sont aptes à donner une grande quantité d'informations sans apporter de perturbations majeures au sein du milieu dans lequel est réalisée l'étude.

Brefs rappels concernant la fluorescence

La fluorescence est la propriété que possèdent certains corps d'émettre de la lumière après avoir absorbé des photons de plus haute énergie. La microscopie en fluorescence repose sur la formation d'une image par détection de cette lumière émise, en plus de l'observation classique par réflexion de la lumière. C'est donc principalement cet outil qui sera utilisé pour réaliser les analyses, avec pour les présentes études deux microscopes disponibles : un microscope à épifluorescence ainsi qu'un microscope confocal.

3.2.2. Les outils

Le microscope à épifluorescence

C'est une excitation monophotonique qui est utilisée : la lumière excitatrice émet à des longueurs d'onde qui excitent directement le fluorophore. La fluorescence peut provenir de toute l'épaisseur de l'échantillon traversée par le faisceau d'excitation. Le microscope est dit à épifluorescence lorsque cette lumière excitatrice passe par l'objectif.

Un microscope à épifluorescence possède des pièces interchangeables en forme de cubes (miroirs semi-réfléchissants) disposées sur une tourelle rotative. Ces cubes comportent deux filtres (filtre d'excitation et filtre barrière, respectivement), qui séparent la lumière allant vers l'objectif et allant vers l'observateur ou le capteur, ainsi qu'un miroir particulier, dit dichroïque. Il réfléchit certaines longueurs d'ondes et est traversé par d'autres. Le filtre d'excitation est placé vers la source alors que le filtre barrière est placé vers la sortie. Les cubes sont répertoriés selon les lumières d'excitation : UV, violet, bleu, vert...

Un schéma de principe est reporté sur la Figure 40A.

Le microscope à épifluorescence choisi l'a été en configuration « inversée », c'est-à-dire que l'observation de l'objet se fait par en-dessous. Ce type de dispositif est idéal pour l'observation de

solide en milieu aqueux, notamment pour s'affranchir de la gêne occasionnée par les gaz formés dans le milieu réactionnel.

Le microscope confocal

Si le principe du microscope confocal a été décrit par Marvin Minsky en 1953, ce n'est qu'à la fin des années 1980 que des modèles commerciaux sont apparus, rendant cette technique accessible à de nombreux laboratoires. La microscopie confocale est très utilisée aujourd'hui en biologie ainsi qu'en sciences des matériaux.

Un schéma du fonctionnement du microscope confocal est reporté sur la **Figure 40B**. Le principe du microscope confocal consiste à éclairer ponctuellement l'échantillon à partir d'une source laser et à effectuer un filtrage spatial du signal provenant de l'échantillon par un diaphragme de très petit diamètre (« sténopé », ou « pinhole ») placé dans le plan image du microscope, là où se forme l'image agrandie de l'échantillon. La conjugaison optique entre la source, l'objet et le diaphragme confère à ce système une excellente discrimination en profondeur. L'exploration du champ du microscope par un balayage optique conservant en tout point cette conjugaison permet de reconstruire, par traitement des signaux, des images de plans successifs. A partir de ces dernières, il est possible d'obtenir, par tomographie optique, des images en trois dimensions dans lesquelles chaque plan apparaît parfaitement net.

Les principes de chacune des deux techniques sont comparés sur la **Figure 40** :

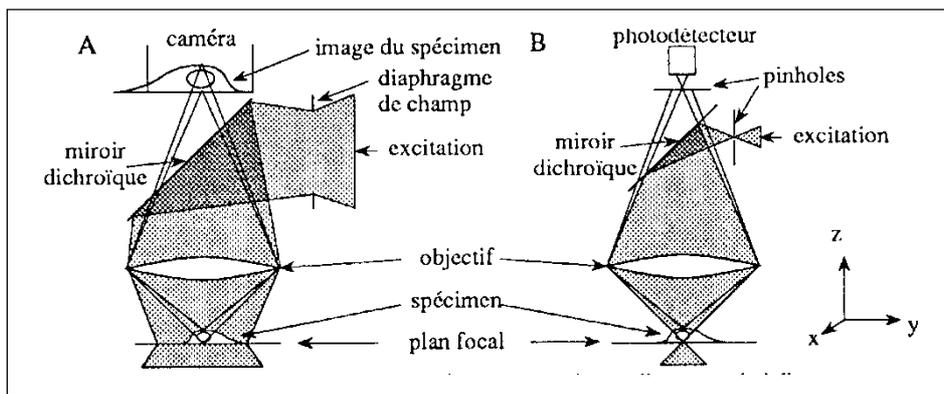


Figure 40 - Principes comparés de la microscopie conventionnelle par épifluorescence (A) et de la microscopie confocale (B).

La microscopie confocale est une technique en plein essor, très prometteuse pour les études de suivi en fluorescence de marqueurs moléculaires, et permettant une bonne résolution car le détecteur ne mesure que la contribution à la fluorescence d'une coupe.

Conclusion : comparaison des deux microscopes utilisés

Dans le Tableau 10, les deux microscopes sont comparés.

Tableau 10 : fiches comparatives des deux microscopes

	Microscope confocal	Microscope inversé à épifluorescence
		
Particularités	Images très bien résolues.	Images en couleurs réelles mais moins bien résolues – Observation de l'objet par en-dessous, permettant de s'affranchir d'un écrantage par les gaz et de faciliter l'observation des solides.
Grossissement disponible	x10 ou x20	x5 ou x20
Domaine d'excitation disponible	longueurs d'ondes disponibles : 453 nm, 488 nm, 543 nm, 633 nm en lumière monochromatique.	Environ 350 nm avec le filtre utilisé, en lumière non-monochromatique.
Domaine d'observation	Possibilité de choix dans une large gamme de filtres.	Possibilité de ne sélectionner qu'un seul filtre (coupant les longueurs d'onde inférieures à 420 nm) [cf. annexe 4]
Possibilité de prendre des photos et de filmer	oui par reconstitution numérique	oui grâce à une caméra

Chaque type de microscope permet de bénéficier d'avantages spécifiques : si la résolution des images obtenues avec le microscope inversé à épifluorescence est moindre, il permet néanmoins de visualiser l'échantillon par le biais d'une caméra et donc en couleurs réelles, contrairement au microscope confocal qui permet de visualiser des images obtenues après reconstitutions numériques. Le microscope confocal permet également d'obtenir des reconstitutions tridimensionnelles de l'objet observé avec une excellente résolution.

Le microscope à épifluorescence étant inversé, il permet une observation de l'échantillon par en-dessous (l'objectif est situé sous l'échantillon) et permet donc de s'affranchir d'une éventuelle accumulation de gaz formés en ciel de réacteur, qui ferait alors obstacle aux observations.

La dissolution de dioxyde d'uranium en milieu nitrique n'ayant jamais fait l'objet de telles études, et les marqueurs moléculaires étant a priori assez instables en milieu nitrique, bien que la radioactivité ne soit pas à l'origine de cette instabilité, il est nécessaire de prendre en mains et d'optimiser les méthodes analytiques avant de les expérimenter en zone radioactive.

Il est pour cela très intéressant d'utiliser un matériau simulant, capable de se dissoudre en milieu nitrique et par conséquent de former les produits de dissolution d'intérêt (acidité, acide nitreux, oxydes d'azote), qui seront également formés lors de la dissolution du dioxyde d'uranium.

Si l'uranium 238 n'est pas radioactif, l'installation Atalante où sont réalisés les essais exige toutefois que l'uranium appauvri soit manipulé en zone contrôlée. C'est donc un autre matériau qu'il faut rechercher. Un état de l'art est alors dressé avant de réaliser un choix.

4. Le choix d'un simulant

4.1. Le cahier des charges à respecter

L'intérêt des études réalisées portera surtout sur les espèces formées en solution à l'interface réactionnelle, et dans une moindre mesure sur le solide lui-même. Il n'est de fait pas nécessaire que celui-ci soit très représentatif des conditions réelles de dissolution, tant au niveau de sa structure que de son état d'oxydation.

Des mécanismes de dissolution différents pourront donc être tolérés pour le simulant choisi. Le but est en revanche bien de recréer une interface réactionnelle contenant une partie des espèces présentes lors de la dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique, de sorte à mettre au point les méthodes nécessaires à leur analyse dans cette zone. Les espèces d'intérêt sont notamment les oxydes d'azote gazeux et l'acide nitreux. Cela devrait suffire à permettre d'identifier les phénomènes pour construire les bases d'un modèle facilement transposable d'un cas à l'autre.

Par ailleurs, le matériau choisi devra se dissoudre assez lentement pour permettre une dissolution limitée pour un temps de résidence imposé au sein du réacteur. L'objectif est d'accéder, à une bonne résolution temporelle, permettant d'observer les phénomènes interfaciaux, la difficulté pour y parvenir s'accroissant logiquement si ces phénomènes sont très rapides.

En résumé, le matériau simulant doit avoir deux propriétés principales :

- Sa dissolution doit permettre la production d'acide nitreux et d'oxydes d'azote à la surface du solide ;
- Sa dissolution doit être suffisamment lente pour permettre des observations intéressantes, suffisamment rapide pour permettre d'obtenir des résultats dans des temps limités.

4.2. Etat de l'art et choix

Dans la littérature, assez peu de données cinétiques sont accessibles pour la dissolution nitrique des oxydes. Les cas de Mn_2O_3 et Fe_2O_3 sont traités dans les études de Gorichev et Kipriyanov (1984), celui de la cérine CeO_2 dans les études de Robisson (2002). Les oxydes étudiés semblent se dissoudre très lentement en milieu nitrique. Les études de dissolution nitrique des métaux sont plus nombreuses (zinc, cuivre notamment) et semblent être menées à de plus grandes vitesses, dans les mêmes conditions expérimentales.

4.2.1. Dissolutions nitriques d'oxydes (Jolivet, 1994 et Fournier, 2001)

La dissolution des oxydes est un phénomène complexe car elle fait intervenir la chimie de deux phases et des notions structurales sur la phase solide. A petite échelle, ces notions structurales sont liées à la physico-chimie des grains d'oxydes et aux propriétés qui en résultent, comme le rapport O/U, la conductivité, etc. A plus grande échelle, ce sont plutôt des données géométriques de porosité, l'existence de faille ou la cohésion d'amas de grains qui interviennent.

Dans le cas de la dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique, au niveau de l'interface solide-liquide, ce sont alors des réactions d'hydrolyse, de protonation, d'adsorption, de substitution et de complexation, puis de transfert de charge qui sont mises en jeu.

On perçoit bien la complexité des mécanismes mis en jeu et il apparait impossible de proposer une loi globale de dissolution. Comme pour la plupart des phénomènes complexes, seule l'étape limitante de la dissolution est « sondable ». Cette étape limitante, selon l'oxyde en question, se retrouve parmi les principaux processus chimiques se déroulant à l'interface et contrôlant la dissolution :

- L'adsorption de l'eau à la surface de l'oxyde ;
- Les réactions de protonation sur ces groupes ;
- L'adsorption d'anions et cations par interaction électrostatique avec les groupements chargés en surface ;
- L'adsorption chimique d'anions et de cations ;
- L'attaque nucléophile et électrophile sur les liaisons oxo.

D'un point de vue mécanistique, l'ensemble de ces réactions impliquent une attaque électrophile ou nucléophile suivant l'activité de la solution (H_3O^+ , H_2O , OH^-). Le développement d'une charge interfaciale par chimisorption de l'eau (ainsi que par les réactions qui en découlent) est donc probablement un point crucial du mécanisme de dissolution.

L'eau adsorbée à la surface se dissocie pour aboutir au recouvrement de la surface par des groupements hydroxyles. Il y a alors apparition d'une charge de surface et de ligands -OH ou -H₂O. Le schéma suivant montre une écriture possible de ce phénomène, avec M un métal.

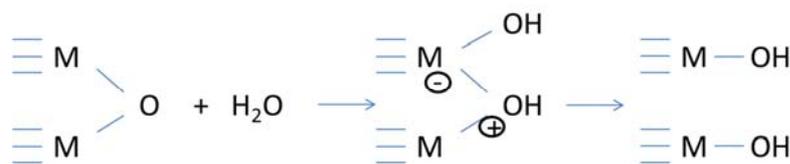


Figure 41 : schéma de l'adsorption d'eau à la surface d'un oxyde, suivie de sa dissociation

D'autres réactions peuvent alors s'ensuivre : lorsque la surface hydroxylée est en contact avec l'eau, des molécules supplémentaires peuvent être adsorbées, pour aboutir à des formes M(OH)_n(H₂O)_n. Des réactions protolytiques peuvent alors charger ces groupements.

Les charges de surface sont donc issues de réactions acido-basiques. Ainsi, dans le cas de la dissolution nitrique, où la dissolution repose sur la complexation préalable par un anion (NO₃⁻), il est indispensable d'hydroxyler la surface, puis de protoner les groupements hydroxyle ainsi formés. Cette complexation préalable par les nitrates est un processus d'adsorption par association d'ions (, étape 1), à laquelle succède la cassure des liaisons oxo (M-O), rendues plus labiles par l'étape précédente (, étape 2).

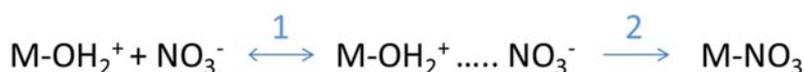


Figure 42 : adsorption par association de paires d'ions (étape 1) puis rupture de la liaison oxo impliquée (étape 2)

Ainsi, les cinétiques de dissolution en milieu acide sont fortement influencées par la présence de complexants, car l'adsorption d'anions est accompagnée de l'adsorption de protons (la disponibilité des protons devenant alors un facteur important) et car l'affinité entre ligands et sites protonés est grande. Un facteur influent est également la brisure de la liaison oxo par oxydation ou réduction du cation.

La dissolution des oxydes en milieu nitrique étant à notre connaissance trop lente et par conséquent contraignante, ce n'est pas un oxyde qui sera choisi en tant que simulat pour la mise au point des outils expérimentaux et analytiques. Le choix s'orientera plutôt vers la dissolution des métaux, décrite plus en détail au paragraphe qui suit. Toutefois, avec les considérations faites, il apparaît évident que la dissolution des métaux ne peut en aucun cas s'apparenter à celle des oxydes, qui possèdent des

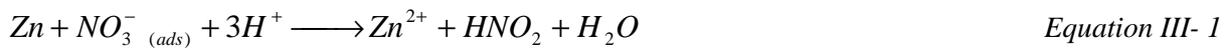
liaisons –oxo en surface, à moins qu'elle se déroule par la formation d'un intermédiaire oxyde. On rappelle ici l'intérêt de recréer un milieu réactionnel propice à la mise au point de méthodes de suivi des espèces in-situ (formation de gaz de dissolution et d'acide nitreux à l'interface, notamment).

4.2.2. Dissolutions nitriques de quelques métaux

Dissolution nitrique du zinc

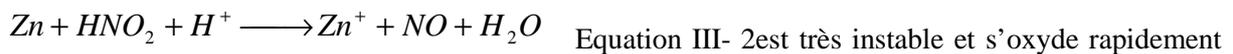
La dissolution de feuilles de zinc est réalisée par Khalil et El Manguch (1987) dans un milieu nitrique à 0,48 M, 1,03 M et 1,49 M, à des températures situées entre 15 et 25°C. La dissolution est réalisée dans un réacteur batch de 250 mL.

Le mécanisme de dissolution mettrait en œuvre les réactions chimiques suivantes:

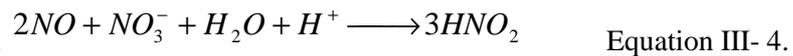


La première étape consiste est un processus d'adsorption-désorption qui résulte en la formation de l'acide nitreux par réduction des nitrates adsorbés à la surface du solide, et oxydation du zinc. Dans le cas du zinc, cette réaction est très rapide.

La seconde étape consiste en la formation du zinc (II) et de l'acide nitreux, cinétiquement déterminante dans le cas du zinc. Il est à noter que le zinc monovalent formé en



est très instable et s'oxyde rapidement pour donner le zinc (II) selon



A 1,03 M et 1,49 M, les lois de décomposition de l'acide nitrique et de formation du zinc (II) sont de la forme :

$$r_1 = \alpha[HNO_2]$$

$$r_2 = \beta[HNO_2]$$

Avec r_1 la vitesse de décomposition de l'acide nitrique et r_2 la vitesse de formation du zinc (II), et α , et β qui varient avec la température.

Soit dans les deux cas un ordre 1 par rapport à l'acide nitreux (analysé dans un prélèvement de solution de dissolution par un excès de cérium sous sa forme Ce(IV), dosé par le fer(II) en présence de sodium diphenyl-sulphonate). La vitesse de dissolution est alors, dans ces conditions, de 3,41 g.s⁻¹.m⁻².

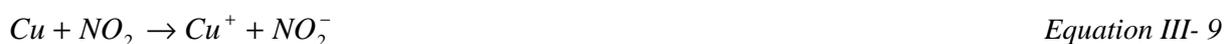
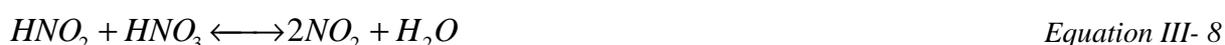
Le mécanisme de dissolution serait sous contrôle diffusionnel et un parallèle est dressé avec la dissolution nitrique du cuivre, détaillée dans le paragraphe suivant.

Dissolution nitrique du cuivre métal

Une étude réalisée par Kobayashi et Uchida (1986) dresse le parallèle entre l'étude de la dissolution nitrique à température modérée (30°C) du cuivre et celle du dioxyde d'uranium. Le mécanisme de dissolution ferait également intervenir l'acide nitreux, qui jouerait le rôle d'espèce autocatalytique.

Johnson, Hobson et Weber (1958) ont étudié la dissolution d'une barre de cuivre sous un flux d'acide nitrique, puis Travnicek et Weber (1961) ont repris leurs travaux et observé la dissolution non homogène d'un barreau de cuivre soumis à un flux d'acide ascendant. Il explique ce comportement par l'accumulation croissante de HNO₂ le long du barreau : l'acide nitreux apparaît de nouveau comme étant un catalyseur de la réaction de dissolution nitrique du cuivre.

Korshunov et Gladyshev (2003) confirment dans leur étude cette similitude en écrivant une série de réactions de dissolution qui font apparaître l'acide nitreux comme intermédiaire réactionnel :



Demir et Ozmetin (2004) ont écrit des équations similaires pour la dissolution de disques de cuivre dans un réacteur discontinu.

L'acide nitreux semble donc être un intermédiaire important formé par les équations III-5 et III-11. Cette réaction est très rapide et permet l'accumulation de l'acide nitreux dans le milieu, à concentration augmentant avec la concentration initiale en acide nitrique. Les auteurs insistent sur le fait que la décomposition de l'acide nitreux est activée par la température, conduisant dans la phase gaz à la formation de NO puis à sa dégradation en NO₂.

Khalil et El-Manguch (1987) ont mis en évidence le fait qu'il était très difficile, en étudiant la littérature, d'établir une stoechiométrie bien définie pour la réaction de dissolution du cuivre en milieu nitrique. Partant du principe que les produits primaires de la réaction sont Cu(NO₃)₂, HNO₂, NO et H₂O, ils supposent que la réaction chimique globale peut s'écrire sous la forme générique :



en estimant que le NO_2 est formé uniquement par dégradation de HNO_2 et n'est pas un produit primaire de la réaction de dissolution. Une étude paramétrique leur a permis d'aboutir à la stœchiométrie suivante :



Dans une autre étude, El Cheikh, El Manguch et Omar (1983) ont également montré que la dissolution du cuivre suivait le même mécanisme que celle du zinc, mais que contrairement à celle-ci l'étape cinétiquement limitante serait l'adsorption des nitrates. Cette hypothèse serait confirmée par l'observation expérimentale suivante : l'augmentation de la vitesse d'agitation de la solution de dissolution conduirait à un blocage de la réaction. Le potentiel électrochimique du métal a une importance certaine pour aider à expliquer ce phénomène : $E_{0,Zn} = -0,763 \text{ V} < E_{0,Cu} = 0,337 \text{ V}$ et le zinc est donc plus réactif chimiquement.

On observe en effet à 12 M en acide nitrique dans un réacteur batch que la dissolution de disques de cuivre semble se faire à $2,65 \cdot 10^{-4} \text{ g.s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ à 25°C (ce qui est bien plus faible que la vitesse de dissolution mesurée pour le zinc à un peu plus de 1 M à 20°C , donc dans des conditions beaucoup moins agressives)

Conclusion sur le simulant choisi

Si un oxyde a un comportement physico-chimique plus représentatif de celui du dioxyde d'uranium, sa dissolution se fait, dans la limite de nos connaissances, cependant tellement lentement en milieu nitrique et dans des conditions douces (sans addition d'un réducteur) qu'il serait trop contraignant de l'utiliser pour prendre en main le montage millifluidique et les techniques analytiques. Il est donc nécessaire d'utiliser une espèce plus réactive à dissolution oxydante : les métaux semblent pouvoir satisfaire à cette exigence. Le zinc et le cuivre se dissolvent assez rapidement en milieu nitrique, avec formation d'acide nitreux et de monoxyde et dioxyde d'azote, ce qui répond bien aux attentes formulées initialement (paragraphe 4.1). Au vu des vitesses de dissolution, c'est le cuivre dont le comportement à la dissolution se rapproche le plus de celui du dioxyde d'uranium (chapitre 1, Tableau 6). Le zinc semble en effet se dissoudre trop vite, même en conditions douces, pour permettre une mise au point des techniques expérimentales hors zone contrôlée. L'approvisionnement en cuivre dans des géométries satisfaisantes étant par ailleurs relativement facile, c'est bien ce métal qui sera choisi pour les premiers essais.

CONCLUSION GENERALE DU CHAPITRE

Pour alimenter un modèle pour la réaction de dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique, l'importance de connaître les comportements à l'interface et les concentrations en espèces autocatalytiques et en acide nitrique a été démontrée.

Les réacteurs classiquement utilisés ne permettent toutefois pas d'obtenir ce type de données : si leur taille interdit une analyse au plus près de l'interface, les échelles de temps qu'elle implique ne permettent de plus pas d'accéder aux phénomènes qui peuvent s'y produire. De nouveaux outils expérimentaux doivent donc être mis en place.

La première étape consiste en la réduction du dispositif d'étude : un réacteur millifluidique de dissolution va donc être créé, avec pour objectif de pouvoir observer la réaction en son sein, au plus près de l'interface, grâce à des techniques microscopiques (confocale ou à épifluorescence). L'utilisation d'un tel réacteur possède des avantages, notamment concernant la réduction de la quantité de matière nucléaire engagée, de même que celle du volume de déchets produits. Le fait de réaliser les études en volume réduit autorise l'accès à des temps de résidence plus faibles et rend donc possible l'observation de phénomènes rapides.

La seconde étape consiste en la mise au point de techniques analytiques visant à mesurer les concentrations en acide nitrique d'une part, et en acide nitreux d'autre part, au plus près de l'interface. Des sondes fluorescentes sélectives des espèces d'intérêt qui ont été choisies dans ce but. Ces techniques étant très novatrices, il est préférable de s'affranchir des contraintes du travail en zone nucléarisée pour les mettre au point, et donc de mettre à profit l'utilisation d'un simulant non radioactif. Il est évident que la dissolution d'un tel simulant ne sera pas régie par exactement les mêmes mécanismes que celle du dioxyde d'uranium. Aussi, on cherchera uniquement à recréer un milieu propice aux études, c'est-à-dire que la dissolution du solide choisi devra conduire à la production à la fois d'acide nitreux et d'oxyde d'azote gazeux à l'interface réactionnelle. Le cuivre satisfaisant ce cahier des charges, c'est ce métal qui a été choisi pour la mise au point expérimentale décrite au chapitre qui suit.

REFERENCES DU CHAPITRE III

DEMIR H., OZMETIN C., Determination of a semi-empirical kinetic model for dissolution of metallic copper particles in HNO_3 solutions, *Chem. Eng. Process.*, (2004), vol. 43, n°8, pp. 1095-1100.

EL CHEIKH F.M., EL-MANGUCH M.A., OMAR H.A., The role of intermediates in the kinetics of copper dissolution in nitric acid *Annali di Chimica*, (1983), n°73, pp. 75-89, by Società Chimica Italiana.

EL CHEIKH F.M., EL-MANGUCH M.A., OMAR H.A., New stoichiometry for copper dissolution in nitric acid, *Journal of Chemical Education*, (1985), vol. 62, n°9, p. 761, p. 1070.

FOURNIER S., Etude de la dissolution des oxydes mixtes (U, Pu) O_2 à forte teneur en plutonium, thèse, université Montpellier II, 2001.

GORISHEV I.G., KIPRIYANOV N.A., Regular Kinetic features of the dissolution of metal oxides in acidic media, *Russia Chem. Rev.*, (1984), vol. 53, n°11, p. 1039.

JOHNSON R., HOBSON M., WEBER J., Continuous dissolution of Copper by nitric acid, *Ind. Eng. Chem.*, (1958), vol. 50, n°8, p. 1194.

JOLIVET J.P., De la solution à l'oxyde-Condensation des cations en solution aqueuse, chimie de surface des oxydes, édition EDP Sciences, 1994.

KHALIL S.A., EL-MANGUCH M.A., The kinetics of zinc dissolution, *Monatshefte für Chemie*, (1987), n°118, pp. 453-462.

KOBAYASHI H., UCHIDA S., Role of nitrous acid on UO_2 , dissolution by nitric acid –simulated dissolution of copper by nitric acid, *Proc. Fall Mtg, Atomic Energy Society of Japan*, (1986).

KORSHUNOV A.V., GLADYSHEV V.P., Features of metal product treatment in nitric acid, *Modern Technique and Technologies*, (2003), pp. 174-176.

ROBISSON A.C., Etude de la dissolution de CeO_2 en préliminaire à celle de $(\text{Ce,Pu})\text{O}_2$, document interne CEA, 2002.

TRAVNICEK E.A., WEBER J.H., Continuous dissolution of copper by nitric acid, *J. Phys. Chem.*, (1961), vol. 65, n°2, pp. 235-240.

VALEUR B., Invitation à la fluorescence moléculaire, éditions de boeck, 1^{re} édition, 2^e tirage, 2008.

CHAPITRE IV :
CONCEPTION ET DEVELOPPEMENT D'UNE METHODOLOGIE DE
SUIVI EXPERIMENTAL

Comme cela a été évoqué au chapitre III, il est nécessaire d'acquérir une connaissance à la fois qualitative et quantitative des espèces présentes à l'interface réactionnelle. Pour réaliser cette étude, un dispositif millifluidique a été créé dans le but de conduire les expériences sur de très petites quantités de matière solide.

Dans une première étape, afin de valider ce nouveau dispositif, des expériences de dissolutions nitriques de billes de cuivre vont être réalisées, testant notamment l'influence du débit d'acide nitrique en entrée sur les cinétiques de réaction pour valider les hypothèses émises de couplage entre cinétique et hydrodynamique au sein du milieu réactionnel. L'influence de la concentration en acide nitrique et celle de la température du milieu feront également l'objet d'expérimentations. Une étude détaillée des bulles de gaz et de leur comportement à l'interface réactionnelle sera enfin abordée.

La dernière partie de ce chapitre exposera la mise en œuvre et les résultats des expériences de suivi in-situ de l'acide nitreux et du pH.

1. Le dispositif millifluidique

Le dispositif millifluidique doit répondre à diverses contraintes, tant au niveau du matériau utilisé qu'au niveau de la conception de sa géométrie.

1.1. Le matériau de fabrication

Il doit être inerte chimiquement, résistant au milieu utilisé, et transparent pour permettre l'observation. Il ne doit pas avoir d'affinités avec les espèces chimiques entrant en jeu dans les réactions et avoir des propriétés thermiques adaptées.

En 2007, Laval a développé des outils microfluidiques pour l'étude des processus de cristallisation. Ses dispositifs expérimentaux sont réalisés à partir de polydiméthylsiloxane (PDMS).

En 2005, Mata, Fleischman et Roy ont testé la résistance du PDMS à l'acide nitrique à 69,8% en masse pendant 10h, et en concluent à des modifications minimales de sa microstructure. C'est donc le PDMS Sylgard® 184 de Dow Corning Corporation qui sera utilisé pour nos essais.

1.2. La conception de la cellule millifluidique

Les volumes morts liés aux connectiques et aux tubes utilisés perturbent l'écoulement et donc risquent de modifier l'observation des cinétiques de réaction. Ils doivent par conséquent être évités au maximum : le réacteur et ses connectiques d'entrée et de sortie doivent être soigneusement profilés. Une étude numérique de distribution des temps de séjour (DTS, paragraphe **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**) permet de mieux visualiser et caractériser l'écoulement au sein du réacteur.

En 1975, dans le cadre d'études galéniques, Shah et Nelson ont réalisé un dispositif millifluidique dans le but d'établir un nouveau modèle de dissolution, avec prise en compte de la diffusion et de la

convection sur les cinétiques de réaction. Le liquide (de l'eau distillée) est en écoulement laminaire sur la surface du solide (alkyl-p-aminobenzoates ou vitamine B10). Les solutions résultantes sont analysées par spectrophotométrie et le dispositif est représenté sur la Figure 43 :

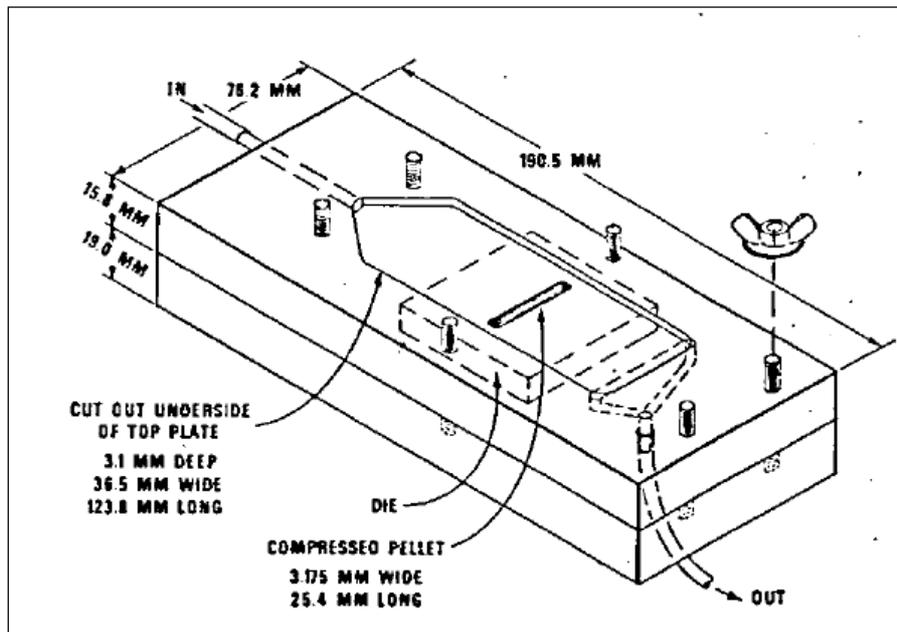


Figure 43 : Schéma de la cellule de dissolution de Shah et Nelson (1975)

Deux parois de Plexiglas sont rendues solidaires par un système de vis et d'écrous. L'étanchéité est assurée grâce à de la graisse de silicone aux points de contacts entre les deux parois. Un moule est disposé à l'intérieur des canaux, de manière coplanaire par rapport à la face inférieure et le solide est disposé dans un socle situé à l'intérieur des canaux. Ce socle permet également de modifier l'orientation du solide par rapport à l'écoulement (perpendiculaire ou parallèle) et donc d'étudier l'influence de ces conditions d'écoulement sur la dissolution.

Si la forme du réacteur est intéressante et permet un écoulement homogène autour du solide, il existe cependant des points anguleux, qui favorisent la création de volumes morts au sein de l'écoulement. Ces zones devront être, de préférence, arrondies. De même, l'observation d'un profil du solide est impossible dans cette configuration.

Le schéma finalement retenu pour la cellule millifluidique de l'étude a été en partie inspiré de cet exemple de la littérature et est présenté sur la Figure 44.

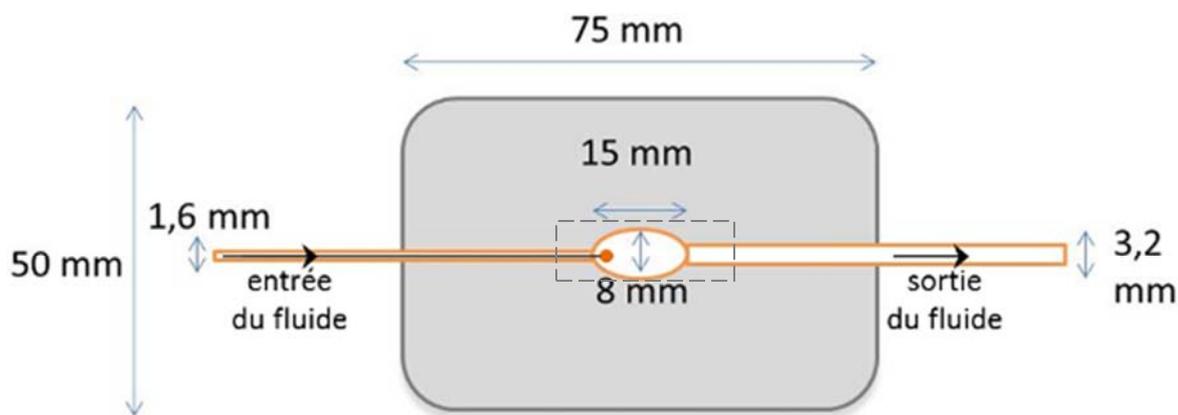


Figure 44 : Schéma du dispositif millifluidique réalisé

La sortie a un rayon deux fois plus important que celui de l'entrée, de manière à favoriser au maximum l'évacuation du fluide en évitant une augmentation importante de la pression à l'intérieur du dispositif. Le volume du réacteur est d'environ 0,5 mL.

La cuve de dissolution est capotée par une lamelle de quartz (représentée en pointillés) de sorte à pouvoir réaliser des observations in situ dans le réacteur par des techniques de fluorescence, sans être gêné par la fluorescence du support.

1.3. Le solide et son maintien

Dans le cadre des travaux de thèse, la géométrie sphérique, possédant un centre de symétrie, semble être intéressante pour la modélisation. Cette géométrie permet par ailleurs d'observer sur le profil du solide. Elle est de plus facilement disponible dans le cas du cuivre (et du dioxyde d'uranium), qui peut se trouver dans le commerce sous forme de billes. Ce sont donc des billes de cuivre qui seront dissoutes en milieu nitrique.

Le support du solide est une tige métallique, creuse, usinée à son extrémité pour fixer la bille. Une photographie est présentée en Figure 45:

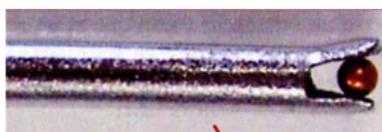


Figure 45 : Bille de cuivre sur la tige lui servant de support dans la cellule millifluidique

Cette tige est introduite dans le canal d'entrée de sorte que la bille de cuivre est placée à l'entrée de la cellule de dissolution (sphère en orange sur la Figure 44). L'acide circule à l'intérieur pour arriver autour de la bille.

1.4. Caractérisation de la cellule millifluidique et de l'écoulement en son sein : nombre de Reynolds et étude de distribution des temps de séjour

1.4.1. Nombre de Reynolds

Le nombre de Reynolds a été présenté au chapitre II et permet de quantifier les conditions hydrodynamiques au sein d'un écoulement. Il est, en connaissant les dimensions de la cellule, possible d'écrire une relation entre le nombre de Reynolds et le débit imposé au fluide en entrée du réacteur.

D'une manière générale, le nombre de Reynolds est donné par :

$$Re = \frac{\rho \cdot u \cdot d_p}{\mu} \quad \text{Equation IV- 1}$$

Avec :

- ρ la masse volumique du fluide (kg/m^3) ;
- μ la viscosité du fluide (Pa.s) ;
- d_p le diamètre de l'écoulement (m) pris ici égal au diamètre de la bille;
- u la vitesse du fluide au sein du réacteur (m/s).

Considérons pour simplifier que ρ et μ ne varient pas et sont égales aux masse volumique et viscosité respectives à 20°C et pour de l'acide nitrique à 68%. Il vient donc que

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho = 1400 \text{ kg/m}^3 \\ \text{et } \mu = 0,88 \text{ mPa.s} \end{array} \right.$$

La vitesse du fluide peut être évaluée grâce au débit imposé à l'écoulement et aux dimensions de la cellule millifluidique.

$$u(\text{m.s}^{-1}) = \frac{Q(\text{mL.min}^{-1})}{\text{Section}}$$

Soit d'après les valeurs données en 1.2 :

$$u(\text{m.s}^{-1}) = 5 \cdot 10^{-4} \times Q(\text{mL.min}^{-1}) \quad \text{Equation IV- 2}$$

1.4.2. Caractérisation du réacteur : Etude de distribution des temps de séjour

Intérêt et principe

Les performances de fonctionnement d'un réacteur dépendent essentiellement de ses qualités hydrauliques. Le but de la détermination de la distribution des temps de séjour est la caractérisation et la modélisation de l'hydrodynamique du réacteur étudié.

En effet, dans un réacteur, le temps de séjour de chaque molécule dépend de son trajet et donc de la géométrie du réacteur. Il existe donc, pour l'ensemble des molécules, une distribution des temps de séjour, également appelée DTS (Villermaux, 1982). C'est cette DTS que nous allons chercher à déterminer, expérimentalement, et numériquement grâce au logiciel COMSOL®.

La réalisation d'une étude de DTS passe par le suivi de la concentration d'un traceur en sortie du réacteur au cours du temps, en réponse à une injection de ce traceur en entrée du réacteur. La concentration du traceur mesurée à la sortie du réacteur, notée $C(t)$, peut être normée et exprimée par la fonction $E(t)$ qui représente la DTS du fluide, selon :

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t)dt} \quad \text{Equation IV- 3}$$

DTS numérique

Réaliser une étude de DTS numérique consiste à résoudre, dans une géométrie donnée, les équations fondamentales de la mécanique des fluides.

On cherche donc ici à décrire le flux au sein du réacteur. Les équations régissant l'écoulement d'un fluide sont représentées par des énoncés mathématiques des lois de conservation de la physique :

- La masse du fluide est conservée ;
- Le taux de variation de la quantité de mouvement est égal à la somme des forces sur une particule de fluide
- Le taux de variation de l'énergie est égal à la somme du taux d'addition de chaleur et du taux de travail exercé sur une particule de fluide. Le système étant ici considéré comme isolé (pas d'échange énergétique avec l'extérieur), cette équation ne sera pas prise en compte.

Le fluide est considéré incompressible, le débit de fluide traversant le système constant, et il possède une seule entrée et une seule sortie. Les équations de Navier-Stokes permettent de décrire le système

Numériquement grâce au logiciel COMSOL®, la géométrie du réacteur est recréée. Il est choisi de ne pas représenter le support de solide ni le solide au sein de l'écoulement (des tests ont montré que leur influence sur l'écoulement est très faible, alors que le temps de simulation est accru). Après dessin d'un maillage, l'équation de quantité de mouvement de Navier-Stokes est résolue (Versteeg, Malalasekera, 1995). Les propriétés physico-chimiques du fluide ainsi décrit sont celles de l'eau, et la vitesse (ou le débit) sont imposés en entrée de réacteur. Cette première simulation permet ainsi de décrire les champs de vitesse et lignes de courant en régime permanent au sein du réacteur, présentés en Figure 46 et Figure 47.

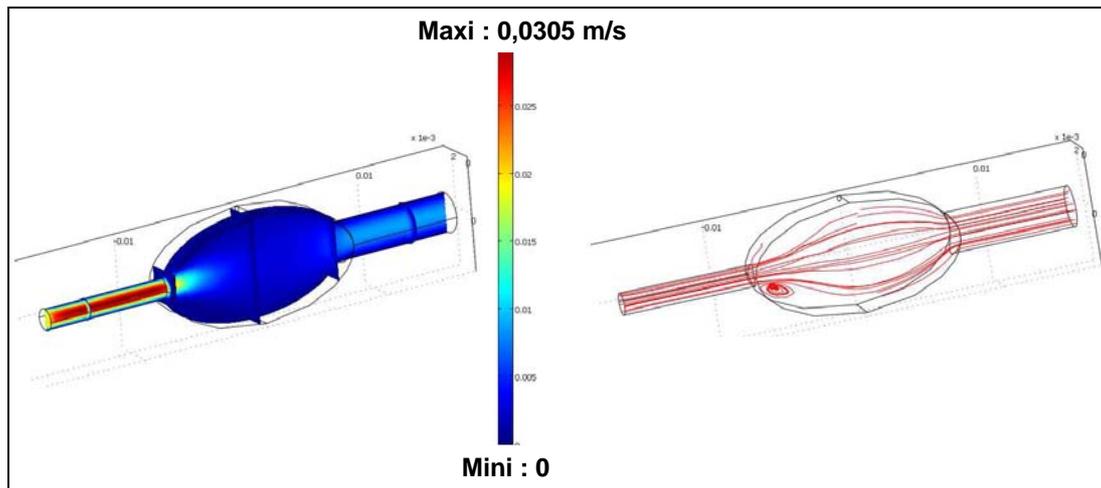


Figure 46 : champ de vitesses (à gauche) et lignes de courant (à droite) à l'état initial à 2 mL/min

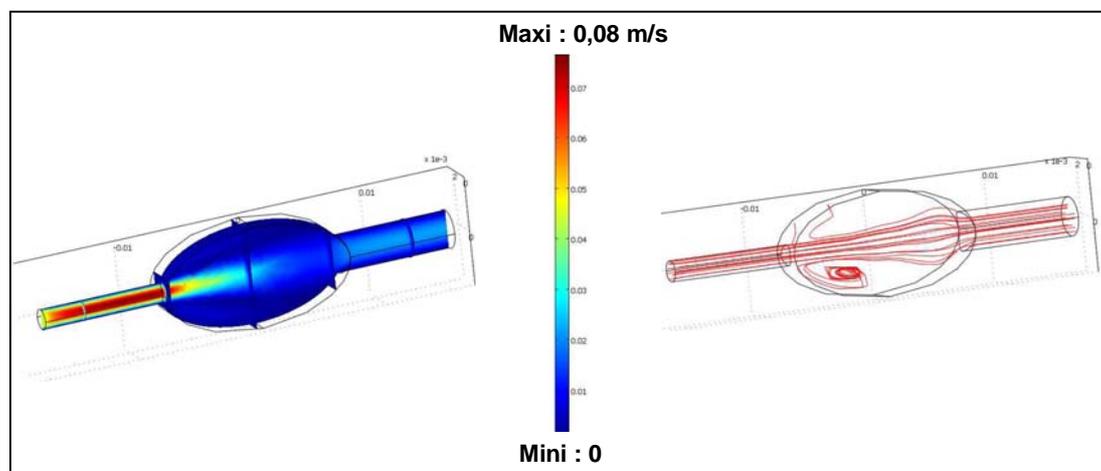


Figure 47 : champ de vitesses (à gauche) et lignes de courant (à droite) à l'état initial à 5 mL/min

Ces données hydrodynamiques correspondant au régime permanent étant enregistrées, il est alors possible de superposer à l'écoulement du fluide (en régime permanent), l'évolution transitoire d'un traceur quelconque en fonction du temps. On choisit alors numériquement de simuler une fonction s'apparentant à un Dirac en entrée de réacteur ($C=C_0 e^{-(10 \cdot t-3)^2}$). L'écoulement de ce traceur est résolu selon les équations de convection et diffusion en régime transitoire, les données de la vitesse du fluide étant celles correspondant au régime permanent. Enfin, l'observation de l'évolution de la concentration en sortie permet d'obtenir des DTS numériques. Ces DTS numériques seront comparées aux DTS expérimentales dans la partie suivante.

DTS expérimentale

Expérimentalement, un faible volume d'un traceur, le bleu de méthylène, est rapidement injecté dans un flux d'eau au débit souhaité.

Des échantillons sont prélevés en sortie du réacteur et analysés par spectrophotométrie. Deux cas sont testés : le cas où on teste le réacteur et ses canalisations d'entrée, et le cas où on ne teste que les

canalisations. La déconvolution des deux signaux ainsi mesurés permet d'obtenir la réponse correspondant au réacteur seul. Les expériences permettent alors de tracer la courbe donnant la DTS en fonction du temps. Deux débits seront testés successivement : 2 mL/min et 5 mL/min.

Comparaisons entre les DTS numériques et expérimentales

Les DTS numériques et expérimentales sont comparées pour deux débits d'étude. Les résultats sont regroupés sur la Figure 48 lorsque l'écoulement se fait à un débit de 2 mL/min et sur la Figure 49 pour un débit de 5 mL/min.

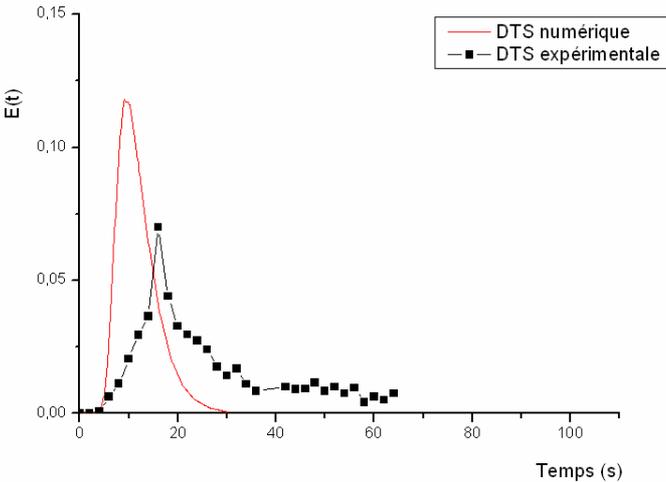


Figure 48 : comparaison des études de DTS expérimentale et numérique à 2 mL/min

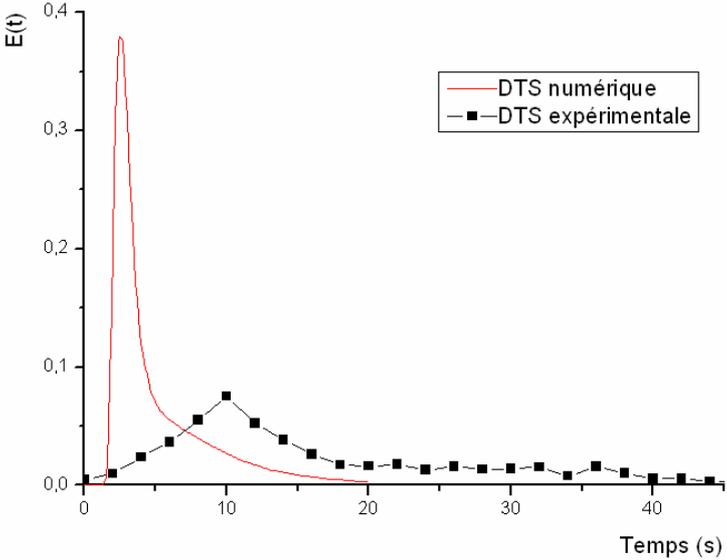


Figure 49 : comparaison des études de DTS expérimentale et numérique à 5 mL/min

Les courbes de DTS numériques sont toutes les deux des pics assez fin, avec une traîne pour la partie décroissante. Cette partie est à attribuer aux courants de recirculation visible sur les figures donnant les lignes de courant (figures 46 et 47 respectivement).

Les courbes numériques et expérimentales sont assez différentes en termes de temps, mais présentent toutefois les mêmes allures. La courbe de la DTS expérimentale est notamment plus « étalée » que celle de la DTS numérique pour les deux débits d'étude. Cela peut être expliqué par deux faits expérimentaux :

- La densité du bleu de méthylène est plus forte que celle de l'eau, et il a tendance à se déposer en fond de cellule, pour n'en être évacué que très lentement : il y a formation de courants de convection naturelle transitoires. Des volumes morts tels que ceux décrits sur les figures donnant les champs de vitesse sont également observés expérimentalement grâce à ce phénomène ;
- L'injection du traceur n'est pas réellement une impulsion, une impulsion étant très difficile à réaliser expérimentalement, ce qui provoque un étalement du pic important sur l'échelle de temps.

D'après les DTS numériques et expérimentales, on peut toutefois en bonne approximation conclure que le réacteur conçu est proche d'un réacteur parfaitement agité, malgré la présence de quelques recirculations. La bille, située à l'entrée immédiate de la cellule et au cœur du flux, semble par ailleurs assez éloignée de ces courants de recirculations (visibles sur les lignes de courant en Figure 46 et en Figure 47)

1.5. Le montage dans son ensemble

1.5.1. Injection

En millifluidique, le mode d'injection est primordial : pour contrôler le temps de réaction et la composition du milieu réactionnel, le débit d'entrée doit être bien maîtrisé. Le pompage du fluide doit pour cela se faire régulièrement, sans à-coups. Le pousse-seringues « Push-Pull » de Fisher Scientific satisfait à ces exigences et a été choisi pour l'injection d'acide nitrique dans le dispositif millifluidique.

1.5.2. Echangeur de chaleur

Un échangeur de chaleur est par ailleurs créé de manière à thermostatier la cellule de dissolution. Il consiste en deux tiges métalliques placées de chaque côté du réacteur. De l'eau chaude y circule à contre-courant par rapport à l'acide et permet d'atteindre des températures pouvant aller jusqu'à 60°C suivant les conditions opératoires.

Pour faciliter l'atteinte de températures supérieures à 40°C, l'acide nitrique est lui-même préchauffé par le biais d'un échangeur de chaleur coaxial dans lequel circule de l'eau chaude à contre-courant.

La température est mesurée en temps réel dans la cellule de dissolution par le biais d'une sonde Pt 100.

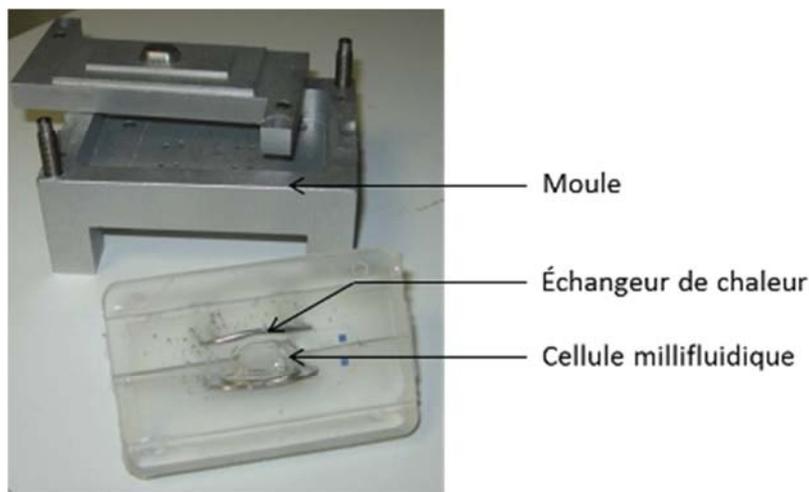


Figure 50 : Photographie du dispositif millifluidique et de son moule de fabrication

Ce dispositif millifluidique sera utilisé pour l'ensemble des études.

2. Observations préliminaires

Des tests préliminaires sont réalisés de manière à observer les comportements en cours de dissolution. Une bille de cuivre (fournie par Goodfellow) de diamètre 1 mm est fixée sur la tige métallique, elle-même introduite dans la cellule millifluidique présentée au paragraphe 1.2. De l'acide nitrique à une concentration de 3 mol.L^{-1} est introduit dans la cellule et la surface de la bille est observée à l'aide d'un microscope optique ou d'un microscope confocal.

- On observe différents sites, probablement sièges de la réaction au niveau de la surface de la bille. Ces sites sont repérés par le dégagement gazeux qui en provient. Le débit de gaz ainsi produit est fonction de la vitesse de réaction et dépend de la concentration et du débit d'acide nitrique en entrée. Le dégagement gazeux peut être schématisé comme le montre la Figure 51 ci-après.

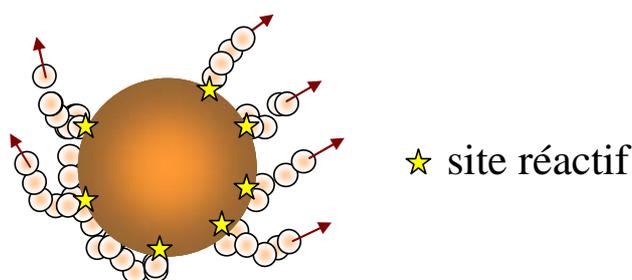


Figure 51 : schéma représentant les comportements des bulles de gaz autour d'une bille de cuivre en milieu nitrique

La dissolution n'est donc pas uniforme sur toute la surface de la bille métallique et on confirme bien le caractère simpliste du modèle de la sphère à cœur rétrécissant évoqué au chapitre I s'il est appliqué dans le cas de la dissolution d'une bille de cuivre en milieu nitrique.

- La dissolution semble se faire par attaque sur des sites préférentiels, par formation de petits cratères au niveau de ces sites, puis élargissement et creusement de ces sites réactionnels jusqu'à une profondeur de l'ordre de quelques dizaines de micromètres. L'évolution de la surface est représentée sur la Figure 52.

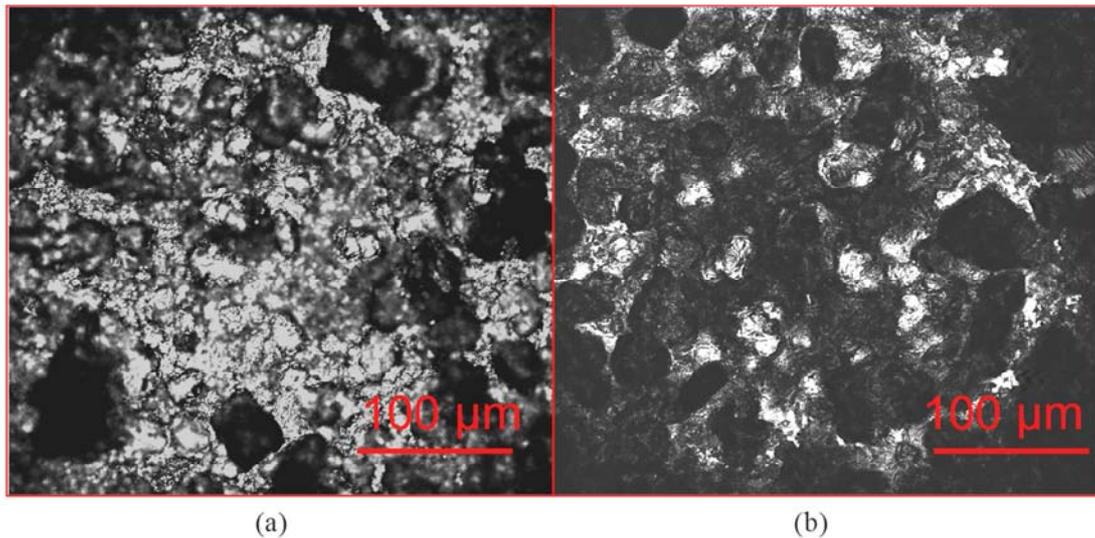


Figure 52 : Image en microscopie confocale - Etat de la surface d'une bille dans de l'acide nitrique 1M à 25°C à (a) 35 min de dissolution, (b) 1h30 de dissolution

- Les sites de dissolution préférentiels se situent à la frontière entre les zones qui apparaissent en gris sur la photo et les zones en noir (cuivre métal et oxyde cuivrique respectivement). En réalisant une observation sur le microscope inversé en grossissement (x20) comme sur la Figure 53, le phénomène est visible :

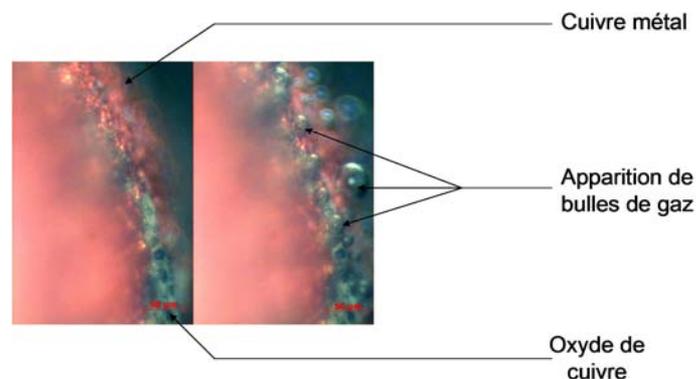


Figure 53 : Localisation des bulles de gaz lors de la dissolution d'une bille de cuivre dans un milieu nitrique 3M. Débit d'acide nul. A gauche à un instant t, à droite à t+1s.

- La dissolution de la bille n'est pas totale après plusieurs heures de réaction, même dans des conditions relativement agressives (acide nitrique à 5M parcourant la cellule avec un débit de 4 mL/min, à 60°C).

Il y a par conséquent probablement passivation de la bille par l'oxyde cuivrique qui se trouve à la surface. En observant le diagramme de Pourbaix du cuivre, le CuO ne devrait pas exister en milieu nitrique à de telles concentrations. La concentration en acide doit donc être appauvrie, localement à la surface du cuivre.

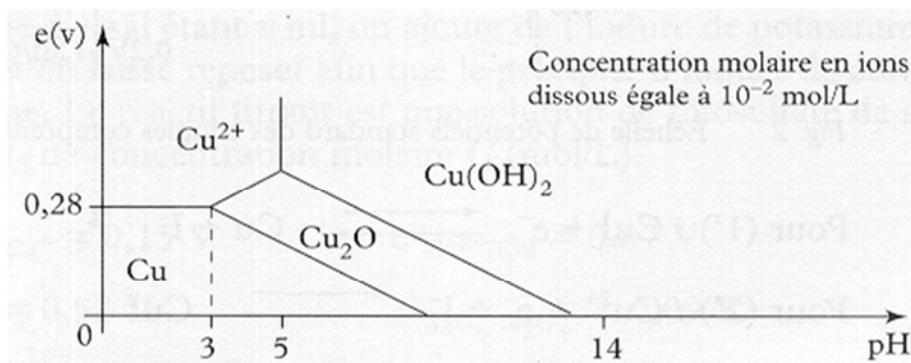


Figure 54 : diagramme de Pourbaix du cuivre, Band et al. (1985)

Il est très probable que dans le cas du dioxyde d'uranium, ces gradients de concentrations à l'approche de la surface induiront également des modifications des espèces en solution et à l'interface, et ce de façon dépendante de la concentration du milieu réactionnel et des conditions opératoires, dont le nombre de Reynolds caractérisant l'écoulement. Des études de concentrations à l'interface réactionnelle pourront apporter les informations concernant ce phénomène et le quantifier.

Ces quelques observations préliminaires ont permis de mieux aborder la complexité des phénomènes se produisant à l'interface solide-liquide au cours de la dissolution nitrique du cuivre. Il est désormais important d'obtenir des données plus quantitatives par la réalisation d'une étude cinétique plus détaillée.

3. Etude cinétique

La présente étude tente d'apporter des éléments de réponse sur le couplage entre hydrodynamique et cinétique en présence d'éventuelles espèces autocatalytiques. Une série d'essai est donc menée pour tester l'influence de la concentration en acide nitrique et du débit sur les cinétiques de dissolution. Elle permettra également de discuter de la validité du modèle proposé au chapitre 2.

L'influence de la température est également observée, de manière à obtenir une évaluation de l'énergie d'activation associée à la réaction.

3.1. Etude de l'influence de la concentration en acide nitrique

Si la réaction de dissolution du cuivre dans l'acide nitrique admettait un ordre simple n par rapport à la concentration en acide, alors elle s'exprimerait de la forme :

$$v_{spec} \propto [HNO_3]^n$$

La température de réaction et le débit d'acide nitrique en entrée de la cellule millifluidique sont fixés respectivement à 37°C et 2 mL/min. L'acide nitrique est quant à lui introduit dans des concentrations variables dans un domaine situé entre 2 et 6 mol/L. Le profil de concentration en cuivre (II) en sortie de la cellule est obtenu par analyse ICP-AES sur des échantillons prélevés régulièrement. La vitesse spécifique de dissolution représente la vitesse de dissolution par unité de surface apparente de la bille, supposée sphérique. On la suppose constante d'une bille à l'autre et d'une expérience à l'autre. Elle est donnée par :

$$v_{spécifique} (mg \cdot min^{-1} \cdot mm^{-2}) = \frac{[Cu] (mg \cdot L^{-1}) \cdot Q (mL \cdot min^{-1})}{10^3 \cdot S_{bille, estimée}} \quad \text{Equation IV- 4}$$

La Figure 55 présente l'évolution au cours du temps de la vitesse spécifique de dissolution avec différentes concentrations d'acide nitrique. Les comportements généraux sont comparables pour la plupart des expériences : on observe tout d'abord un temps de latence, puis de mise en régime, avant d'atteindre des valeurs stationnaires.

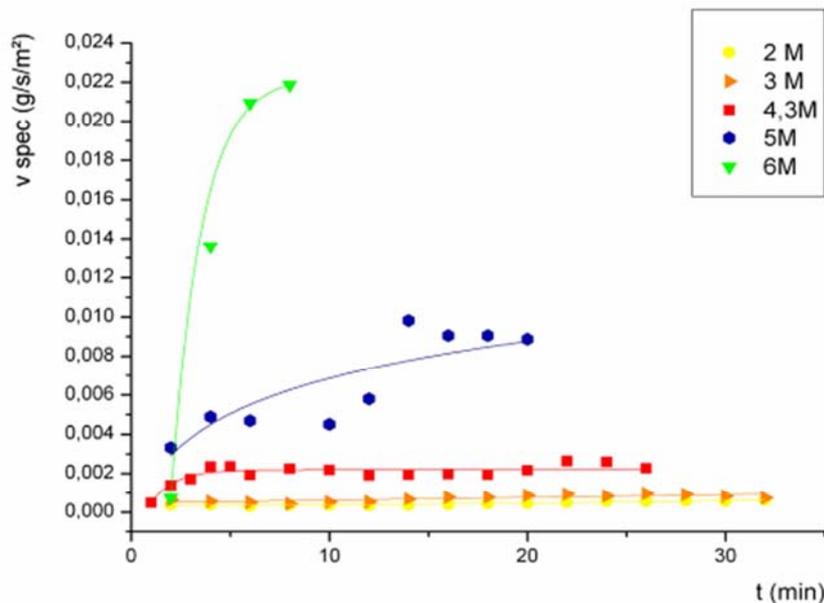


Figure 55 : Influence de la concentration en acide nitrique sur la vitesse spécifique de dissolution du cuivre. T=37°C, débit d'acide nitrique 2 mL/min soit Re=0,16.

Il est à noter que sous une concentration en acide nitrique de 3M, l'influence de la variation de cette concentration semble être minimale. Or, c'est justement sous cette concentration en acide nitrique que l'acide nitreux est également le plus concentré (chapitre 1, paragraphe 2.5.3). Ce résultat semble en contradiction avec l'hypothèse avancée que l'acide nitreux favoriserait la dissolution. Or, une meilleure solubilité de l'acide nitreux signifie aussi un dégagement gazeux amoindri (les bulles de gaz se solubilisent instantanément sous forme d'acide nitreux) et donc un renouvellement de la solution plus petit au niveau de l'interface réactionnelle. Cela semble aller dans le sens d'un rôle des gaz primordial sur la dissolution d'un solide en milieu nitrique.

La représentation log-log des résultats précédents (Figure 56) permet de déterminer n s'il existe, A étant une constante. v_{spec} est ici la vitesse spécifique de dissolution en régime permanent :

$$\log(v_{spec}) = A + n \cdot \log([HNO_3])$$

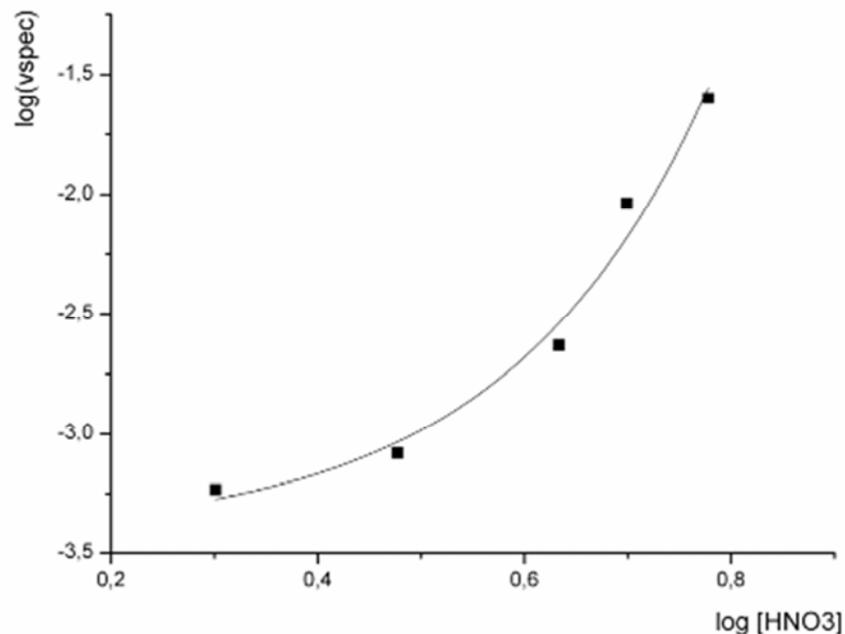


Figure 56 : représentation log-log de la vitesse spécifique de dissolution en fonction de la concentration en acide nitrique en entrée (à 2 mL/min soit $Re=0,16$). $T_{cellule}=37^{\circ}C$.

Il n'y a visiblement pas d'ordre simple par rapport à l'acide nitrique.

3.2. Etude de l'existence ou non d'espèces autocatalytiques

3.2.1. Etude préliminaire

Korshunov et Gladyshev (2003) ont montré qu'au cours d'une dissolution de cuivre en milieu nitrique, une augmentation de l'agitation dans le milieu réactionnel conduisait à une diminution de la vitesse de dissolution. Ils ont alors émis l'hypothèse de la présence d'espèces autocatalytiques dans le milieu, principalement l'acide nitreux et les oxydes gazeux d'azote (NOx).

Pour avoir une estimation des effets d'éventuelles espèces autocatalytiques, une solution d'acide nitrique contenant des oxydes d'azote dissous a été introduite en entrée de la cellule millifluidique de dissolution. Cette solution est préparée en dissolvant une petite quantité de cuivre dans de l'acide nitrique concentré à 4,3 M en réacteur fermé agité.

La concentration en acide nitrique étant largement supérieure à celle du cuivre ajouté (1,2 g/L = $1,9 \cdot 10^{-2}$ mol/L), elle est considérée comme constante au cours de la dissolution du cuivre. L'hypothèse est faite que les espèces produites sont stables et restent dans leur état en solution. La Figure 57 représente une comparaison de l'évolution des vitesses spécifiques de dissolution en présence ou non de produits de dissolution dans le milieu réactionnel.

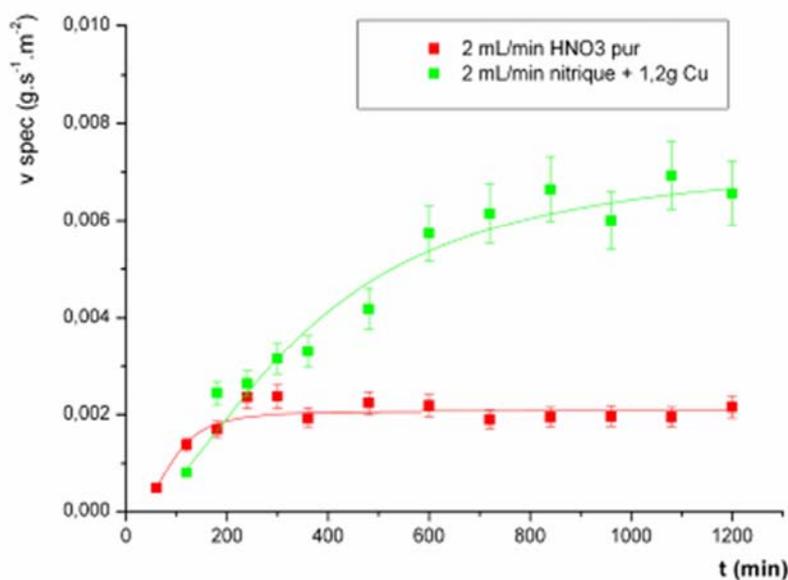


Figure 57 : Influence de l'injection de produits de dissolution en milieu nitrique 4,3 M à 2 mL/min ($Re=0,16$) sur la vitesse de dissolution. $T_{réacteur}=37^{\circ}C$

Il apparaît que l'injection de produit de dissolution dans le milieu réactionnel augmente très nettement la vitesse de la réaction de dissolution (multiplication par un facteur 3 environ lorsque le régime permanent est atteint). Cela traduit bien une influence des espèces produites par la réaction sur les cinétiques de dissolution, sans pour autant préciser quelles sont ces espèces.

Le modèle proposé au Chapitre II mettait en relief les effets d'un couplage entre cinétique et hydrodynamique dans le cas où la réaction est autocatalytique, notamment par des cinétiques de réaction accrues malgré des nombres de Reynolds plus faibles (chapitre II, paragraphe 4.1). Il est donc nécessaire d'étudier l'influence du débit sur les cinétiques de réaction.

3.2.2. Etude de l'influence du débit d'acide nitrique

Divers essais ont été menés en faisant varier le débit d'acide nitrique en entrée de cellule millifluidique entre 0 et 18 mL/min. La température du réacteur est maintenue à 37°C et la concentration en acide

nitrique à 4,3 M. Au débit maximum étudié, la vitesse du fluide au voisinage de la bille est alors estimée à l'aide du modèle numérique de l'ordre de 0,05 m/s. Des analyses qualitatives et quantitatives ont été menées.

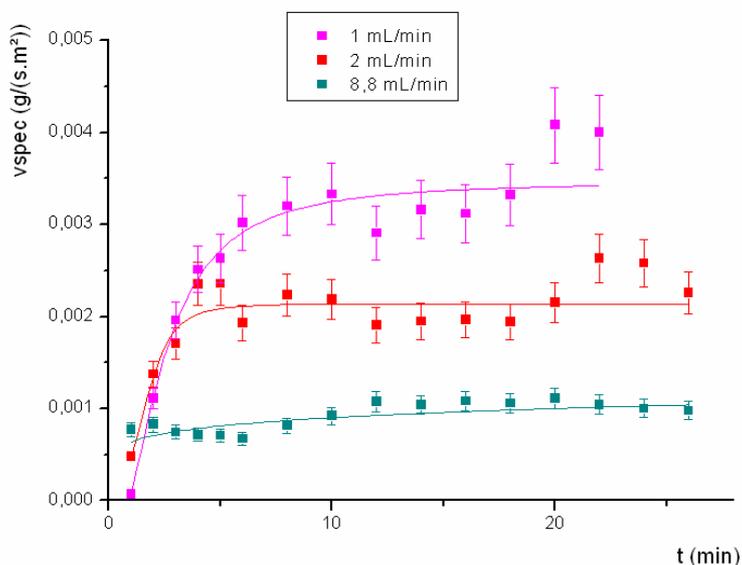


Figure 58 : Influence du débit d'acide nitrique sur la vitesse de dissolution du cuivre à 37°C, [HNO₃]=4,3M.(Re=0,08.Q)

Le temps d'atteinte du régime permanent semble indépendant de la valeur du débit, et avoisine la dizaine de minutes. La diminution du débit d'acide accroît en revanche significativement la cinétique de dissolution, ce qui n'est pas intuitif. Ceci montre le couplage entre cinétique de dissolution et effets hydrodynamiques importants. La Figure 59 regroupe l'ensemble des résultats stationnaires obtenus en fonction du débit.

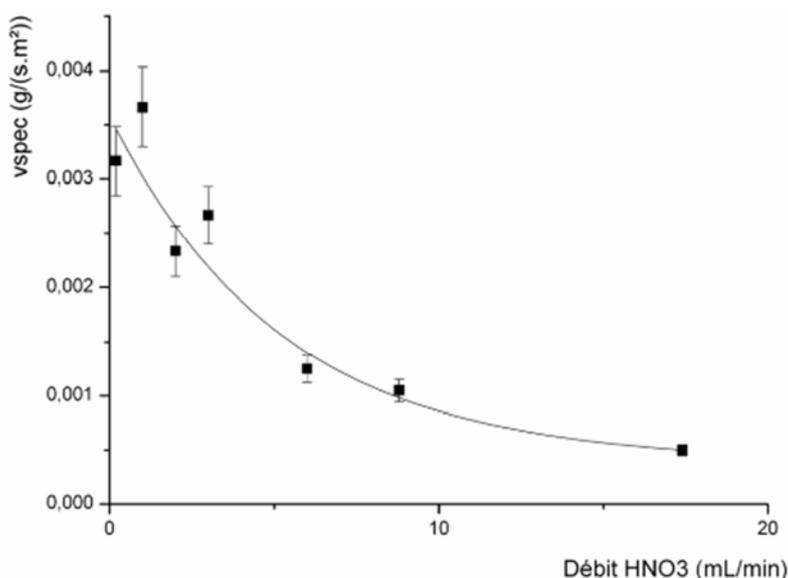


Figure 59 - Variation de la vitesse spécifique de dissolution en régime permanent en fonction du débit d'acide : 37°C, [HNO₃]=4,3M.(Re=0,08.Q)

Les expériences décrites ici tendent donc à confirmer un couplage entre les effets cinétiques et hydrodynamiques dans le cas de la présence d'espèces autocatalytiques présentes dans le milieu réactionnel, ce qui est en bon accord avec le modèle proposé au chapitre II.

3.3. Etude de l'influence de la température de réaction

Le but est de pouvoir estimer l'énergie d'activation associée à la réaction. La cinétique de la réaction

varie avec la température suivant la loi d'Arrhenius : $v_{spec} \propto \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right)$

Cette relation est exprimable sous la forme :

$$-\log(v_{spec}) = A + E_a \cdot \frac{1}{R \cdot T} \quad \text{Equation IV- 5}$$

Une série d'expériences a donc été effectuée pour déterminer l'influence de la température sur la cinétique de dissolution.

L'acide nitrique utilisé a été injecté dans le montage à une concentration de 4,3 mol/L et un débit de 2 mL/min. Les températures étudiées s'étendent de 20 à 50°C.

La Figure 60 suivante présente l'évolution au cours du temps de la vitesse spécifique de dissolution à différentes températures.

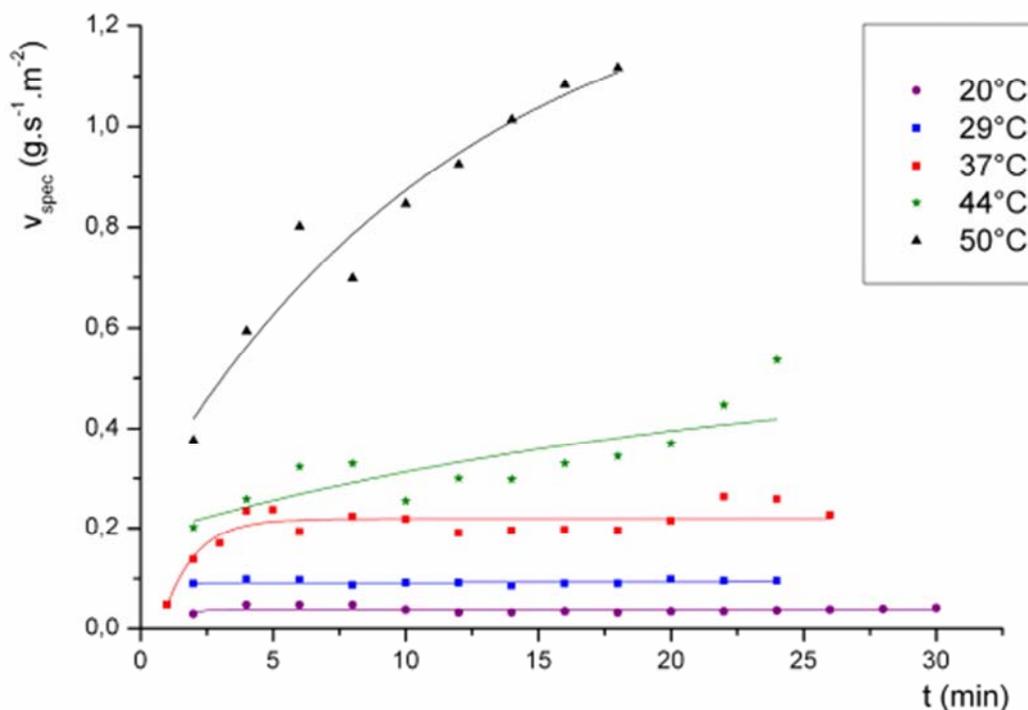


Figure 60 : Evolution temporelle de la vitesse de dissolution à différentes températures
 $[\text{HNO}_3] = 4,3 \text{ M}, 2 \text{ mL/min (Re=0,16)}$.

Comme sur la Figure 59 - **Variation de la vitesse spécifique de dissolution en régime permanent en fonction du débit d'acide : 37°C, [HNO₃]=4,3M.(Re=0,08.Q)** dans le paragraphe précédent, la position relative des différentes courbes montre une accélération de la dissolution avec l'augmentation de la température

En représentant sur une courbe la relation $-\log(v_{spec}) = f(1/R.T)$, il devient possible, d'après l'

$-\log(v_{spec}) = A + E_a \cdot 1/R.T$ Equation IV- 5, de retrouver l'énergie d'activation de la réaction de dissolution du cuivre en milieu nitrique.

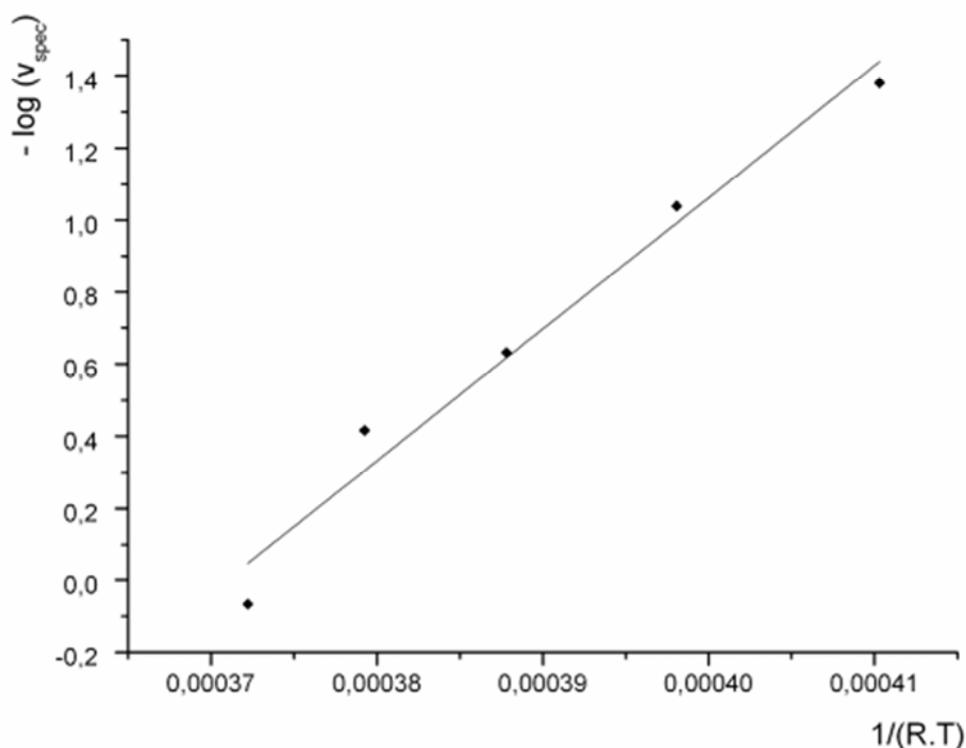


Figure 61 - Loi d'Arrhenius : [HNO₃] = 4,3 M, 2 mL/min (Re=0,16)

La pente de la droite donne l'**énergie d'activation** de la réaction d'oxydation du cuivre en milieu nitrique, à savoir environ **37 kJ/mol**, valeur du même ordre de grandeur que celle trouvée par Demir, et Ozmetin en 2004, proche de 41 kJ/mol (valeur toutefois obtenue dans des conditions expérimentales différentes).

4. Etude des gaz

Il a été vu aux paragraphes 5.2 du chapitre III que la dissolution nitrique d'un métal (Cu) ou d'un oxyde (UO₂) conduisait à la formation de gaz (oxydes d'azote NO et NO₂ principalement, chapitre 1, paragraphe 4.2.6). Dans le cas du cuivre, la formation de bulles est observée au microscope, au niveau de l'interface réactionnelle (paragraphe 2). Les bulles suivent au niveau de chaque site de production

des étapes de nucléation, croissance et mouillage/adhésion sur la surface, auxquelles succède leur détachement de cette surface.

Une partie des gaz de dissolution peut se recombinaison pour former de l'acide nitreux en solution, ce qui influencerait la cinétique de réaction. Au niveau de l'interface et selon la capacité de mouillage, un écrantage de la surface du solide est suivi d'une limitation des phénomènes de transport et d'une possible rétention d'espèces catalytiques. En revanche, le détachement des bulles perturbe fortement la couche limite de diffusion et conduira probablement à une amplification du transport de matière par convection à l'endroit du détachement.

Il est donc nécessaire d'étudier leur création, leur croissance et leur détachement plus en détail, de sorte à mieux pouvoir appréhender leur influence. Peu de données quantitatives sont actuellement disponibles dans la littérature. L'objectif est ici de tirer des enseignements sur les comportements des bulles de gaz à l'interface et sur leur impact sur les phénomènes superficiels et de transport, ce qui est probablement essentiel à la compréhension des processus mis en jeu dans la réaction de dissolution et à l'établissement d'un modèle de comportement global de la dissolution.

4.1. Théorie

Création des bulles

Les bulles sont créées par la sursaturation du liquide en gaz, qui résulte d'une réaction chimique de conversion de l'acide nitreux selon plusieurs réactions décrites au chapitre I (paragraphe 2.5.3).

Les similitudes avec le cas de l'ébullition sont importantes, avec dans ce dernier cas une formation de bulles provoquées par une augmentation de la température. L'ébullition par nucléation sur une surface servant au transfert de chaleur modifie très fortement ces transferts. La littérature sur ce sujet est très vaste et fait encore l'objet de recherches, tant elle concerne de nombreuses applications industrielles.

Par analogie aux transferts de chaleur, la formation de gaz à la surface de dissolution modifie également les transferts de matière. Il est alors tentant de s'inspirer des tendances et modèles mis au point pour les transferts de chaleur sous régime d'ébullition.

Cependant, quelques différences de taille font que cette analogie n'est pas totalement pertinente. Ces différences peuvent se résumer au fait que, quelques soient les particularités des différents modèles proposés dans le cas de l'ébullition, le comportement temporel du rayon de la bulle est proportionnel à \sqrt{t} , alors que nos études montrent plutôt un comportement en $\sqrt[3]{t}$ (Figure 70). Cette différence de comportement peut avoir pour origine des différences notables sur la structure de la surface de nucléation. Alors que la nucléation des gaz d'ébullition provient de failles issues de rugosités de la surface (modèle majoritaire), dans le cas de la dissolution, les bulles proviennent essentiellement, selon les hypothèses retenues, de failles en évolution se situant au niveau de la surface (provenant de défauts du solide ou d'initiations préalables de la dissolution). Dans ce cas, les bulles de dissolution

ne seraient pas alimentées depuis une couche limite de solution au-dessus du liquide, comme dans le cas des bulles d'ébullition (Figure 62).

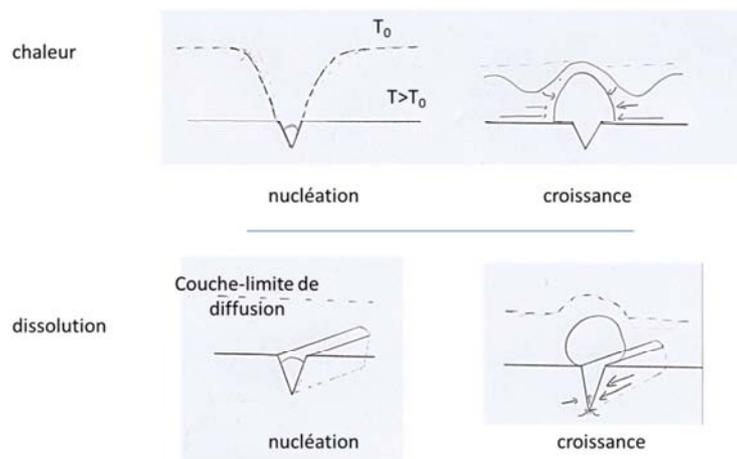


Figure 62 : comparaison entre les modes d'alimentation de bulles de gaz dans le cas de l'ébullition et de la production de gaz lors d'une dissolution en milieu nitrique

Il faut également ajouter que les cinétiques de croissance de bulles d'ébullition sont nettement plus rapides, de l'ordre du mm^3/s , à comparer à des vitesses de l'ordre de $10^{-4} \text{mm}^3/\text{s}$ dans le cas de nos études de croissance de bulles de gaz de dissolution. Cependant, pour des débits de solution faibles, et lorsque la croissance est soutenue et en l'absence d'un réseau de failles en sous-surface, il est probable que le modèle de croissance issu de l'ébullition puisse convenir.

Les processus mis en jeu sont nombreux et complexes car ils font intervenir des notions à la fois de transfert de masse et de chaleur, de force chimique de sursaturation et de nucléation, puis, dans la zone de croissance, de diffusion et de transfert dans des géométries complexes liées à la forme des bulles en interaction avec le support solide et aux tensions de surface.

Dans le cadre de cette thèse, les bulles seront supposées sphériques. Pour plus de précision, le modèle devrait tenir compte de l'évolution de la géométrie des bulles, mais ce point ne sera pas abordé ici. Il apparaît également difficile de prendre en compte l'ensemble des effets abordés, nombreux et la plupart du temps inaccessibles. Il est toutefois d'intérêt d'étudier quelques-unes des étapes plus en détails ; les dégagements gazeux étant très certainement très influents lors de la dissolution rapide du dioxyde d'uranium en milieu nitrique. Rappelons que le volume gazeux représente, si la décomposition de l'acide nitreux est quantitative, environ 600 fois le volume du solide dissous (chapitre 1, paragraphe 4.2.6).

Croissance des Bulles

La plupart des théories de croissance de bulles prédisent des lois d'échelle de type $R(t) = a \cdot t^b$, avec a et b des constantes. En 1959, Scriven trouve une loi parabolique avec $b = 0,5$ pour décrire la croissance de bulles depuis un milieu infini, sursaturé de façon homogène. La bibliographie (Chien et

Webb, 1998 et Fuchs, Kern et Stephan, 2006) confirme globalement cette loi parabolique dans ces conditions, quelle que soit la méthode utilisée pour obtenir la sursaturation (thermique ou chimique.) Cette loi parabolique fait intervenir la diffusion massique depuis un milieu homogène dans des conditions isothermes, en présence ou non de parois.

Dans le cas de la dissolution du cuivre en milieu nitrique, la nucléation et la croissance des bulles pourraient effectivement venir de la sursaturation gazeuse dans les couches limites à l'interface solide-liquide. La croissance pourrait donc être limitée par le transfert de matière du liquide vers les bulles de gaz en croissance (Figure 63).

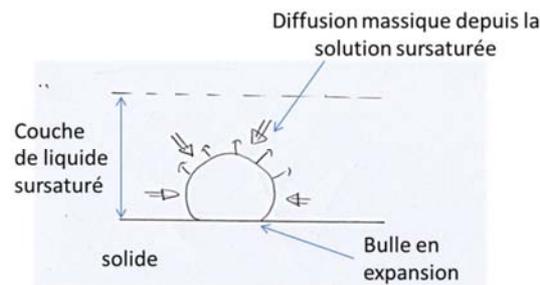


Figure 63 : schéma d'une bulle en croissance à la paroi d'un solide

Si la loi de croissance expérimentalement obtenue n'est pas être parabolique mais plutôt du type $R_B = a \cdot t^{\frac{1}{3}}$. Il apparaît que la croissance des bulles n'est probablement pas limitée par la diffusion massique depuis une solution homogène.

Le mode de croissance est alors très probablement celui dit « d'injection », présupposant l'existence d'un orifice à partir duquel se forme la bulle de gaz (Figure 64).

Selon Duhar (2003) deux paramètres permettent de classer les régimes de bullage en mode d'injection. Il s'agit du débit de gaz et du volume de la chambre de gaz en amont de l'orifice.

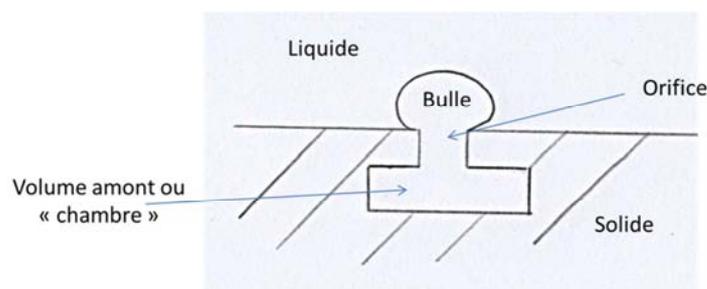


Figure 64: Schéma du mode dit "d'injection"

Dans le cas présent, les effets d'inertie du liquide déplacé par l'injection sont négligeables, le bullage est alors en régime quasi-statique (Duhar). C'est donc le volume de la chambre amont qui détermine le

régime de croissance, modulée par l'activité chimique (donnée en mol/s) qui produit le gaz jusqu'à la sursaturation à un endroit donné de la solution.

Si le volume de la chambre est très petit devant celui de la bulle, le volume de la bulle reflète directement l'activité chimique de production du site. Si le volume de cette chambre est du même ordre ou plus grand que celui de la bulle, c'est la pression dans la chambre qui détermine la croissance de la bulle et dans ce cas la croissance de la bulle ne peut être reliée directement à l'activité du site.

Un modèle qui apparaît comme le plus représentatif, selon les moyens d'investigation et les résultats de croissance des bulles est donc le suivant :

- Production de gaz à un débit constant pour un site de production donné ;
- Production d'une bulle selon le mode d'injection, qui présuppose l'existence d'une chambre de gaz en amont d'un orifice. Cette chambre de gaz, au regard des premières observations faites, pourrait correspondre aux défauts de fabrication du solide sur lesquels la réaction serait initiée, ou à des failles créées au cours de la dissolution;
- Alimentation continue de la chambre à débit molaire constant.

Ce modèle est décrit par la Figure 65 :

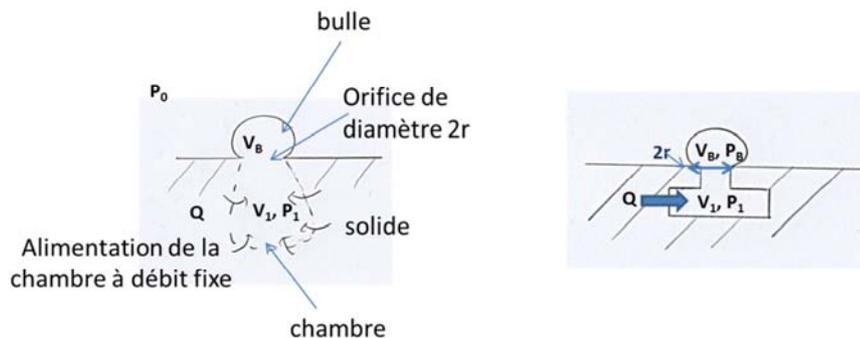


Figure 65 : Le modèle de croissance de bulle proposé

Avec ce modèle, le rayon de nucléation des bulles est indépendant de la sursaturation chimique et devient un paramètre lié à la géométrie. Le rayon de nucléation est supérieur à celui de l'orifice et dépend du volume de la chambre à condition qu'il soit suffisamment grand.

Soient :

- p_0 la pression du liquide environnant (la pression atmosphérique) ;
- p_1, V_1 la pression et le volume de la chambre
- R_B et r respectivement le rayon de la bulle considérée sphérique et celui de l'orifice
- σ la tension superficielle

- p_B, V_B la pression et le volume de la bulle
- n_B le nombre de moles de gaz dans la bulle

Sous l'hypothèse d'un régime quasi-statique, $p_1=p_B$ et $R \gg r$

D'après la loi de Laplace, $p_1 = p_0 + \frac{2\sigma}{R_B}$

D'où, d'après la loi des gaz parfaits, $(p_0 + \frac{2\sigma}{R_B})(V_1 + V_B) = n_B RT$

A l'instant $t=0$, la chambre est à la pression p_0 et $p_0 V_1 = n_0 RT$

Soit $\Delta n = n_B - n_0$ l'apport molaire depuis l'instant $t=0$, il vient alors

$$p_0 V_B + \frac{2\sigma}{R_B} V_1 + \frac{2\sigma}{R_B} V_B = \Delta n RT$$

Si la bulle est sphérique, il vient $V_B = \frac{4}{3} \pi R_B^3$

D'où l'équation $\frac{4}{3} \pi R_B^3 p_0 + \frac{8\pi}{3} \sigma R_B^2 + 2\sigma \frac{V_1}{R_B} = \Delta n RT = Q t RT$

Equation IV- 6

Cette relation conduit à un faisceau de courbes :

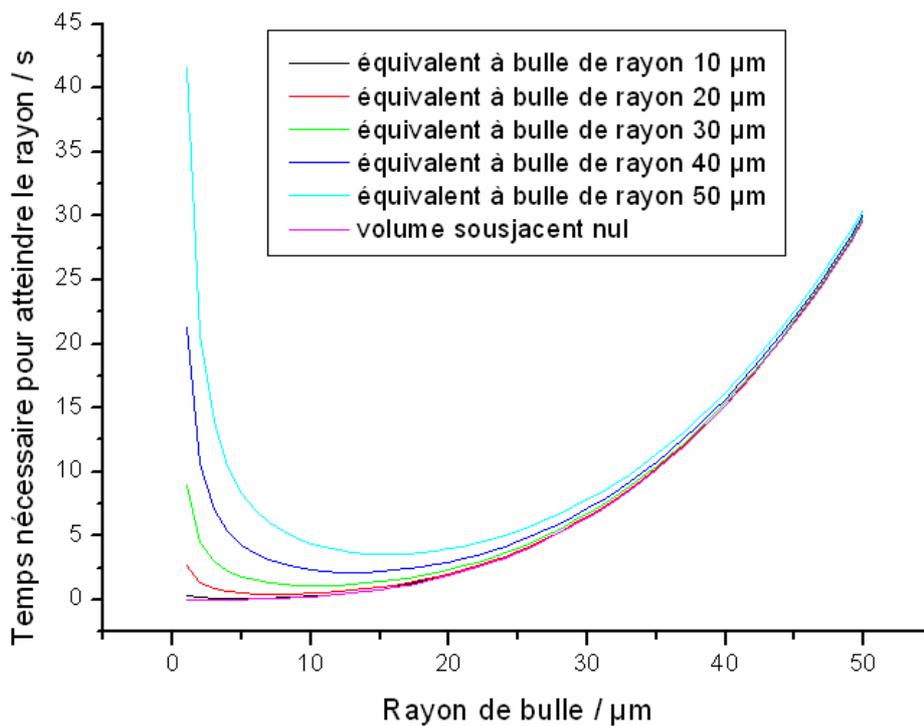


Figure 66 : existence d'un rayon de bulle critique

Avec $R_{B,C}$ le rayon critique de la bulle à partir duquel elle n'est pas viable (avec $R_{B,C} > r$). Il vient :

$$R_B = R_{B,C} \Leftrightarrow \frac{dR_B}{dt} = 0 \Leftrightarrow 4\pi R_{B,C}^2 p_0 + \frac{16\pi}{3} \sigma R_{B,C} - 2\sigma \frac{V_1}{R_{B,C}^2} = 0$$

Il vient alors la relation $R_{B,C} = f(V_1)$ telle que $R_{B,C}^4 P_0 + \frac{4}{3} \sigma R_{B,C}^3 = \frac{2\sigma V_1}{4\pi}$

Pistes expérimentales à explorer :

Il s'agit alors d'observer la croissance des bulles sur une zone donnée de la surface du solide, afin d'obtenir des données à la fois sur :

- le rayon minimal de formation de bulles sur cette surface ;
- l'évolution de ce rayon minimal de formation de bulles en fonction de l'avancée de la dissolution. Il serait alors possible expérimentalement de déterminer V_1 et son évolution.
- L'évolution du rayon des bulles en fonction du temps pour obtenir des données concernant les paramètres a et b entrant en jeu dans une loi de type $R_B(t) = a \cdot t^b$

Détachement des bulles

Le détachement des bulles de gaz depuis une surface vers une solution liquide a fait l'objet d'études notamment dans le domaine des échangeurs de chaleur. D'après Duhar (2003), l'ensemble des forces agissant sur une bulle positionnée sur une surface solide, elle-même plongée dans un liquide soumis à un flux hydrodynamique est composé :

- Des forces de traînée visqueuse
- De la force d'Archimède
- Des forces de masse ajoutée ou d'inertie
- Des forces capillaires.

Chacune de ces forces peut être exprimée grâce à la théorie ou des expressions empiriques. Ces expressions ne sont cependant, en général, valables que pour des nombres de Reynolds extrêmes ($Re \ll 1$ ou $Re \gg 1$). Ainsi, dans le cas présent, où la bulle de gaz croît sur la surface du solide, le nombre de Reynolds est variable et prend une valeur médiane, ne rejoignant pas les extrêmes évoqués précédemment. Il est donc très difficile d'établir un modèle des différentes forces agissant sur une bulle en croissance sur une paroi pour arriver à prédire son détachement. Ce point est d'autant plus dommageable que le détachement d'une bulle pourrait induire des changements importants sur la production d'un site.

Quelques hypothèses sont alors proposées pour simplifier et mieux appréhender le problème :

Il convient, pour les établir, de réaliser une estimation préalable du nombre de Reynolds de bulle maximal : Pour un débit de 10 mL/min, la vitesse du liquide est d'environ 0,5 cm/s au sein du réacteur. Le diamètre de détachement se situe autour de 100 μm , soit :

$$Re_{max} = \frac{\text{diamètre de la bulle} \times \text{vitesse du fluide}}{\text{viscosité cinématique}} = 0.5$$

Aucune expression simple de l'ensemble des forces n'existe pour les valeurs de Re alors mises en jeu. Les hypothèses simplificatrices retenues sont les suivantes :

$H1 : Re \ll 1$

$H2 : La\ vitesse\ de\ croissance\ des\ bulles\ est\ faible\ devant\ celle\ du\ fluide.$

D'après Duhar, il vient alors que :

- Les forces d'Archimède sont négligeables
- Ainsi, pour les faibles nombres de Reynolds, la force de masse ajoutée -qui représente la différence d'inertie entre une bulle de gaz et le liquide environnant lors d'une accélération de la croissance de bulle- est considérée comme nulle ; de même la portance est considérée comme nulle.

Deux forces importantes agissent alors sur la bulle attachée à la paroi du solide au sein de l'écoulement :

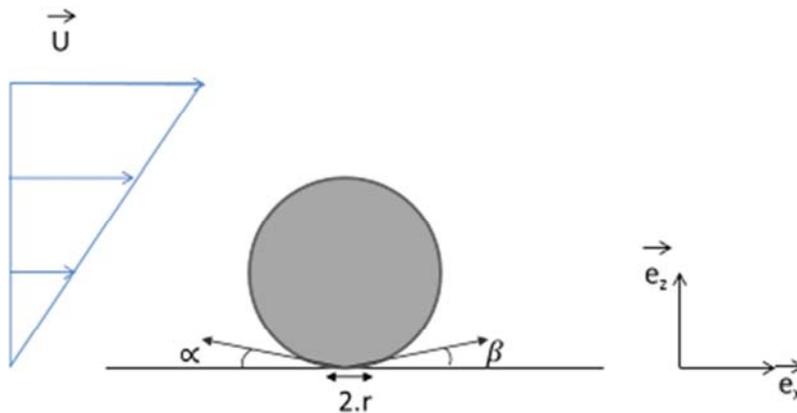


Figure 67 : Schéma d'une bulle sur une paroi

- La force capillaire : d'après Klausner (1993) et Duhar (2003), elle s'exprime selon :

Avec $\alpha \neq \beta$ (valable à tout moment sinon la bulle se détacherait) ,

$$\vec{F}_C = -1,25 \cdot 2 \cdot r \cdot \sigma \cdot \frac{\pi(\alpha-\beta)}{\pi^2 - (\alpha-\beta)^2} (\sin \alpha + \sin \beta) \vec{e}_x - 2 \cdot r \cdot \sigma \cdot \frac{\pi}{(\alpha-\beta)} (\cos \beta - \cos \alpha) \vec{e}_z$$

- La traînée visqueuse exprimée selon Duhar par :

$$\vec{F}_T = \frac{11}{2} \cdot \pi \cdot \mu_L \cdot R_B \cdot \vec{U} - \frac{\pi}{2} \cdot \frac{11}{8} \cdot \mu_L \cdot R_B^2 \cdot \dot{\gamma} \cdot \vec{e}_x \quad \text{avec} \quad \dot{\gamma} = \frac{d||\vec{U}||}{dz} \quad \text{le taux de cisaillement.}$$

En considérant $\vec{U} = R_B \cdot \dot{\gamma} \cdot \vec{e}_x$, il vient $\vec{F}_T = k \cdot R_B^2 \cdot \dot{\gamma}$ avec k une constante.

La composante \vec{e}_x de la force capillaire, qui exprime la dissymétrie de la bulle posée sur le solide s'oppose donc à la traînée visqueuse, exprimée uniquement selon cette composante.

Prévision de l'instant de détachement

Selon H1 et H2, c'est la traînée visqueuse qui serait responsable du détachement des bulles, la force d'opposition étant la force capillaire. Le détachement se produit lorsque la valeur de la composante \vec{e}_x est nulle :

$$k \cdot R_B^2 \cdot \dot{\gamma} = 1,25 \cdot 2 \cdot r \cdot \sigma \cdot \frac{\pi(\alpha - \beta)}{\pi^2 - (\alpha - \beta)^2} (\sin \alpha + \sin \beta)$$

Au seuil de détachement, on en déduit alors la relation :

$$R_{B,dét}^2 = \frac{A}{\dot{\gamma}}, \quad A \text{ constante.} \tag{Equation IV- 7}$$

Avec les conditions aux limites : $\left\{ \begin{array}{l} z=0 \text{ à la surface du solide} \\ z=\delta \text{ en haut de la couche-limite (avec } \delta \text{ l'épaisseur de la couche limite),} \end{array} \right.$

Il vient $\frac{d\|\vec{U}\|}{dz} = \frac{u}{\delta}$ et donc $R_{B,dét} = \frac{A_1}{\sqrt{u}}$ avec A_1 une constante.

On a par ailleurs la relation de l'équation IV-2, ce qui amène à une relation entre le rayon de détachement de la bulle et le débit :

$$R_{B,dét} = \frac{A_2}{\sqrt{Q}} \tag{Equation IV- 8}$$

Une augmentation du débit conduit à une augmentation de la force de traînée et donc à une diminution du rayon de détachement de la bulle.

On en conclut que :

- Toute réduction du rayon de détachement, à conditions hydrodynamiques constantes, nécessite forcément, selon les hypothèses posées, la diminution du produit $r \cdot \dot{\gamma}$. L'évolution de ces paramètres au cours de la dissolution nitrique du cuivre comme du dioxyde d'uranium n'est pas encore établie.
- Lorsque $\dot{\gamma}$ est constante, un rayon de cavité petit induit un rayon de détachement faible des bulles, et donc probablement des temps d'inactivité (ou de faible activité) importants. Il est donc pressenti que la production de gaz peut être

interrompue par des temps de pause, ce qu'il sera intéressant de vérifier expérimentalement.

Bilan sur les expériences à réaliser pour valider ou invalider les propositions faites :

Il s'agit d'observer la nucléation, la croissance et le détachement des bulles sur une zone donnée de la surface du solide, notamment :

- L'activité des zones de production de gaz et ses éventuels temps de pause ;
- L'influence de la concentration en acide nitrique (la croissance des bulles ne devrait pas dépendre, selon les hypothèses posées, de cette concentration) ;
- L'influence du débit d'acide nitrique (la croissance des bulles devrait dépendre de ce débit) ;
- Le débit volumique de gaz lors de la croissance d'une bulle devrait être constant au cours du temps.

4.2. Partie expérimentale

Méthode suivie

La dissolution d'une bille de cuivre est réalisée dans le dispositif millifluidique. Une observation de l'interface gaz-solide en cours de réaction avec le microscope confocal permet de pouvoir quantifier les sites de formation de bulles évoqués au paragraphe (2) sur une zone de la surface de solide donnée. Plusieurs caractéristiques liées à ces sites nous permettent de décrire le comportement des bulles de gaz :

- L'évolution du nombre de sites réactionnels visibles sur une zone délimitée à la surface du solide ;
- L'évolution de l'activité de chaque site au cours du temps ; son débit lorsque le site est productif (par le biais de l'évolution des diamètres de bulles ainsi produites), et la fréquence de ses périodes d'activité ;

Ces caractéristiques sont suivies au cours du temps dans des conditions dynamiques contrôlées et pour divers débits d'entrée d'acide et plusieurs concentrations d'acide en entrée.

Chaque expérience est réalisée de la manière suivante :

- Une bille de cuivre neuve est placée sur la tige support au sein de la cellule millifluidique, après avoir été rincée abondamment à l'eau. La sortie de la cellule est reliée à une fiole poubelle, et son entrée à une seringue, remplie d'acide nitrique concentré, et placée sur un pousse-seringue dans le but de contrôler le débit d'alimentation en acide nitrique.

- Au temps $t=0$, on injecte l'acide nitrique dans la cellule en évitant au mieux la présence de bulles dans celle-ci, et on place la cellule sur le microscope. Dans le cas où le débit d'alimentation en acide nitrique n'est pas nul, le pousse-seringue est mis en marche. Le microscope est ensuite réglé pour observer toujours la même zone de la bille de cuivre dans les meilleures conditions.
- Ensuite au temps $t=5$ minutes (temps nécessaire aux différents préparatifs et réglages), l'acquisition vidéo est lancée et les observations enregistrées pendant environ 20 minutes. Les films obtenus sont en réalité des reconstitutions numériques et un enchaînement d'image prises toutes les 0,5 secondes.
- Enfin au temps $t=20$ minutes, l'acquisition vidéo ainsi que les différents appareillages sont stoppés, la cellule millifluidique est vidée et rincée et on récupère la bille de cuivre utilisée.

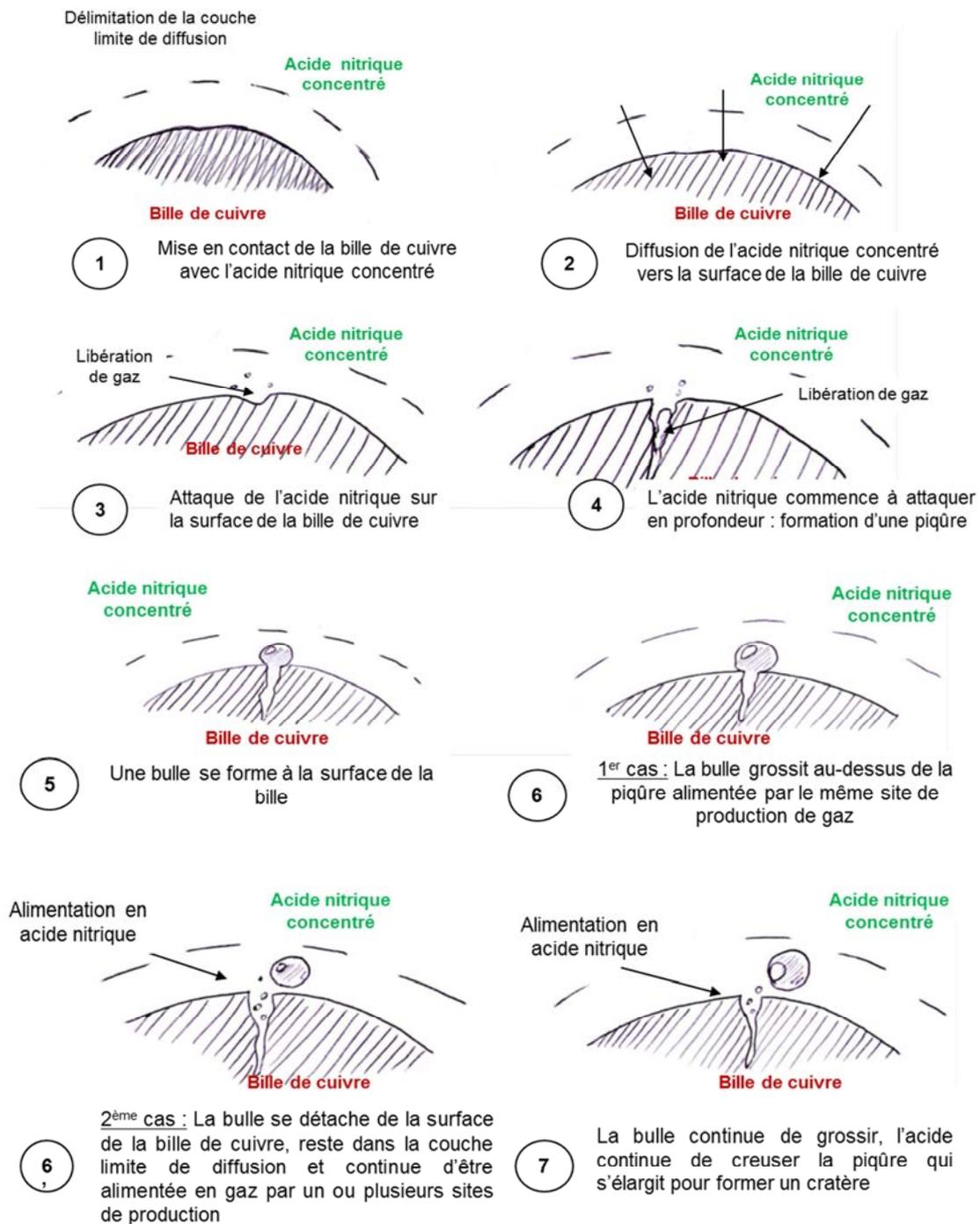
De cette manière, des films d'une quinzaine de minutes sont obtenus, avec des conditions opératoires variables.

Il est possible de traiter les films obtenus image par image grâce au logiciel fourni par le constructeur sur l'ordinateur associé au microscope confocal.

Remarque : les expériences concernant les hautes températures et les fortes concentrations sont difficiles à exploiter car la production de bulles est abondante et rapide, et fait obstacle à une bonne observation.

Observations générales

Le schéma suivant décrit par ailleurs les observations qui peuvent être faites de manière générale :



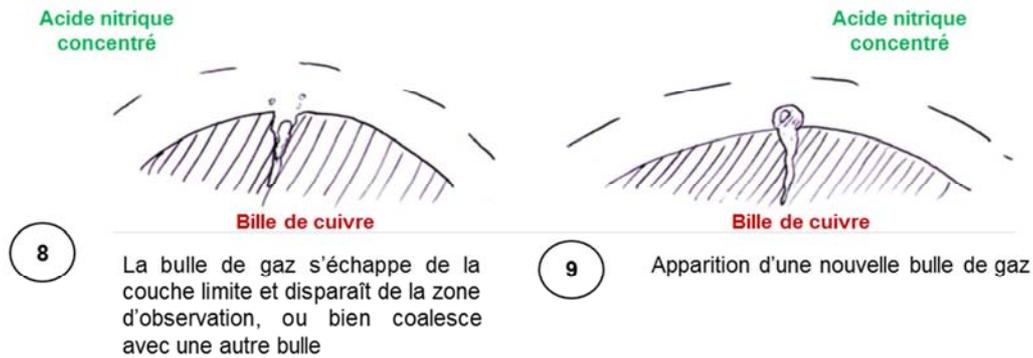


Figure 68 : Schéma du comportement général des bulles de gaz sur un site de production

Création de bulles

Un carré de 400 μm de côté est observé à la surface du cuivre en cours de dissolution. Un comptage du nombre de sites de production de gaz est alors réalisé au cours du temps et dans différentes conditions expérimentales. L'évolution du nombre total de sites de production est observée parallèlement à l'évolution du nombre de sites actifs uniquement. Les influences de deux paramètres sont étudiées :

- La concentration d'acide nitrique ;
- Le débit d'acide nitrique.

Deux premières observations

La création de bulles se fait sur des sites ponctuels présents à la surface du solide. Ces sites peuvent être actifs, puis marquer une pause dans leur production de gaz, ce qui semble aller dans le sens d'un rayon de cavité petit (Figure 65).

Les bulles de gaz semblent se former quasi exclusivement à des zones frontières entre le cuivre métal et le cuivre oxyde. Ce phénomène est visible en réalisant une observation sur le microscope inversé en grossissement (x20) comme sur la Figure 69.

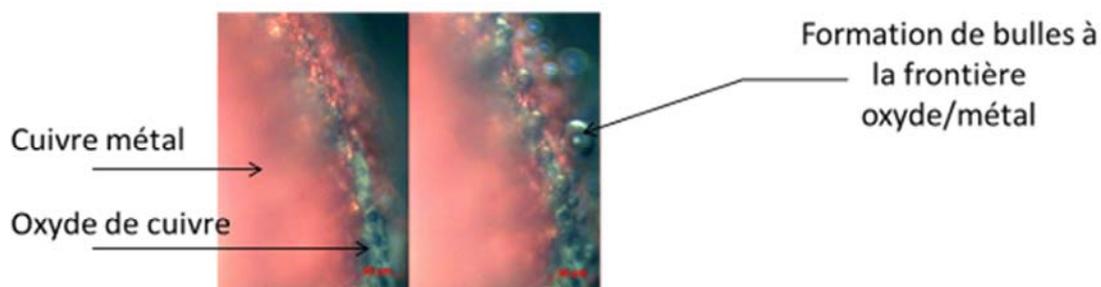


Figure 69 : Localisation des bulles de gaz lors de la dissolution d'une bille de cuivre dans un milieu nitrique 3M. Débit d'acide nul.

Il est par ailleurs très difficile de tirer des conclusions sur le rayon minimal de formation des bulles et son évolution en fonction des conditions expérimentales. En effet, les valeurs minimales de rayons de bulles observées expérimentalement correspondent dans chaque cas au premier rayon visible à la résolution des images, et se situent vers 5 μm environ.

Influence de la concentration en acide nitrique

L'expérience est réalisée à débit constant et fixé à 2 mL/min, à une température de 25°C. Les résultats sont regroupés sur la Figure 70 :

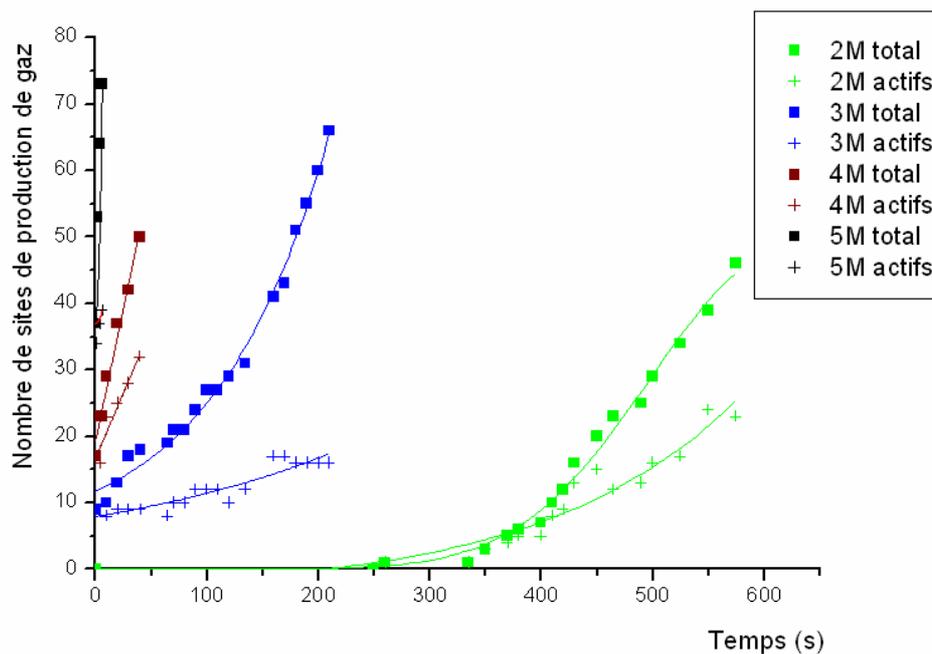


Figure 70 : Evolution du nombre total de sites de production de gaz et du nombre de sites actifs uniquement, en fonction de la concentration d'acide nitrique. T=25°C, Q=2mL/min.

Le nombre total de sites de production de gaz et le nombre de sites actifs augmentent d'autant plus rapidement que la concentration en acide nitrique dans le milieu réactionnel augmente. Cette évolution va dans le même sens que celle de la vitesse de dissolution en fonction de la concentration en acide nitrique.

Plus la concentration est forte, plus le nombre de sites actifs se rapproche du nombre de sites totaux, ce qui signifie que les sites de réaction sont créés très vite, et restent actifs au cours du temps. A plus faibles concentrations (2M, 3M par exemple), il semble y avoir de manière préférentielle une augmentation du nombre de nouveaux sites, avec extinctions des anciens au fur et à mesure.

Influence du débit d'acide nitrique

L'expérience est réalisée à concentration constante et fixée à 3M, à une température de 25°C. Les résultats sont regroupés sur la Figure 71 :

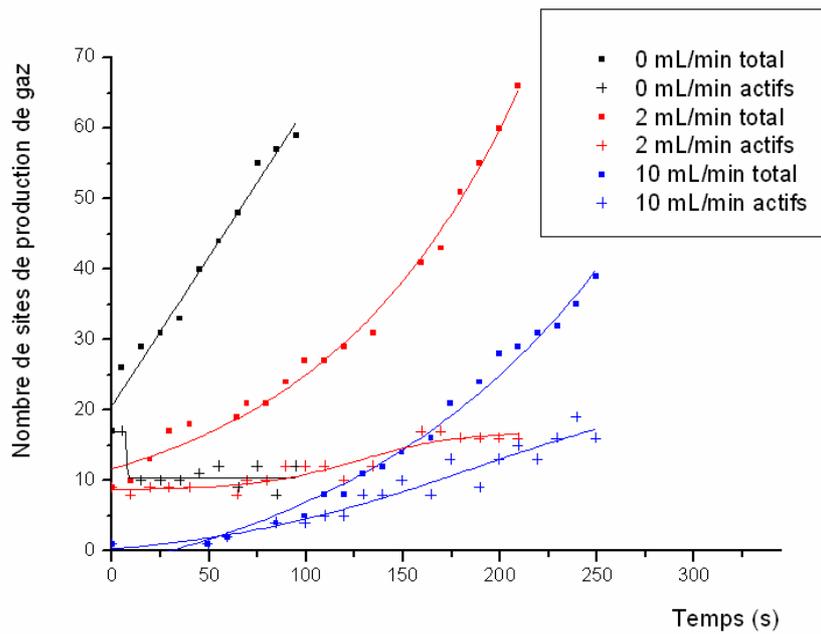


Figure 71 : Evolution du nombre total de sites de production de gaz et du nombre de sites actifs uniquement, en fonction du débit d'acide nitrique. T=25°C, C=3M.

Le nombre de sites total augmente de moins en moins vite au fur et à mesure que le débit d'acide nitrique augmente. Cette tendance générale se retrouve en ce qui concerne l'évolution du nombre de sites actifs en fonction du temps. Il est cependant à noter que, pour les faibles débits (ici 0 mL/min et 2 mL/min), le nombre de sites actifs n'évolue que très peu au cours du temps.

Il est possible d'obtenir une estimation du nombre moyen de nouveaux sites par seconde. Pour cela, les courbes de la figure précédente sont approximées par des droites à l'état initial et à l'état final, et on calcule alors la différence entre le nombre de sites total par seconde et le nombre de sites actifs par seconde.

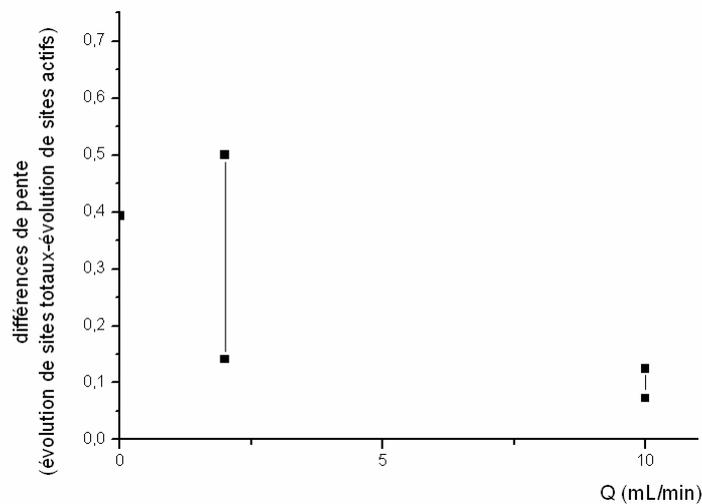


Figure 72 : Différence entre les pentes des évolutions du nombre de sites total et le nombre de sites actifs

Plus le débit augmente, moins on forme de nouveaux sites de réaction. Cela pourrait être rapproché, à fort débit, du fait que les espèces autocatalytiques sont rejetées rapidement hors de la couche-limite (dont l'épaisseur diminue avec le débit), ce qui est susceptible de diminuer leur concentration près de l'interface et rend plus difficile la formation de nouveaux sites réactionnels à la surface du solide.

Si cette observation est mise en parallèle avec l'évolution de la vitesse de dissolution en fonction du débit en Figure 58, il vient que l'impact important du débit d'acide nitrique sur la dissolution ne se fait pas sur la création de nouveau site, mais plutôt sur l'activité de chacun des sites de production de gaz mis en jeu. Cette hypothèse est à vérifier lors des études de croissance de bulles.

Observation générale : quelle est le mode de croissance ?

La croissance d'une bulle est observée sur un site de production de gaz lors d'une dissolution de cuivre en milieu nitrique de concentration 3M circulant à 2 mL/min et à une température de 25°C. L'évolution du rayon est présentée Figure 73.

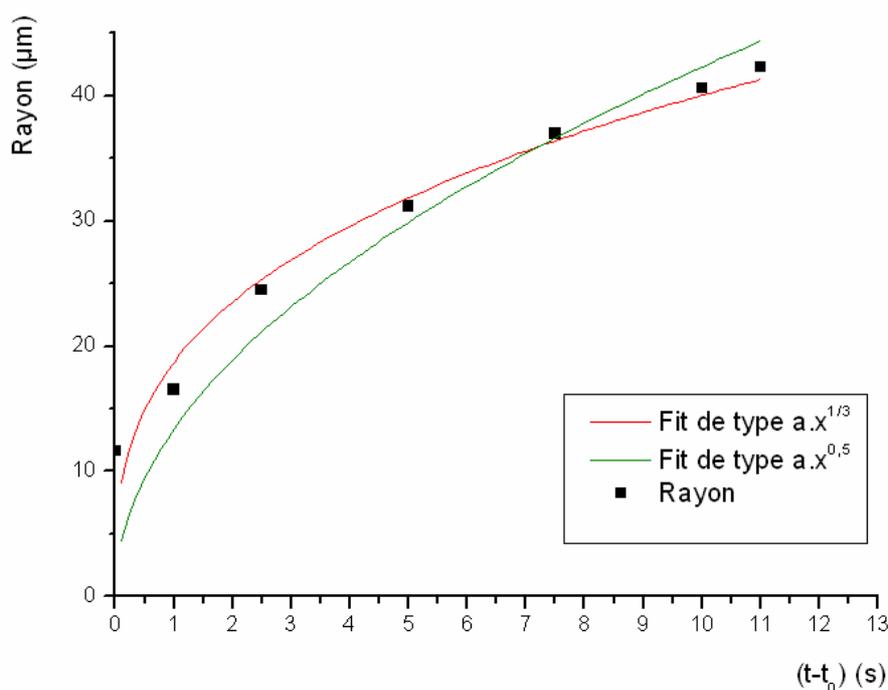


Figure 73 : Evolution d'une bulle sur un site de production de gaz lors d'une dissolution nitrique de cuivre. Q = 2 mL/min, [HNO₃]=3M et T=25°C.

La loi de croissance des bulles semble donc être du type $R(t) = a \cdot t^b$ avec $b = \frac{1}{3}$ préférentiellement à $b=0,5$. D'après le paragraphe 139, il semblerait que les bulles soient donc formées suivant le mode d'injection exposé précédemment. Il en découlerait alors plusieurs tendances :

- la croissance des bulles devrait se faire à débit constant ;

- la croissance des bulles devrait être indépendante de la concentration en acide nitrique dans la solution ;
- la croissance des bulles devrait dépendre du débit d'acide nitrique imposé.

L'influence de la concentration en acide nitrique ainsi que celle du débit d'acide nitrique sur la croissance des bulles sont alors observées.

Influence de la concentration en acide nitrique

C'est ici l'indépendance de la croissance des bulles en fonction de la concentration en acide nitrique qui est testée. Expérimentalement, deux cas sont à distinguer : celui où le débit d'acide nitrique imposé est nul, et celui où il ne l'est pas.

Cas du débit d'acide nul

La dissolution est réalisée à débit d'acide nul et à 25°C. Trois concentrations en acide nitrique sont testées et les résultats sont regroupés sur la Figure 74:

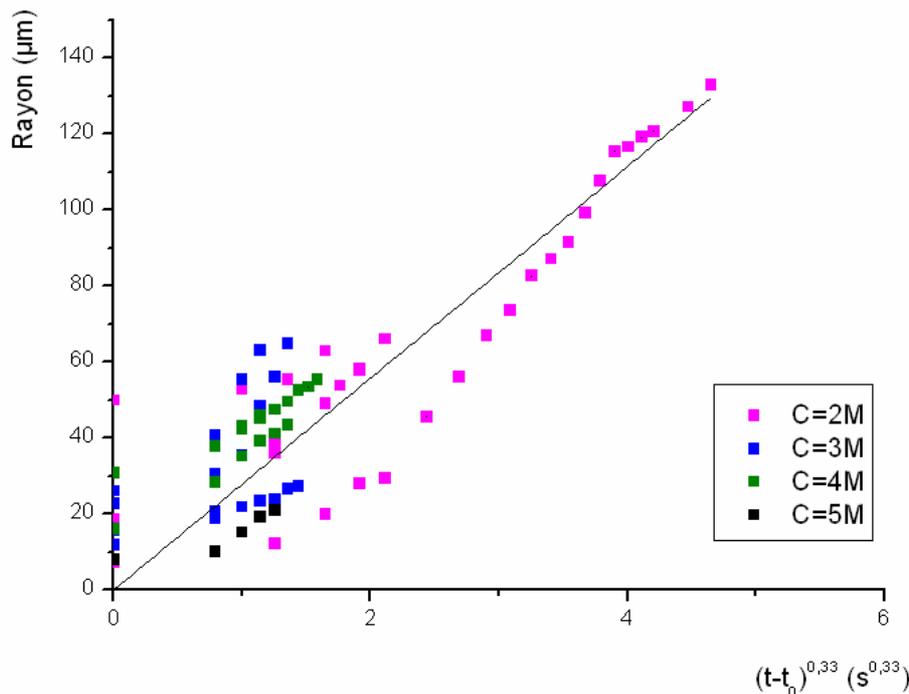


Figure 74 : Influence de la concentration d'acide nitrique sur la croissance des bulles de gaz. Débit d'acide nul, T=25°C.

Aucune tendance nette ne se dégage, et la courbe peut difficilement être rapprochée à une droite. Cet écart à ce qui était attendu peut être expliqué par les perturbations hydrodynamiques dues aux mouvements des bulles à la surface du solide. Cela pourra être vérifié lors des études de suivi in-situ des concentration développées par la suite.

Cas du débit d'acide non nul

L'expérience est réalisée à un débit constant et fixée à 2 mL/min, à une température de 25°C. Les résultats sont regroupés sur la Figure 75 :

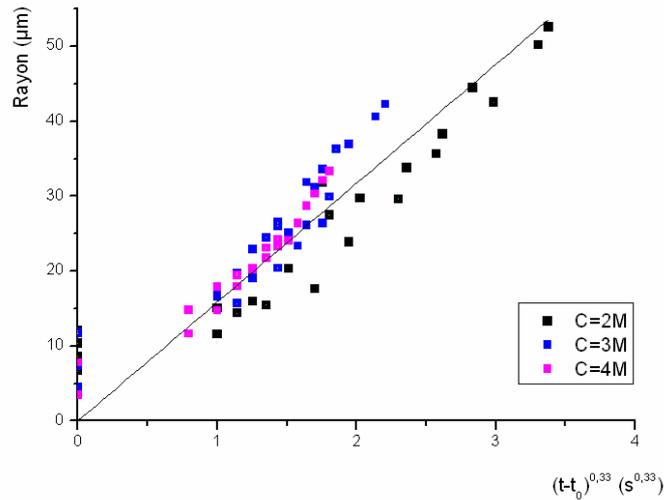


Figure 75 : Influence de la concentration d'acide nitrique sur la croissance des bulles de gaz. Q= 2 mL/min, T=25°C

A ce débit, la croissance des bulles est quasiment indépendante de la concentration et peut être représentée en bonne approximation par une relation du type $R = 15,9.(t - t_0)^{\frac{1}{3}}$.

Le débit volumique de production de gaz est donc constant et indépendant de la concentration en acide nitrique dans des conditions hydrodynamiques données. Il en découle que plusieurs bulles issues d'un même site de production de gaz suivent donc la même courbe de croissance. Un exemple est donné en Figure 76:

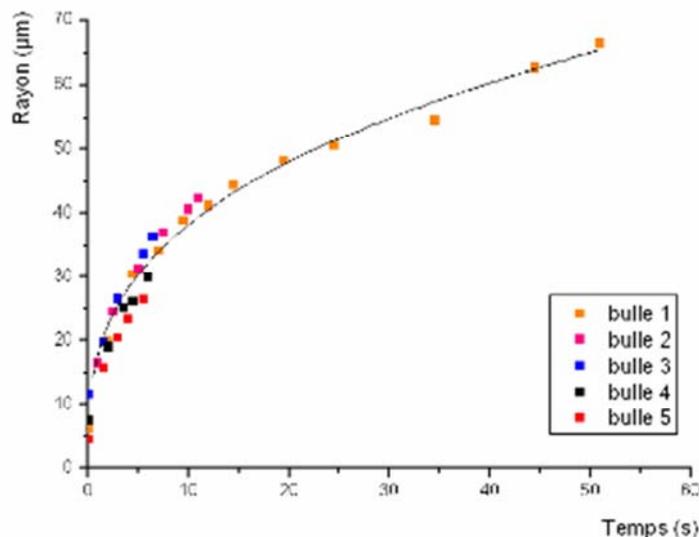


Figure 76 : Evolution du rayon des bulles produites par un même site réactionnel. Q=2mL/min, C=3M, T=25°C

Influence du débit d'acide nitrique

L'expérience est réalisée à une concentration constante et fixée à 3 mL/min, à une température de 25°C. Les résultats sont regroupés sur la Figure 77 :

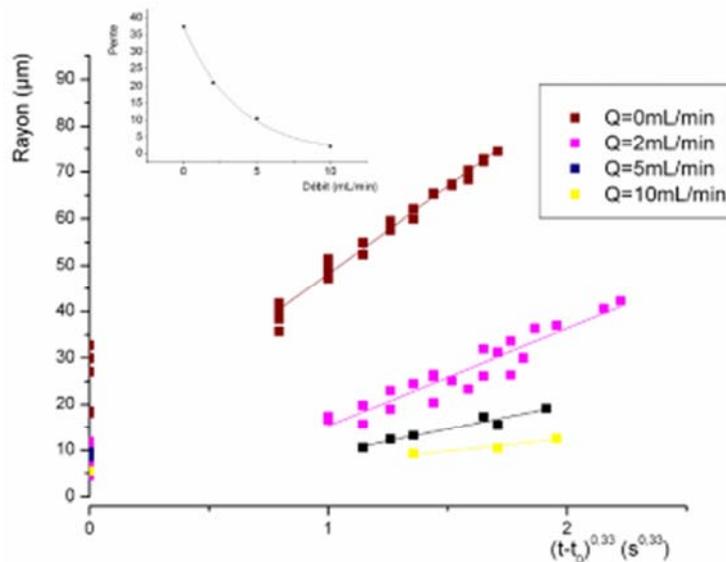


Figure 77 : Croissance des bulles de gaz en fonction du débit d'acide nitrique. C=3M, T=25°C. En médaillon : pente des droites de croissance en fonction du débit.

Les variations de taille des bulles en fonction de $t^{1/3}$ sont des droites de pentes décroissantes lorsque le débit d'acide nitrique augmente. Ces droites sont modélisées en ne prenant pas en compte le temps origine de la création des bulles (lorsque $t - t_0 = 0$), cette origine des temps étant relativement imprécise et ne correspondant qu'au moment où on détecte la bulle à l'œil. On remarque ici bien que la croissance des bulles se fait à débit volumique constant.

La première bulle formée sur un site de réaction n'est à chaque fois pas prise en compte car elle suit souvent une loi de croissance un peu différente, souvent plus lente. Ce constat est probablement dû au fait que le régime permanent n'est pas atteint, le catalyseur étant encore absent ou en quantité insuffisante, avec peut-être une réaction chimique mise en jeu différente. Ce type d'information pourrait être apporté par un suivi in-situ des espèces en présence à l'interface solide-liquide.

On comprend ici mieux les comportements des bulles à débit d'acide nitrique nul (Figure 74) : localement, le départ d'une bulle de gaz à la surface induit de fortes perturbations hydrodynamiques, et la croissance des bulles est ainsi très sensible aux variations hydrodynamiques dans la solution.

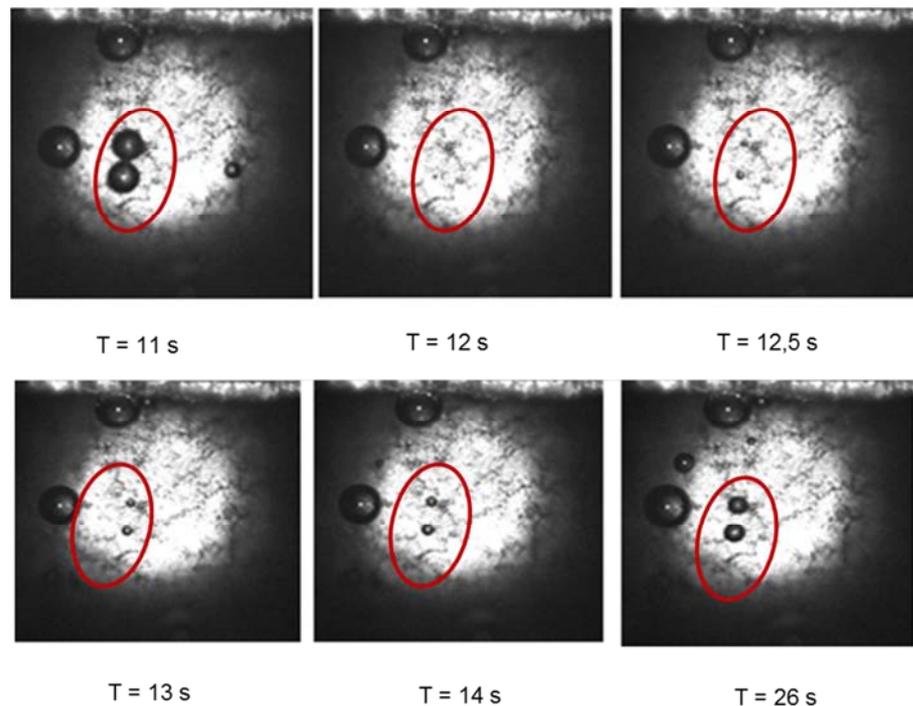
L'activité d'un site réactionnel dépend donc très fortement des conditions de débit imposées au fluide, mais pas de la concentration en acide nitrique environnante. Les sites de production de gaz ne reflètent donc pas l'apport de matière depuis la solution mais plutôt depuis le solide et probablement des failles et crevasses présentes à sa surface.

Après s'être développées à la paroi du solide, les bulles de gaz s'en détachent et il convient d'étudier l'évolution du rayon de détachement en fonction des conditions expérimentales.

Détachement des bulles

Observations générales

Le détachement d'une bulle de gaz conduit fréquemment à la formation d'autres bulles de gaz sur des sites très proches du premier comme sur la suite de photographies en Figure 78.



**Figure 78 : Renouvellement de bulles de gaz sur un site réactionnel après détachement de bulles.
Acide nitrique 3M, T=25°C, Q=5mL/min.**

Le rayon de détachement sur un même site diminue en fonction du temps pour atteindre une valeur constante. Dans le cas de la Figure 79 où la concentration en acide nitrique vaut 3M, Q=2 mL/min et T=25°C, la valeur atteinte par le rayon de détachement en régime permanent se situe autour de 27 μm .

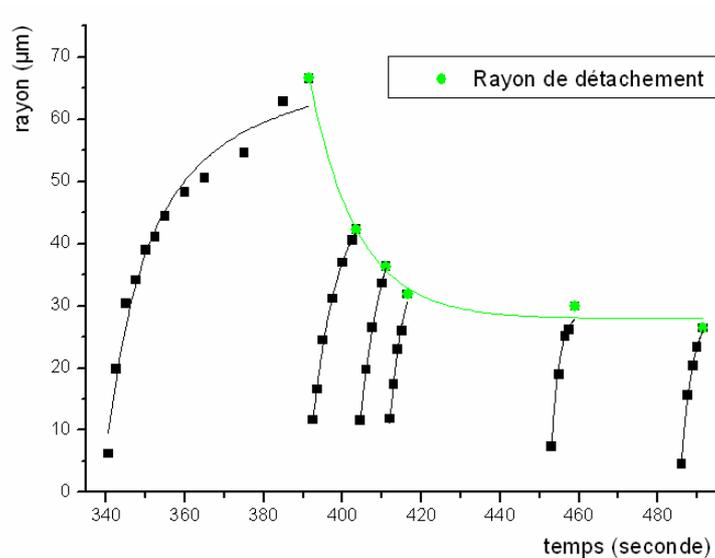


Figure 79 : Evolution du rayon de détachement sur un site de production de gaz en fonction du temps. C=3M, Q=2mL/min, T=25°C.

Ce comportement général sur un site de dissolution et au cours du temps est retrouvé quelles que soient les conditions expérimentales. Il est intéressant d'étudier l'influence de la concentration en acide nitrique sur ce rayon de détachement. De même que pour l'étude de la croissance des bulles, on distingue les cas du débit d'acide nitrique nul et du débit d'acide nitrique non nul.

Influence de la concentration en acide nitrique

Cas du débit d'acide nul

L'essai est mené pour diverses concentrations, à débit d'acide nitrique nul, à une température de 25°C. Les plus petits rayons de détachement, valeurs vers lesquelles tend le rayon de détachement dans des conditions données, sont mis en relief. Les résultats sont regroupés sur la Figure 80.

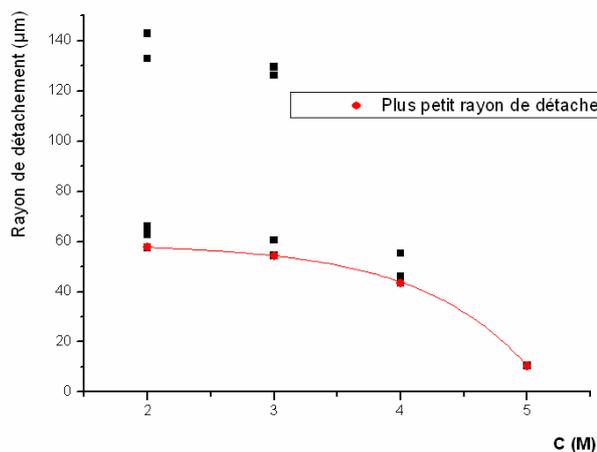


Figure 80 : Rayons de détachements et plus petits rayons de détachement en fonction de la concentration en acide nitrique à débit d'acide nitrique nul, T=25°C.

A partir de 4M, les dégagements gazeux sont importants et les bulles ont plus de probabilité de rentrer en contact et se détacher rapidement, d'où un rayon de détachement qui chute rapidement.

Cas du débit d'acide non nul

Les expériences sont réalisées à débit d'acide nitrique fixé à 2 mL/min, à T=25°C. Les résultats concernant l'évolution du rayon de détachement et celle du plus petit rayon de détachement sont regroupés sur la Figure 81 :

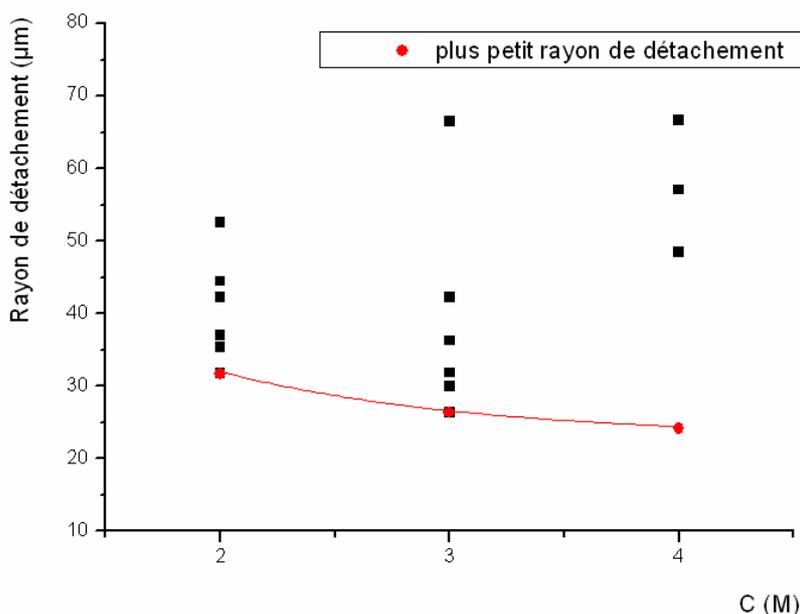


Figure 81 : Rayons de détachements et plus petits rayons de détachement en fonction de la concentration en acide nitrique à débit d'acide nitrique égal à 2 mL/min, T=25°C.

A débit d'acide nitrique fixe et non nul, la valeur du plus petit rayon de détachement de bulles décroît très faiblement avec une augmentation de la concentration en acide nitrique, voire en est quasiment indépendante. On retrouve une nouvelle fois le même comportement que pour la croissance des bulles de gaz dans les mêmes conditions d'essai, et on prédit une alimentation des bulles de gaz par le solide et non la solution d'acide nitrique, selon le mode dit « d'injection » précédemment discuté. La tendance à la décroissance est probablement due à l'augmentation de la probabilité de collision d'une bulle avec ses voisines au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration en acide nitrique, et donc de l'importance du dégagement gazeux.

Influence du débit d'acide nitrique

Les expériences sont réalisées à concentration d'acide nitrique constante fixée à 3M, à T=25°C. Les résultats concernant l'évolution du rayon de détachement et celle du plus petit rayon de détachement sont regroupés sur la Figure 82 :

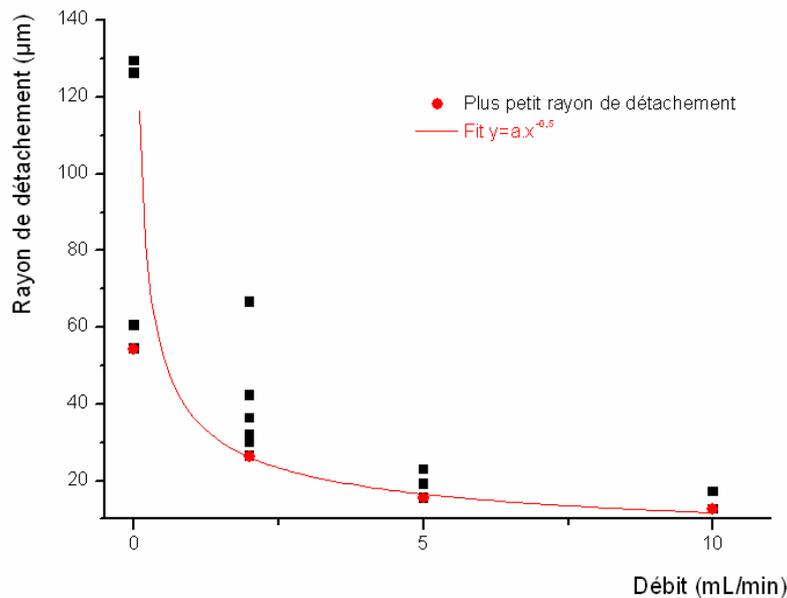


Figure 82 : Influence du débit sur le rayon de détachement et le plus petit rayon de détachement des bulles. C=3M, T=25°C.

La variation du rayon de détachement en fonction du débit est importante et la relation $R_{B,dét} = \frac{A_2}{\sqrt{Q}}$ est très bien vérifiée par les essais réalisés.

On retrouve bien ici le fait qu'une augmentation du débit conduit à une augmentation de la force de traînée et par conséquent à une diminution du rayon de détachement de bulle.

CONCLUSION PARTIELLE : L'ETUDE DES BULLES DE GAZ

Les bulles de gaz sont créées sur des sites de production qui peuvent être actifs ou inactifs. Leur variation en fonction des conditions expérimentales suit celle de la vitesse de dissolution. Lorsqu'un site devient inactif, cet événement se produit systématiquement après la disparition d'une bulle. Plusieurs hypothèses sont émises, par exemple :

- le départ d'une bulle de gaz conduit au renouvellement de l'acide frais à l'interface réactionnelle parallèlement au départ d'espèces nécessaires à la dissolution;
- un réseau de failles se constitue, le nombre de sites de production de gaz étant constant pour le réseau, mais les sites pouvant changer de place au sein de ce réseau.

Une question est de savoir si les nouveaux sites sont créés avec ou sans lien avec la disparition d'un site actif environnant. Un modèle dit « à réseau de failles » est alors introduit. Il spécifie qu'un site d'où émane une bulle est le résultat d'une cinétique de dissolution de l'ensemble d'un réseau de failles sous-jacent. La disparition d'un site de croissance de bulle implique donc la création d'un autre site sur le même réseau, car il n'apparaît pas compréhensible qu'un site puisse s'éteindre spontanément

sans raison apparente, et ce d'autant plus que le réseau de failles ne serait pas affecté par le détachement des bulles. Trop peu de résultats sont cependant disponibles pour pouvoir conclure.

La croissance des bulles se fait à débit molaire constant, est indépendante de la concentration en acide nitrique à débit non nul, et dépend fortement du débit d'acide nitrique. Les hypothèses du mode dit d'injection sont donc vérifiées et l'existence d'une cavité sous la bulle à partir de laquelle est formé le gaz est mise en évidence. Dans les conditions expérimentales d'observation, il est toutefois très difficile voire impossible d'estimer le volume de cette cavité.

La croissance d'une bulle à partir d'un site de production donné traduit l'activité du site en fonction du temps et des conditions expérimentales.

Le rayon de détachement des bulles sur un site diminue au cours du temps pour se stabiliser autour d'une valeur limite. Ce rayon de détachement est quasiment indépendant de la concentration à débit non nul, mais dépend par contre assez fortement du débit, comme prédit par Duhar.

Les espèces en solution interagissent significativement avec les bulles de gaz à l'interface solide/liquide. Il est donc très intéressant de tenter de déterminer l'évolution de leur concentration à ce niveau. Une étude bibliographique est donc réalisée et des méthodes de suivis in-situ de l'acide nitreux et du pH ont donc été testées.

5. Méthodes de suivis d'espèces in situ

Le chapitre II a permis de mettre en avant la nécessité de connaître les comportements des espèces in-situ à l'interface réactionnelle. Trois espèces d'intérêt vont, dans ce cadre, être étudiées plus en détail. Il s'agit du monoxyde d'azote, de l'acide nitreux, et de l'acide nitrique (par le biais de l'étude du pH).

5.1. Une piste à explorer : l'utilisation du DAF-FM pour la détection du NO

Le DAF-FM (4-amino-5-methylamino-2'-7'-difluorofluorescein diacetate) est connu comme étant un bon marqueur pour le monoxyde d'azote dans des milieux physiologiques. Lepiller et al. (2007) réalisent par exemple leur étude sur des larves de poisson, et montrent la possibilité de quantifier le NO dans des concentrations nanomolaires. Le principe repose sur la réaction entre le DAF-FM et le monoxyde d'azote, pour former un dérivé très fluorescent (le benzotriazole).

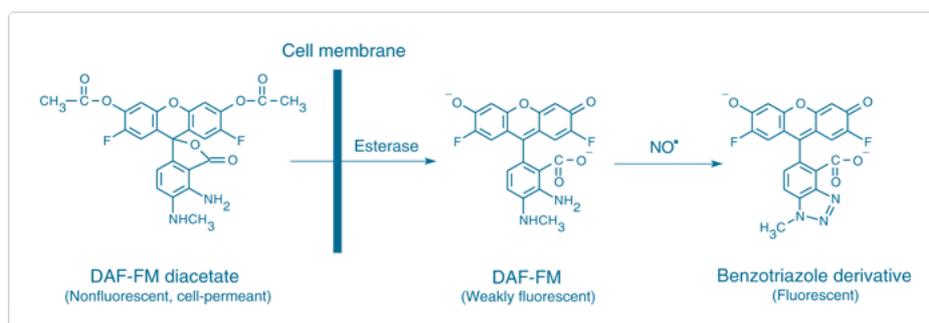


Figure 83 : Principe de l'utilisation du DAF-FM comme marqueur du NO

Les maxima d'absorption et d'émission du benzotriazole valent respectivement 495 et 515 nm. Les spectres d'émission du DAF-FM mis en solution en présence de NO à diverses concentrations sont représentés sur la Figure 84.

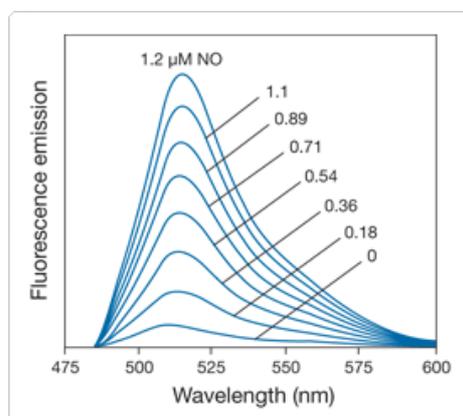


Figure 84 : Spectres d'émission du DAF-FM en présence de solutions de NO à diverses concentrations comprises entre 0 et 1,2 µM.

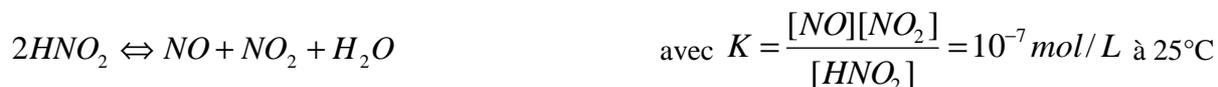
Des études menées dans des milieux physiologiques (Bredt, Snyder, 1994) montrent toutefois que le monoxyde d'azote sous sa forme gaz est instable, et a une demi-vie d'environ 5s. Les études concernant le monoxyde d'azote s'appuient donc le plus souvent sur des résultats concernant les solutions de monoxyde d'azote. D'après White et al. en 1998, ces solutions sont difficiles à produire de manière reproductible. Pour cette raison et étant donné que le monoxyde d'azote est produit sous sa forme gazeuse dans les solutions de dissolution, le suivi in-situ de l'espèce par le DAF-FM n'a pas été testé dans le cadre de ces travaux de thèse, et la piste reste encore à explorer.

5.2. Méthode de suivi in-situ de l'acide nitreux

Il a été vu au chapitre 1 (paragraphe 4.2.5) que l'acide nitreux produit au cours de la dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique jouait très probablement un rôle autocatalytique dans cette réaction. Un moyen pour préciser ce rôle est de suivre l'espèce in-situ.

5.2.1. Problématique et principe de l'essai

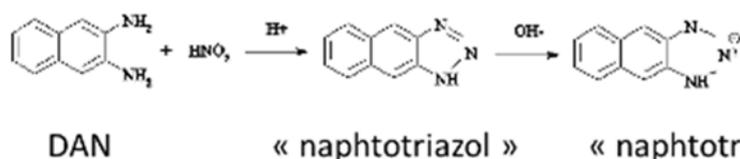
Au cours des réactions de dissolution en milieu nitrique, diverses espèces sont produites. C'est le cas par exemple de l'acide nitreux et des oxydes d'azote gazeux tels que le monoxyde d'azote (NO) et le dioxyde d'azote (NO₂), en équilibre selon une réaction décrite par Bayliss et Watts (1955, 1963) :



La méthode d'analyse la plus commune est une méthode colorimétrique aussi appelée *méthode de Griess* (Fournier, 2001). Elle repose sur la réaction des nitrites avec l'acide sulfanilique en milieu acide lors d'une réaction de diazotation. L'intermédiaire formé est mis en présence de l' α -naphthylamine pour donner un complexe azoïque rose que l'on dose par spectrophotométrie UV-visible à 530 nm. Cette méthode mettant en jeu une réaction de complexation est lente et ne peut donc pas être utilisée pour un suivi *in situ* de l'espèce.

Une seconde méthode, très similaire, consiste à faire réagir l'acide nitreux avec de la sulfanilamide pour former un complexe diazo, puis à procéder à un couplage par le N-(1-naphtyl)-ethylenediamine (*méthode de Saltzmann*, Ahfud et al, 1998) pour former un complexe azoïque rouge. Le pic d'absorption de ce composé se situe à 540 nm. Là encore, la réaction de complexation est lente (10 minutes). Une méthode mettant en jeu une réaction plus rapide est indispensable.

Takenaka et al. (2004) ont mis au point une nouvelle méthode pour quantifier des traces d'acide nitreux en milieu acide (chlorhydrique dans leur cas) par détection de fluorescence. En milieu acide, l'acide nitreux réagit avec le 2,3-diaminonaphtalène (DAN) pour former le 1-naphtotriazol, selon la réaction suivante :



Le naphtotriazol est détecté par une méthode de fluorescence. La limite de détection est, selon les auteurs, de 8,1 ppt. Les interférences avec le NO et le NO₂ sont mesurées comme négligeables et l'acide nitrique ne réagit pas avec le DAN : la molécule est donc sélective de l'acide nitreux. Les auteurs prédisent une longueur d'onde optimale d'excitation à 360 nm (pour laquelle l'intensité du pic du DAN est suffisamment faible par rapport à celle du pic du 1-naphtotriazol), l'observation optimale du pic du 1-naphtotriazol se faisant alors à 405 nm.

5.2.2. Méthode et résultats

Le DAN est introduit en solution à 3.10⁻⁵ mol.L⁻¹ dans l'acide nitrique 2M (large excès par rapport à l'acide nitreux pour maximiser la fluorescence à observer). Le mélange acide nitrique-DAN est alors

introduit dans la cellule millifluidique de dissolution, à une température de 25°C. Les observations sont réalisées grâce au microscope inversé à épifluorescence ZEISS. L'éclairage est réalisé grâce à une lampe à vapeurs de Mercure HXP 120 C. Un jeu de filtre (filter set 02 shift free, ZEISS®) permet une excitation de l'échantillon à 365 nm et une émission à des longueurs d'ondes supérieures à 420 nm.

La dissolution du cuivre se fait dans le milieu réactionnel et toujours au sein de la cellule millifluidique. Au bout d'une trentaine de minutes de réaction, on vide la cellule et on suppose que l'acide nitreux, s'il s'est formé, l'a été au niveau des cratères de dissolution, au niveau desquels il a réagi avec le DAN pour former du naphthol. On suppose alors que le naphthol y a été retenu après vidange de la cellule.

On procède à l'injection de soude concentrée (4M) qu'on laisse réagir avec l'éventuel naphthol résiduel pendant quelques minutes : le naphthotriazolate devrait alors prédominer.

Malheureusement, très peu de bulles issues de la réaction de dissolution sont visibles (beaucoup moins que dans les mêmes conditions et en l'absence de DAN) et aucune fluorescence n'est observée au microscope à épifluorescence. Le DAN inhibe donc probablement la formation de gaz et peut-être la réaction elle-même. La méthode est donc abandonnée dans le cas du simulant cuivre : les cratères de dissolution formés ne sont visiblement pas assez profonds pour piéger l'acide nitreux et empêcher sa diffusion lors de l'introduction de soude dans la cellule millifluidique.

5.2.3. Conclusion et perspectives concernant le suivi de l'acide nitreux

La méthode de suivi in situ de l'acide nitreux n'a pas donné de résultats fructueux en inactif sur le cuivre. Une deuxième solution serait de prélever localement, au niveau de l'interface réactionnelle, une petite quantité de solution (grâce à une aiguille posée sur une seringue par exemple), et de l'injecter directement après dans une solution de DAN. Cette expérience n'a pas été réalisée dans le cadre des travaux de thèse.

5.3. Méthode de suivi dual du pH

5.3.1. Principe de la méthode

Les sondes fluorescentes sont largement utilisées notamment dans les domaines de la biologie cellulaire pour une mesure des pH et gradient de pH intra et extracellulaires (Bright et Fisher, 1987 ; Martin et Jain, 1993). Les sondes fluorescentes de pH sont dans la plupart des cas utilisées dans une zone de pH autour du pK_A de leur état fondamental. Les spectres d'absorption et d'émission dépendent par conséquent du pH dans le domaine étudié.

En milieu nitrique très concentré, correspondant aux conditions opératoires de la dissolution nitrique du combustible nucléaire irradié, la fluorescence de nombreux fluorochromes indicateurs de pH courants est inhibée et ils deviennent inutilisables. L'objet de nos recherches est de trouver un ou

plusieurs fluorophores émettant une fluorescence en milieu à la fois complexant et très acide et de mettre au point une technique de suivi de la réponse de la sonde fluorescente adaptée au domaine du nucléaire.

Il est préférable de réaliser des mesures ratiométriques sur le même fluorophore, c'est-à-dire de déterminer des rapports d'intensités de fluorescence à deux longueurs d'ondes (J. Heiple, D.L. Taylor, 1981). Ces rapports sont en effet indépendants de nombreux facteurs opératoires qui peuvent faire varier l'intensité de la fluorescence, comme par exemple la concentration totale en sondes, le photoblanchiment, les fluctuations de l'intensité de la source ou encore la sensibilité de l'appareil.

Il est par ailleurs nécessaire, d'un point de vue expérimental, de réaliser un calibrage de la méthode. L'évolution de l'intensité de fluorescence à un couple judicieux de longueurs d'onde d'excitation et d'émission doit pour cela être enregistrée dans des conditions expérimentales aussi proches que possibles du milieu dont on veut mesurer le pH *in fine*, c'est-à-dire dans notre cas, au sein même du réacteur utilisé pour la dissolution et à des pH compris entre -1 et 4.

Une méthode alternative est d'utiliser non pas un fluorophore mais plutôt un couple de fluorophores. L'idéal est de choisir un fluorophore dont l'intensité de fluorescence dépend très fortement du pH dans le domaine d'étude, et un deuxième dont l'intensité de fluorescence reste constante dans ce même domaine. Il faut alors mesurer l'intensité de fluorescence de chaque fluorochrome pour des couples longueur d'onde d'excitation/longueur d'onde d'émission qui leur correspondent. Le rapport d'intensités de fluorescence qui en découle dépendra donc du pH tout en s'affranchissant partiellement de l'influence des autres facteurs.

Choix des fluorophores potentiellement adaptés au milieu nitrique

Un critère de choix des fluorophores à utiliser est leur capacité à émettre une fluorescence en milieu très acide. Invitrogen™ produit les molécules de la famille des LysoSensor™, classiquement utilisées pour leur sélectivité aux ions H⁺, et dont la fluorescence augmente avec l'acidité. Au sein de cette famille, plusieurs molécules sont disponibles et diffèrent les unes des autres par leurs longueurs d'ondes d'absorption et d'émission, ainsi que par leur pK_A à l'état fondamental (Tableau 11)

Tableau 11 : quelques données concernant des molécules de type LysoSensor® et Alexa Fluor®

Probe	Absorption (nm)	Emission (nm)	pK_a
LysoSensor™ Blue DND-167	373	425	5.1
LysoSensor™ Green DND-189	443	505	5.5
LysoSensor™ Green DND-153	442	505	7.5
Alexa Fluor™ 350	346	442	NC
Alexa Fluor™ 405	401	421	NC
Alexa Fluor™ 633	632	647	NC

Du fait du matériel d'observation disponible dans nos laboratoires (chapitr III, paragraphe 4.2.2) et du domaine de pH d'intérêt, c'est le Lysosensor Green DND-189 qui a été sélectionné pour les essais ultérieurs. Un seul couple longueur d'onde d'absorption/longueur d'onde d'émission étant relié à ce fluorophore, la méthode ratiométrique évoquée au paragraphe 5.3.1 ne peut cependant pas lui être appliquée s'il est utilisé seul.

Il est donc préférable de l'utiliser en association avec un deuxième fluorophore, dont l'intensité de fluorescence va cette fois être indépendante du pH, et qui pourra être excité (et/ou observé) à une longueur d'onde différente. La famille des Alexa Fluor, de nouveau décrite par InvitrogenTM, montre une forte fluorescence et une bonne photostabilité pour les pH testés par le fabricant et compris entre 4 et 10. Notre choix parmi les fluorophores de cette famille a porté sur l'Alexa Fluor 633, dont les longueurs d'onde d'excitation et d'émission sont suffisamment éloignées de celles du Lysosensor Green DND-189.

Il est important de préciser qu'étant données les conditions opératoires difficiles liées au milieu nitrique très agressif, l'objectif fixé est avant tout d'obtenir une évaluation quantitative des pH mis en jeu ainsi que les mesures des variations relatives du pH en fonction du temps et de l'espace.

Méthode d'observation et calibrage

L'observation se fait grâce au microscope confocal ZEISS LSM 510. Il a été choisi d'observer les deux fluorophores de manière indépendante, c'est-à-dire qu'ils vont être excités séparément, et la fluorescence émise par chacun va être observée sur un canal différent :

- Excité par un laser HeNe à 633 nm, l'Alexa Fluor 633 va être observé sur le canal 1 grâce à un filtre passe-haut coupant les longueurs d'ondes inférieures à 650 nm.
- Excité par un laser Argon à 488 nm, le Lysosensor Green DND-189 va être observé sur le canal 2 grâce à un filtre passe-haut coupant les longueurs d'ondes inférieures à 505 nm.

Les concentrations utilisées sont fixées, après essais préliminaires dans des solutions tampons, à $1 \mu\text{mol.L}^{-1}$ à la fois pour le Lysosensor Green DND-189 et pour l'Alexa Fluor 633.

Le gain et le pinhole associés à chaque canal sont ajustés et seront gardés constants tant pour le calibrage de la méthode que pour les expériences réelles.

Le calibrage de la méthode de suivi ratiométrique du pH est réalisé en milieu nitrique directement dans la cuve de dissolution pour être aussi proche des conditions réelles que possibles. Le domaine de pH ciblé se situe entre -1 et 4 ($10 \text{ mol.L}^{-1} < [\text{HNO}_3] < 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$). Les diverses solutions sont préparées à partir d'acide nitrique à 68% massiques et leur pH est mesuré.

5.3.2. Résultats

Des tests préliminaires ont été réalisés pour évaluer les conditions d'observation de la fluorescence en milieu de dissolution. On introduit pour cela une solution nitrique contenant les deux fluorophores à la concentration de travail dans la cellule millifluidique, et on observe la réponse à une excitation imposée au microscope confocal.

Il est très manifeste que l'intensité de fluorescence de l'Alexa fluor 633 décroît très rapidement dès le début de la réaction de dissolution (cela n'est pas le cas pour le LysoSensor). Des tests plus poussés ont montré que certains produits de dissolution bloquaient la fluorescence de la molécule. L'Alexa Fluor 633 ne pourra donc pas être utilisée en milieu nitrique de dissolution.

Les expériences seront donc réalisées en présence d'un unique fluorophore et l'intensité de fluorescence sera donc soumise à l'influence des paramètres abordés en 2.2.1. Rappelons que le but est d'obtenir une évaluation quantitative du champ de pH en fonction des conditions opératoires.

Calibrage de la méthode

Le fluorophore est injecté dans la cellule millifluidique à une concentration de $100 \mu\text{mol.L}^{-1}$ dans des solutions nitriques dont le pH varie entre -1 et 4. L'intensité de fluorescence du fluorophore est mesurée dans un plan proche du centre de la tige métallique grâce au microscope confocal.

Les résultats sont rassemblés sur la Figure 85.

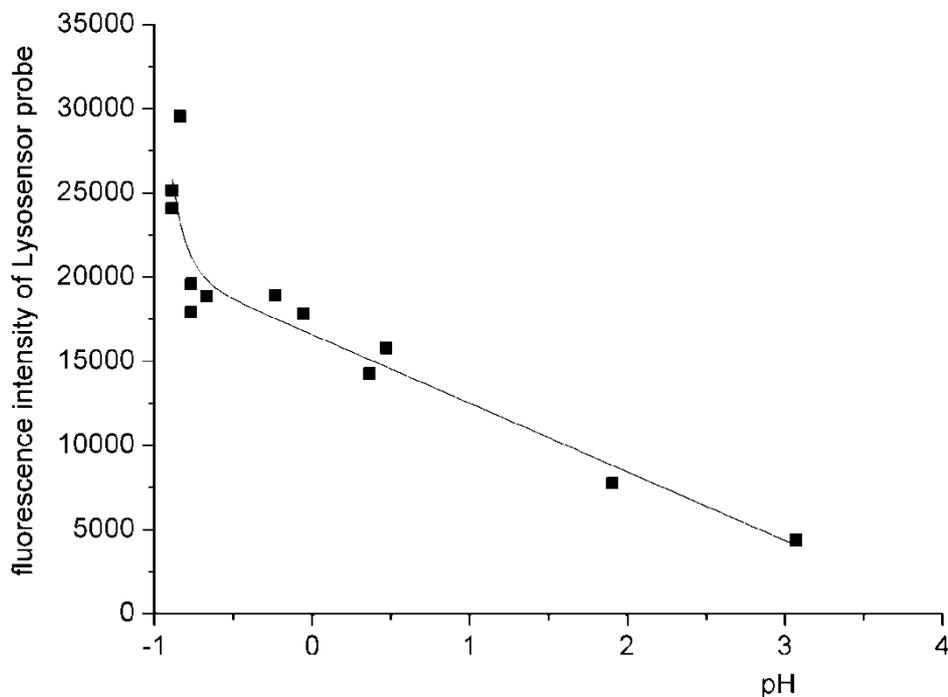


Figure 85 : courbe de calibrage de la méthode de suivi du pH en fluorescence

Le calibrage de la méthode permet d'obtenir une relation entre l'intensité de fluorescence du Lysosensor Green DND-189 mesurée et le pH de la solution dans la zone de observée :

$$I_{Lyso} = 0,366 \times \exp\left(\frac{-pH}{0,092}\right) + 16582 - 4075,9 \times pH$$

Nous avons aussi cherché à mesurer la décroissance de l'intensité de fluorescence en fonction du temps en milieu nitrique 3M et à T_{amb} .

Il apparaît que l'intensité de fluorescence n'atteint la valeur de 30000 qu'au bout d'environ 50 secondes (Figure 86).

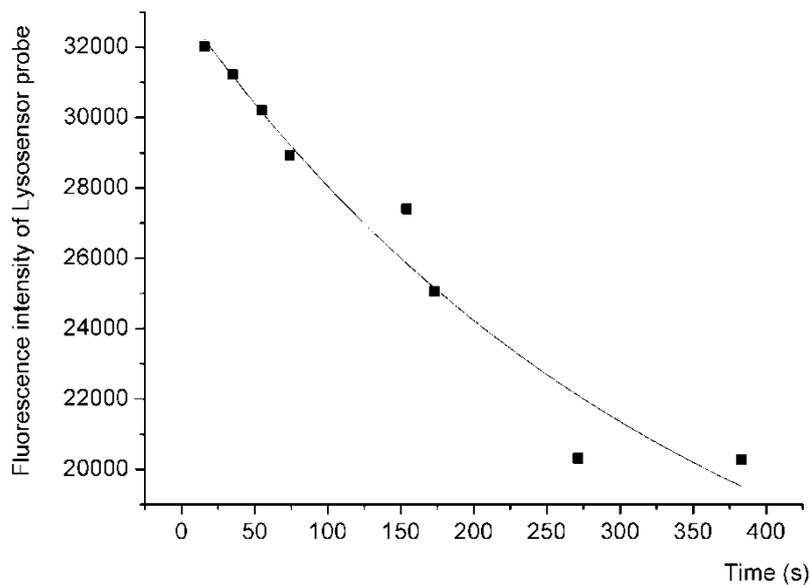


Figure 86 : Photoblanchiment du Lysosensor en milieu nitrique 3M à 25°C. Débit d'acide nul

Si on considère un temps d'excitation du fluorophore de deux minutes (ce qui peut être le cas lorsque, par exemple, un film est en cours d'enregistrement), l'intensité de fluorescence diminue pour passer de 32000 environ à 28000 environ. En revenant sur la courbe de calibrage de la Figure 85, cela se traduit en pH calculé à une perte d'environ 0.1. Le photoblanchiment du Lysosensor n'a par conséquent que très peu d'influence sur les valeurs calculées du pH et il peut donc être utilisé seul lors des expériences de suivi in-situ du pH dans nos conditions de travail. Deux types d'études peuvent alors être envisagés :

- prise de photographie avec ou sans flux de Lysosensor Green DND-189 ;
- enregistrement de films avec, si la durée dépasse 1 à 2 minutes, injection d'un léger flux de mélange acide/Lysosensor Green DND-189.

Cartographie du pH

Les essais ont été réalisés dans les conditions les plus favorables d'observation : prise de photos sans débit d'acide (limitation diffusionnelle qui devrait permettre une observation optimale des gradients de pH à l'interface liquide-solide), à température relativement basse (25°C). La dissolution est observée à l'oculaire et la photographie est prise au bout de quelques minutes de réaction. En microscopie confocale, rappelons que l'observation se fait uniquement sur une coupe du solide et qu'on s'affranchit de tout effet de bord.

La mesure d'intensité de fluorescence est moyennée sur une acquisition d'une demi-seconde. Une diminution de l'intensité de la composante verte (donnant l'intensité de fluorescence du Lysosensor Green DND-189) est observée au fur et à mesure que l'on s'approche de la surface du solide, ce qui se traduit par des pH de plus en plus élevés au fur et à mesure que le fluide est proche du solide.

Le traitement d'image commence par une décomposition de chaque image d'intérêt en trois composantes (Rouge/Bleu/Vert). On ne s'intéresse qu'à la composante verte et on obtient au final une valeur de l'intensité de fluorescence du Lysosensor Green DND-189 pour chaque pixel de la photographie. L'équation de calibration est alors résolue pixel par pixel, permettant la conversion des données brutes en une image donnant la cartographie du pH de la solution (Figure 87).

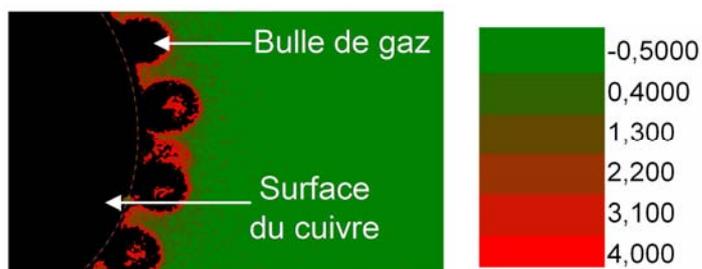


Figure 87 : cartographie du pH en milieu nitrique 3M à 25°C. Débit d'acide nul

Des pH pouvant atteindre une valeur de 4 sont alors mis en évidence localement à l'interface réactionnelle, ce qui implique des conditions réelles de dissolution très différentes de celles attendues en milieu nitrique 3M, ce qui est certainement accentué par le fait que le travail soit réalisé à flux d'acide nul.

Une étude couplée entre observation des bulles de gaz et réalisation d'une cartographie du pH comme au paragraphe a également été réalisée. Deux photos de l'interface liquide-solide-gaz sont prises, avant et après le départ d'une bulle de gaz à la surface du solide.

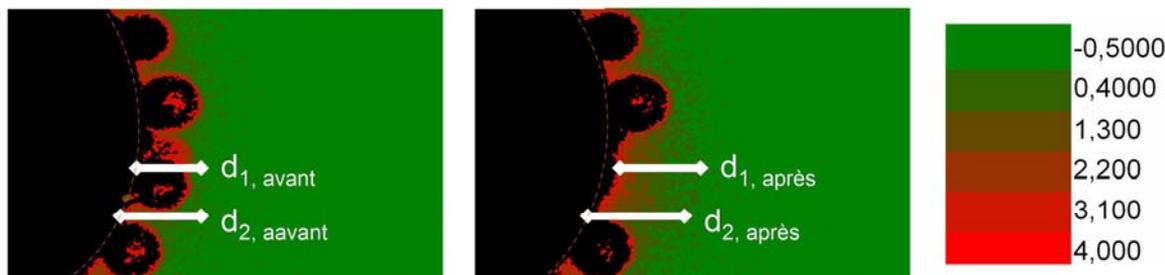


Figure 88 : Cartographies du pH avant et après départ d'une bulle de gaz dans la région centrale. Acide nitrique à 3M à 25°C. Débit d'acide nul

Les résultats montrent, après départ de la bulle de gaz, que l'épaisseur de la couche limite de diffusion (repérée grâce au gradient de pH à l'interface solide-liquide-gaz) augmente, et ce également dans la zone périphérique à cette bulle. Cette augmentation est de l'ordre de 25% au niveau de la bulle, et 20% en périphérie: l'impact sur les cinétiques de dissolution locales doit être très important. Les concentrations sont également modifiées, et semblent tendre vers un renouvellement de l'acide situé à l'intérieur de la couche limite (évolution vers la couleur vert foncé). Les couches hydrodynamiques sont donc bien perturbées et on comprend mieux les résultats à débit nul exposés précédemment.

Conclusion et perspectives

Cette étude permet, pour la première fois, de visualiser des épaisseurs de couches-limites de diffusion in-situ et en cours de réaction, ainsi que d'observer les perturbations induites sur celles-ci par les gaz environnants.

L'accès aux concentrations in situ, à l'interface réactionnelle et en cours de réaction est rendu possible. Ces concentrations sont d'importantes données de base pour les modèles de dissolution futurs. Les perspectives pour la compréhension des mécanismes de dissolution de petites particules d' UO_2 ou d'oxyde mixtes $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ sont extrêmement intéressantes, et l'acquisition de données de base inédites pour la modélisation est désormais possible.

CONCLUSION DU CHAPITRE

Une étude cinétique de la dissolution d'une bille de cuivre en milieu nitrique a été menée au sein d'un dispositif millifluidique créé à façon. L'étude a permis d'aboutir à diverses conclusions :

- Les bulles de gaz sont créées sur des sites de production ponctuels, qui peuvent être actifs ou non à un instant donné. Le nombre de sites de production de gaz croît d'autant plus vite que la réaction se fait en milieu concentré. Le nombre de sites réactionnels augmente par ailleurs de moins en moins vite au fur et à mesure que le débit d'acide nitrique augmente.
- il n'y a pas d'ordre simple par rapport à l'acide nitrique (étude de l'influence de la concentration en acide nitrique sur la vitesse de dissolution de la bille) ;
- des espèces autocatalytiques interviennent dans la réaction de dissolution du cuivre en milieu nitrique, leur nature reste à déterminer ;
- il y a couplage entre les effets de la cinétique et de l'hydrodynamique au sein du réacteur (étude de l'influence du débit sur la vitesse de dissolution de la bille).

Ce dernier point permet de valider la cohérence du modèle de dissolution proposé au chapitre 2, bien que celui-ci repose sur des hypothèses dans un premier temps simplificatrices.

Il est, dès les observations préliminaires, très perceptible que les gaz de dissolution jouent un rôle très important sur l'hydrodynamique au niveau de l'interface réactionnelle et donc sur les cinétiques de réaction. Une étude détaillée des gaz de dissolution et de leur comportement a donc également été dressée et a permis de dégager de grandes tendances :

- Chaque bulle suit des étapes de nucléation, croissance et détachement hors de l'interface réactionnelle ;
- La nucléation d'une bulle se fait probablement suivant le mode dit « d'injection », c'est-à-dire qu'il existerait une cavité sous la surface du solide à partir de laquelle chaque bulle est créée. Il est cependant très difficile, dans les conditions expérimentales d'étude, d'estimer le volume de cette cavité
- La croissance d'une bulle suit une loi du type $R_b = a \cdot t^{0,33}$ (elle se fait à débit volumique constant). Soumise à l'influence de la concentration ou du débit en acide nitrique, cette croissance de bulle évolue de la même manière que la vitesse de réaction : elle est quasiment indépendante de la concentration mais dépend fortement du débit. Plus le débit augmente, plus la vitesse de croissance de bulles est faible, ce qui est relié à une diminution de l'activité de chacun des sites de production de gaz.

- La bulle est soumise à des forces qui la poussent, à l'équilibre, à atteindre un rayon de détachement qui la fait s'éloigner de la surface réactionnelle. Ce rayon de détachement est quasiment indépendant de la concentration en acide nitrique, mais dépend très fortement du débit et diminue avec celui-ci.

Des études de suivi in-situ ont enfin été réalisées. Si elles n'ont pas donné de résultats concluants en ce qui concerne le suivi de l'acide nitreux, les perspectives laissées par le suivi du pH grâce au Lysosensor Green-DND 189 en microscopie confocale sont très intéressantes. Il a en effet été possible de déterminer l'influence du détachement d'une bulle de gaz sur l'épaisseur de la couche-limite à l'interface solide-liquide.

Les nouveaux outils d'étude ayant été mis en place et testés sur un milieu de dissolution nitrique d'un solide non radioactif, il est désormais possible de transposer la méthode d'étude en zone nucléarisée sur du dioxyde d'uranium.

REFERENCES DU CHAPITRE IV

AHFUD L., RONZE D., WEHERER A., ZOULALIAN A., Réduction de l'acide nitreux par une solution aqueuse d'urée ou d'acide sulfamique en vue du traitement des NO_x d'un effluent gazeux, *Chemical Engineering Journal*, (1998), vol. 70, pp. 815-892.

BAND A. J., PARSONS R., JONDAN J., *Standard Potentials in Aqueous solution*, M. Dekker Ed., New York, (1985), p.125.

BARTHES M., *Ebullition sur site isolé: etude expérimentale de la dynamique de croissance d'une bulle et des transferts associés*. Université de Provence, 2005.

BAYLISS N.S., WATTS D.W., Spectrophotometry of nitrous acid dissolved in aqueous sulfurous acid, *Chem. And Ind.* (1955), pp. 1353-1354.

BAYLISS N.S., WATTS D.W., The decomposition of sodium nitrite solutions in aqueous sulphuric and perchloric acids, *Aust. J. Chem.*, (1963), n°16, pp. 927-932.

BRETT D.S., SNYDER S.H., Nitric oxide, a physiologic messenger molecule, *Annu. Rev. Biochem.*, (1994), vol. 63, pp. 175-195.

BRIGHT G.R., FISHER G.W., Fluorescence ratio imaging microscopy : temporal and spatial measurements of cytoplasmic pH, *The Journal of Cell Biology*, 1987), n°104, pp. 1019-1033.

CHIEN L.H., WEBB R.L., A nucleate boiling model for structured enhanced surfaces, *International journal of heat and mass transfer*, (1998), vol. 41, n°14, pp. 2183-95.

DEMIR H., OZMETIN C., Determination of a semi-empirical kinetic model for dissolution of metallic copper particles in HNO₃ solutions, *Chem. Eng. Process.*, (2004), vol. 43, n°8, pp. 1095-1100.

DUHAR G., *Croissance et détachement de bulles en paroi d'un écoulement cisailé: étude expérimentale de l'injection et de l'ébullition nucléée*, INP Toulouse, 2003.

FOURNIER S., *Etude de la dissolution des oxydes mixtes (U,Pu)O₂ à forte teneur en plutonium*, thèse de l'université de Montpellier II, 2001.

FUCHS T., KERN J., STEPHAN P., A transient nucleate boiling model including microscale effects and wall heat transfer, *Journal of heat transfer*, (2006), vol. 128, n°12, p. 1257.

HEIPLE J.M., TAYLOR D.L., An optical technique for measurement of intracellular pH in single living cells, *Kroc Found Ser.*, (1981), n°15, pp. 21-54.

KLAUSNER J.F., MEI R., BERNHARD D., ZENG L.Z., Vapor bubble detachment in forced convection boiling, international Journal of Heat and mass transfer, (1993), vol. 36, pp. 651-662.

KORSHUNOV A.V., GLADYSHEV V.P., Features of metal product treatment in nitric acid, Modern Technique and Technologies, (2003), pp. 174-176.

LAVAL P., Outils microfluidiques pour l'étude des processus de cristallisation : solubilité, polymorphisme et cinétique de nucléation, thèse. Université de Bordeaux I, 2007.

LEPILLER S., LAURENS V., BOUCHOT A., HERBOMEL P., SOLARY E., CHLUBA J., Imaging of nitric oxide in a living vertebrate using a diaminofluorescein probe, Free radical Biology and Medicine, (2008), 43, pp. 619-627.

MATA A., FLEISCHMAN A. J., ROY S., Characterization of Polydimethylsiloxane (PDMS) properties for biomedical Micro/Nanosystems, Biomedical microdevices, (2005), vol. 7, n°4, pp. 281-293.

SCRIVEN L. E., On the dynamics of phase growth, Chemical engineering science, (1959), vol.10, p. 3907.

SHAH A.C., NELSON K.G., Journal of Pharmaceutical Sciences, (1975), vol. 64, pp.1518-20.

N. TAKENAKA, H. TERADA, Y. ORO et al., A new method for the measurement of trace amounts of HONO in the atmosphere using an air-dragged aqua membrane type denuder and fluorescence detection, Analyst, (1963), n°129, pp. 1130-1136.

VERSTEEG H.K., MALALASEKERA W., An introduction to Computational Fluid Dynamics - The finite volume method, Pearson Prentice Hall: London, (1995).

VILLERMAUX J., Génie de la réaction chimique, conception et fonctionnement des réacteurs, éditions Tec&Doc (Lavoisier), 1982.

WHITE R, CROW J et al., Making and working with peroxydinitrite, Methods Mol. Biol., (1998), vol. 100, pp. 215-230.

CHAPITRE V :
TRANSPOSITION DES NOUVELLES METHODES
EXPERIMENTALES EN ZONE NUCLEARISEE

Au chapitre 3, la nécessité de miniaturiser le dispositif d'études a été démontrée. Il était alors évoqué le besoin de concevoir et développer ce dispositif dans un premier temps hors zone nucléarisée.

Le chapitre 2 a permis, à travers le modèle proposé, de démontrer la nécessité de suivre les concentrations d'espèces d'intérêt in-situ et à l'interface, notamment celle en acide nitrique. Une méthode de suivi du pH par des techniques de fluorescence observée en microscopie confocale a donc été mise en place sur un solide non radioactif (chapitre IV) et a donné de premiers résultats très satisfaisants, permettant d'observer les couches limites de diffusion et de suivre la concentration en acide au niveau de l'interface, de même que l'évolution de cette concentration après le départ d'une bulle de gaz hors de la couche-limite.

Les bulles de gaz ont également fait l'objet d'un suivi détaillé, ce qui a permis d'obtenir de meilleures informations sur leur comportement à l'interface liquide-solide, de leur formation à leur détachement.

L'ensemble du montage doit à présent être transposée en zone nucléarisée. La suite des travaux de thèse portera uniquement sur la dissolution de billes de dioxyde d'uranium non irradiées, synthétisées au laboratoire par un procédé de gélification interne, ainsi que sur des pastilles de dioxyde d'uranium non irradiées. L'objectif étant à terme de pouvoir réaliser des expériences sur du combustible MOX (oxyde de type (U, Pu)O₂), la transposition puis les essais seront toutefois réalisés, en prévision, directement en boîte à gants active. Les contraintes expérimentales sont alors accrues et des modifications du montage, obligatoires.

Une étude cinétique est alors menée, de même que la transposition de la méthode de suivi du pH in-situ avec le microscope à épifluorescence.

1. Transposition de la méthode expérimentale

Le mode opératoire général reste inchangé : l'acide nitrique est toujours introduit dans le dispositif millifluidique grâce à un pousse-seringue « Push-pull », et la cellule millifluidique est placée au-dessus de l'objectif du microscope inversé à épifluorescence. Etant donnée l'installation en boîte à gants actives, la sensible perte d'ergonomie et les contraintes de sécurité ajoutées, d'importantes adaptations sont toutefois à envisager. Elles sont exposées au paragraphe 1.1.2.

Un approvisionnement en solide à dissoudre est effectué en parallèle : des pastilles frittées sont récupérées et des billes de dioxyde d'uranium synthétisées. Le procédé de synthèse proposé est exposé au paragraphe 1.2.2. Les modifications du mode de maintien du solide dans la cellule millifluidique, qui découlent des changements de morphologies du dioxyde d'uranium par rapport aux billes de cuivre précédemment utilisées, y seront aussi discutées.

1.1. Contraintes liées à la mise en actif et modifications du montage millifluidique.

1.1.1. Les boîtes à gants utilisées

L'adaptation du câblage du microscope est réalisée par un atelier puis l'appareil est introduit en boîte à gants. Pour limiter sa détérioration et celle de ses composants par les réactifs oxydants, il est décidé que la boîte à gants dans laquelle se situe le microscope n'accueillera pas de liquides non confinés. Une seconde boîte à gants, située juste à côté et reliée à la première par un tunnel de 40 cm de long, est donc également allouée à la réalisation des essais.

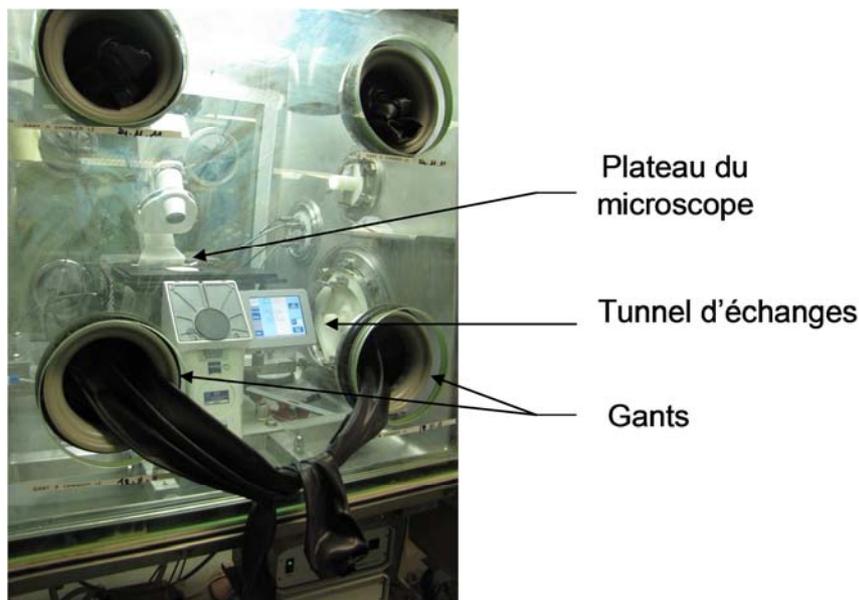


Figure 89 : Photographie de la boîte à gants contenant le microscope à épifluorescence

1.1.2. L'adaptation du montage

Il en découle que des longueurs de tuyaux sensiblement accrues vont être impliquées à la fois :

- Pour le circuit « réactifs », c'est-à-dire entre le pousse-seringues et la cellule millifluidique posée sur le microscope à épifluorescence ;
- Pour le circuit de chauffage.

Cela est particulièrement pénalisant pour le circuit de chauffage, car d'importantes pertes thermiques et d'importantes pertes de charge vont être engendrées par les longueurs de tuyaux nécessaires (environ 1,2m).

Plusieurs solutions ont alors été envisagées puis testées. Celle qui est retenue consiste à :

- préchauffer l'acide nitrique en le faisant passer dans un tuyau en acier inoxydable immergé au sein d'un chauffe-ballon ;

- calorifuger la longueur de tuyau impliquée pour la circulation de l'acide entre la sortie du chauffe-ballon et l'entrée du dispositif millifluidique ;
- calorifuger le circuit d'eau entre le chauffe-ballon et l'échangeur de chaleur de la cellule.

1.1.3. Contraintes

Les calorifugations de grandes longueurs de tuyaux engendrent un encombrement de la boîte à gants et un certain manque de maniabilité (les tuyaux ainsi calorifugés deviennent rigides). Il est par ailleurs plus difficile de manipuler les tuyaux et connectiques, de dimensions très réduites pour la plupart, avec les gants de la boîtes à gants.

Malgré cette calorifugation, les pertes de chaleur restent néanmoins importantes et il est très difficile de chauffer le réacteur au-delà de 45°C. Cette température ne peut de plus être atteinte que pour des débits d'acide nitrique supérieurs à 5 mL/min.

De ce fait, l'étude de l'influence de la température sur la dissolution du dioxyde d'uranium ne sera pas réalisée.

1.2. Quel solide dissoudre ?

La synthèse du dioxyde d'uranium passe par différentes étapes (1.2.2), dont l'une consiste en un traitement thermique sous air puis sous atmosphère réductrice du solide « précurseur » synthétisé. La température à laquelle s'achève ce traitement thermique joue un grand rôle sur la vitesse de dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique. Greiling et Lieser (1983) comparent les vitesses initiales de dissolution d'échantillons de dioxyde d'uranium chauffés préalablement à différentes températures :

Sample	Temperature of heating (°C)	Initial dissolution rate (percent per h)
UO ₂ from uranium(IV) hydroxide	450	≈ 1000
	600	≈ 400
	900	40 ± 1
	1200	8 ± 0.5
	1400	1.8 ± 0.1

Figure 90 : Vitesse initiale de dissolution dans de l'acide nitrique à 7,5M, à température ambiante.

La chute de vitesse initiale de dissolution est très importante et il convient d'essayer de comprendre les différences de propriétés engendrées par la hausse de la température de traitement du solide. Il apparaît dès lors que plusieurs paramètres varient :

- La masse volumique du solide augmente lorsque la température de frittage augmente. Greiling et Lieser mettent cependant en évidence le fait que cette augmentation n'est que peu significative (de 7,65 g/cm³ à 8,32 g/cm³). Elle ne permet sans doute pas d'expliquer à elle seule la chute de vitesse de dissolution observée ;
- La surface spécifique diminue : d'après Greiling et Lieser, elle est divisée par deux en passant d'une température de traitement de 450°C à 1400°C. Pour Suryanarayana et al. (1996), elle est même divisée par 3 en passant d'un chauffage à 600°C à un chauffage à 850°C. La surface d'échange étant sensiblement amoindrie, il est logique que la vitesse de dissolution diminue ;
- La composition chimique de la surface est elle-aussi modifiée. Nelson et al. (2002) montrent une diminution du rapport O/U en surface de 2,12 à 1,83, en passant d'un traitement réducteur à 200°C à un traitement réducteur à 600°C pendant 12h, avec une diminution notable du nombre de groupements hydroxyle superficiels :

Sample	OH ⁻ /O ²⁻ peak area
UO ₂ , Ar, 200 °C, 12 h	0.47
UO ₂ , 4% H ₂ /Ar, 200 °C, 12 h	0.49
UO ₂ , 4% H ₂ /Ar, 250 °C, 12 h (higher flow rate)	0.20
UO ₂ , 4% H ₂ /Ar, 600 °C, 12 h	0.15

Figure 91 : analyses XPS sur divers échantillons de dioxyde d'uranium

- La diminution du nombre de groupements hydroxyle adsorbés en surface est à rapprocher d'une diminution de la capacité d'échange du dioxyde d'uranium en milieu nitrique notée par Greiling et Lieser :

Sample	Exchange capacity (μeq/g)
UO ₂ from uranium(IV) hydroxide	≈ 500 170 ± 17 60 ± 6 10 ± 1 - 3 ± 0.5

Figure 92 : capacité d'échange de plusieurs échantillons de dioxyde d'uranium préchauffé à différentes températures

La capacité d'échange est donc divisée par plus de 150. Or au chapitre 3, l'importance cruciale des groupements hydroxyle de surface a été mise en avant et il apparaît logique que la vitesse de dissolution du solide chute si celui-ci a été traité aux plus hautes températures.

Il est donc intéressant, dans le cadre de cette étude, de travailler avec trois types de matériaux ayant subi des traitements thermiques différents :

- des sphères de dioxyde d'uranium calcinées jusqu'à 600°C ;
- des sphères de dioxyde d'uranium frittées jusqu'à 1600°C ;
- des pastilles de dioxydes d'uranium frittées jusqu'à 1770°C.

1.2.1. Pastilles frittées de dioxyde d'uranium

Ces pastilles sont préparées à base de poudres de dioxyde d'uranium compactées et frittées à 1770°C sous atmosphère réductrice.

Pour tenter de garder la morphologie « bille » utilisée dans le chapitre précédent, à la fois intéressante pour l'observation de coupes de solide et pour laquelle le montage mis en place est bien adapté, il est proposé de synthétiser des billes de dioxyde d'uranium par un procédé de gélification interne puis par un traitement thermique.

1.2.2. Billes de dioxyde d'uranium obtenues par gélification interne

Ce paragraphe décrit la synthèse de billes de dioxyde d'uranium par gélification interne. Le procédé utilisé est largement inspiré de travaux déjà réalisés au CEA (Robisson en 2004, Robisson et al. en 2009). Ces billes nous ont été fournies sous forme de deux lots : des billes frittées à 1600°C, et des billes calcinées à 600°C. Les expériences réalisées sont reportées en annexe 5. Les billes frittées sont plus denses que les billes calcinées, moins friables, et leur diamètre est réduit.

1.2.3. L'adaptation du dispositif millifluidique aux solides utilisés

Le maintien du solide

La bille

Une bille frittée est peu friable, et sa tenue mécanique équivaut à celle des billes de cuivre utilisées en inactif. Le support du solide est donc inchangé et c'est la tige métallique usinée en son extrémité qui servira à pincer la bille pour la maintenir au sein de la cellule millifluidique (chapitre IV, Figure 45).

Une bille calcinée est quant-à-elle très friable, et il est techniquement impossible de la pincer sans la réduire en poudre. Une autre solution a été envisagée et consiste à coller la bille grâce à de la colle

Araldite® au bout d'une tige en acier inoxydable comme celles utilisées précédemment, non usinée à son extrémité cette fois. La canalisation d'entrée de la cellule est alors agrandie pour faciliter la circulation de l'acide nitrique (Figure 93, Figure 95).

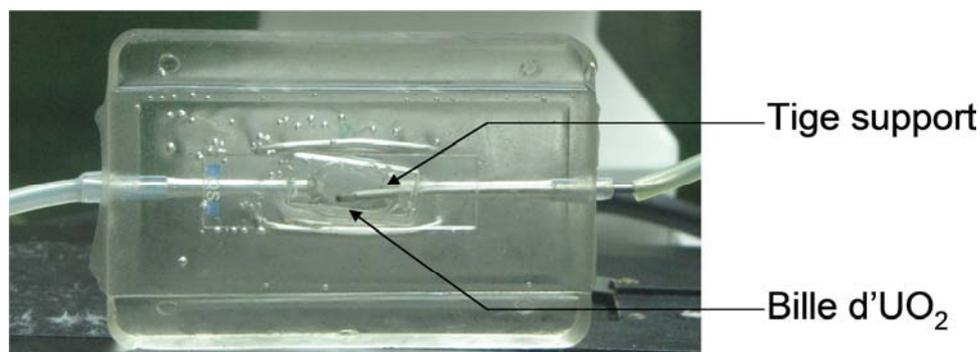


Figure 93 : bille d'UO₂ calcinée dans le dispositif millifluidique

La pastille

La pastille frittée est un matériau dense et de très bonne tenue mécanique. Ces pastilles sont des cylindres de diamètre 3,5 mm et de longueur 18mm.

Modifications du montage millifluidique

Les pastilles sont broyées à la main de sorte à obtenir des morceaux de solide de dimensions suffisamment petites pour rentrer dans la cellule millifluidique. Le maintien du solide est alors repensé, et l'extrémité de la tige métallique est usinée de sorte à pouvoir pincer un solide plus grand. La Figure 94 montre une photographie du solide maintenu dans son support usiné.

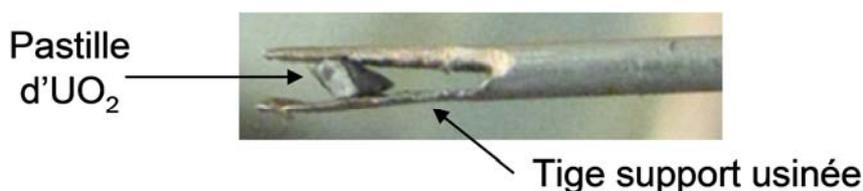


Figure 94 : Pastille frittée d'UO₂ maintenue dans sa tige support

Lors de la dissolution d'un fragment de pastille frittée, il est, comme pour les billes de dioxyde d'uranium calcinées, nécessaire d'agrandir l'entrée de la cellule millifluidique pour pouvoir y insérer le solide maintenu dans son support tout en maintenant une bonne circulation de l'acide. Le moule de fabrication est donc adapté et les dimensions du dispositif millifluidique modifiées (Figure 95).

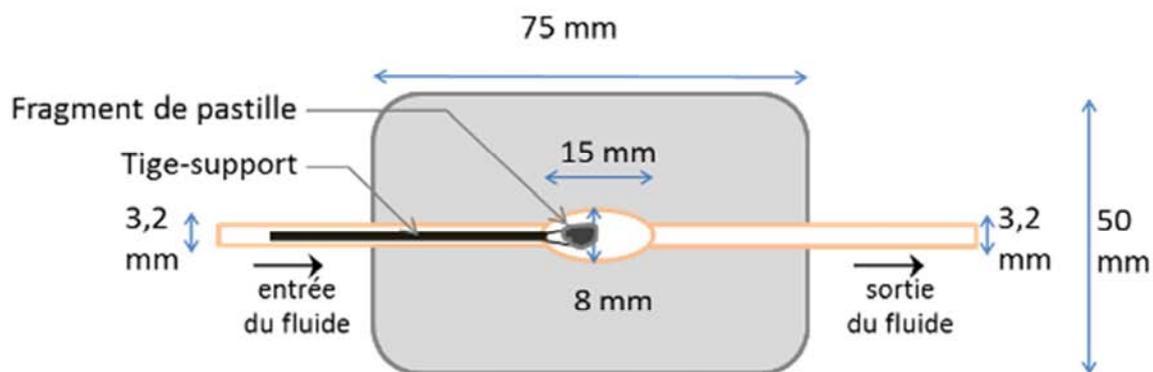


Figure 95 : schéma du dispositif millifluidique adapté à la dissolution d'un fragment de pastille frittée de dioxyde d'uranium

En plus du montage utilisé, les techniques analytiques doivent elles aussi être adaptées.

1.3. Techniques analytiques utilisées

1.3.1. Observations microscopiques simples et enregistrements

Les observations sont réalisées par microscopie à épifluorescence sur le microscope inversé présenté au chapitre IV. Des photographies en couleurs réelles peuvent être prises, et des enregistrements réalisés (série de photos prises avec un délai choisi entre deux photos).

Comme détaillé au chapitre III, le microscope permet de bénéficier de deux sources d'éclairage : la lampe halogène et la lampe à vapeurs de mercure. Cette dernière permet de réaliser des observations en fluorescence.

Contrairement aux observations faites en microscopie confocale, les images en fluorescence ne sont ici pas réalisées sur une seule coupe, mais sur une superposition de plusieurs coupes. Cela implique des modifications sensibles pour la méthode de suivi du pH avec le Lysosensor Green DND-189.

1.3.2. Suivi du pH avec le Lysosensor

Méthode et matériel - Les différences avec la microscopie confocale

Le principe de la méthode et la mise en place expérimentale restent identiques à ce qui a été exposé au chapitre IV : Le Lysosensor Green DND-189 est introduit à 100 μM dans de l'acide à la concentration souhaitée pour l'étude. L'ensemble est introduit au débit d'étude grâce au pousse-seringues.

Les réglages effectués au niveau du microscope sont en revanche assez différents :

- L'excitation du fluorophore est réalisée, grâce à une lampe à vapeurs de mercure, sur un pic fin de longueurs d'onde situé autour de 365 nm. Le maximum d'absorption du Lysosensor-

Green DND 189 étant situé vers 443 nm, l'excitation du fluorophore devrait être suffisante, mais moins importante que pour les essais réalisés en microscopie confocale.

- L'observation se fait sur les longueurs d'ondes supérieures à 420 nm, dans laquelle se situe la longueur d'onde d'émission du fluorophore (505 nm). C'est cependant un large domaine de longueur d'ondes qui est observé. Pour évaluer l'intensité de fluorescence du Lysosensor, c'est alors la composante verte de l'image qui est étudiée, en faisant l'hypothèse que c'est la seule contribution du Lysosensor qui est observée.

Les observations sont réalisées sur une superposition de couches, et non pas sur une seule coupe. Il est donc nécessaire de prendre en compte l'épaisseur de fluide traversée entre la fenêtre de quartz et le plan focal.

De même, la valeur de l'intensité de fluorescence obtenue dépend des conditions dans lesquelles sont prises les photographies, notamment du temps d'exposition utilisé. La relation entre ces deux facteurs a donc été étudiée.

Intensité de fluorescence normée en fonction du temps d'exposition

Le plan focal est gardé constant pour l'ensemble des essais. Ainsi, l'épaisseur de fluide traversée reste inchangée. Divers temps de pose (250 ms, 500 ms, 1s, 2s, 3s, 4s, 5s) et diverses concentrations en acide nitrique (1M, 1,5M, 2,5M, 4M) sont testés.

A titre d'exemple, pour une concentration en acide nitrique de 4M, la courbe suivante est obtenue :

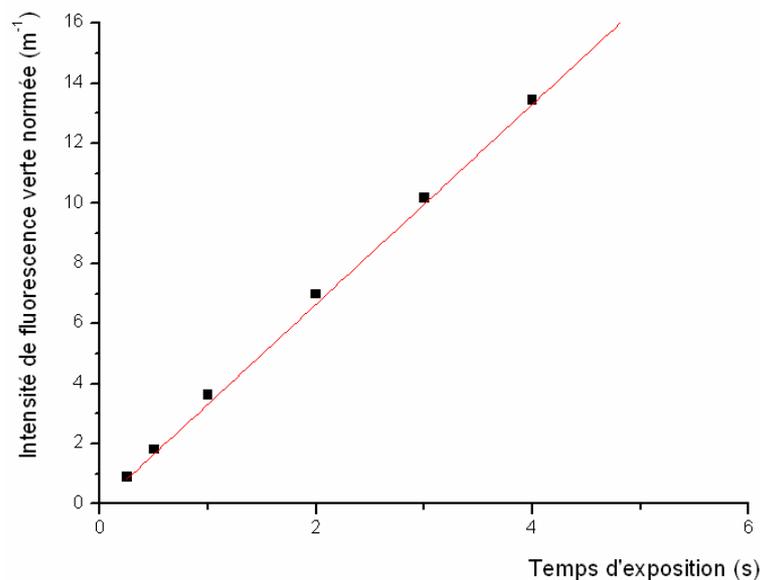


Figure 96 : Influence du temps d'exposition sur l'intensité de fluorescence normée du Lysosensor en milieu nitrique 4M

L'équation qui relie l'intensité de fluorescence normée au temps d'exposition est alors :

$$I_{\text{fluo verte, normée}} (m^{-1}) = 3,33 \times \text{temps d'exposition} (s)$$

Equation V- 1

Aux concentrations utilisées dans le cadre des présentes études ($1M < [HNO_3] < 8M$), il a été montré qu'il y a toujours proportionnalité entre l'intensité de fluorescence normée et le temps d'exposition (ces courbes ne seront pas montrées ici). Il est donc possible, à une concentration donnée, d'obtenir très facilement l'intensité de fluorescence verte normée à n'importe quel temps de pose.

Calibrage de la méthode

Le calibrage de la méthode, c'est-à-dire la courbe retraçant l'évolution de l'intensité de fluorescence verte normée (par l'épaisseur de fluide) en fonction du pH, est réalisé.

Pour cela, le Lysosensor Green DND-189 est introduit à 100 μM dans des solutions d'acide nitrique à différentes concentrations. Un temps de pose de 3s est choisi, permettant une bonne qualité d'observation quel que soit le pH du milieu étudié, dans la gamme d'intérêt (entre -1 et 3).

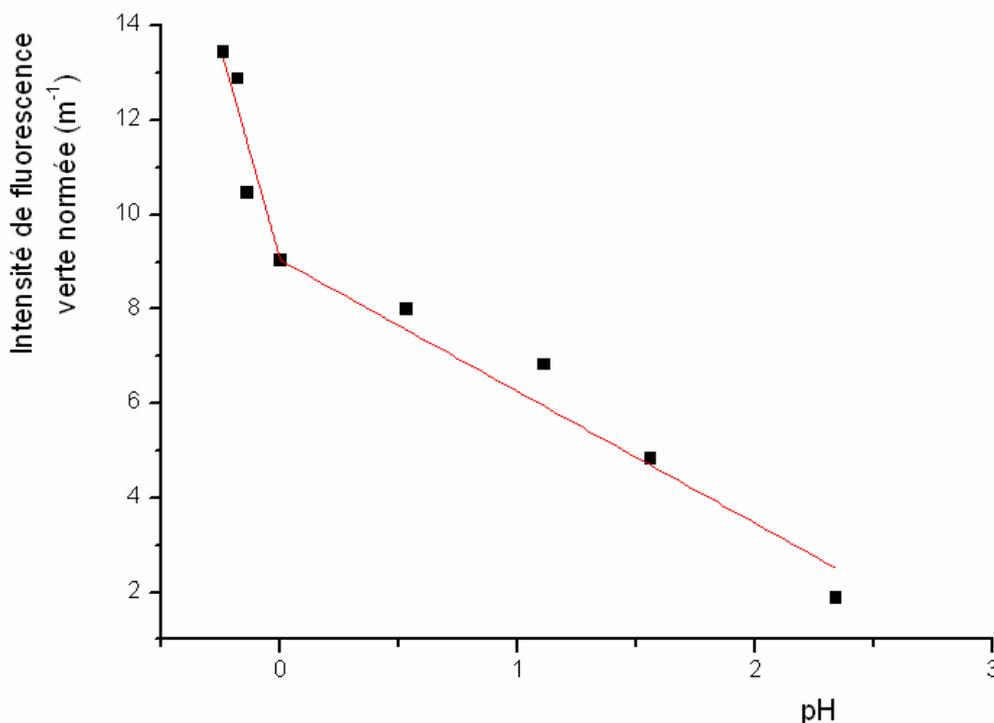


Figure 97 : courbe de calibrage de la méthode de suivi du pH en milieu nitrique par un suivi en microscopie à épifluorescence

Pour faciliter le traitement analytique, la courbe obtenue est décrite par deux segments de droite :

$$\text{pour } pH < 0 \text{ et } I_{\text{fluorescence verte}} > 9, I_{\text{fluorescence verte, normée}} = 9,03236 - 17,79 pH \quad \text{Equation V- 2}$$

$$\text{pour } pH > 0 \text{ et } I_{\text{fluorescence verte}} < 9, I_{\text{fluorescence verte, normée}} = 9,03236 - 2,79 pH \quad \text{Equation V- 3}$$

Méthodologie de traitement d'images

Chaque image est traitée en connaissant l'épaisseur de fluide traversée par la lumière et le temps d'exposition utilisé. Diverses étapes sont nécessaires :

- La composante verte de l'image est extraite et elle est convertie en matrice ;
- La valeur de chaque cellule de cette matrice est divisée par l'épaisseur de fluide traversée ;
- L'intensité de fluorescence normée est recalculée en fonction du temps d'exposition choisie, pour se ramener dans les conditions du calibrage (3s) ;
- Le pH dans la solution est calculé à partir de la valeur obtenue suivant les relations :

$$\circ \text{ Si } I_{\text{fluorescence verte, normée}} < 9 \text{ m}^{-1} : pH = \frac{9,03236 - I_{\text{fluorescence verte, normée}}}{17,79}$$

$$\circ \text{ si } I_{\text{fluorescence verte, normée}} > 9 \text{ m}^{-1} : pH = \frac{9,03236 - I_{\text{fluorescence verte, normée}}}{2,79}$$

- la nouvelle matrice obtenue, donnant le pH en tout point, est elle-même reconvertie en image, permettant d'obtenir une cartographie du pH.

1.3.3. Analyse de l'uranium en solution

Des prises d'échantillons sont réalisées en sortie de cellule millifluidique à divers instants et l'uranium (VI) est quantifié. La méthode de dosage repose sur sa complexation en solution par l'Arsenazo (III) en présence d'acide sulfamique. La méthode utilisée est détaillée en annexe 6. Le coefficient d'absorbance du complexe formé a été estimé, dans le cadre de cette étude, à $\epsilon = 8116,5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. L'incertitude est quant à elle estimée en moyenne à 2%. Pour les absorbances très faibles (inférieures à 0,008), cette incertitude est estimée plus grande, à 10% environ.

2. Observations préliminaires + hypothèses

2.1. Dioxyde d'uranium calciné à 600°C

Divers essais préliminaires de dissolution de dioxyde d'uranium sous les différentes formes proposées sont réalisés (1.2).

Les observations microscopiques sont dans un premier temps réalisées au sein de micropuits à fond plat, en statique. Le matériau trempe dans l'acide nitrique à 4 mol/L. Un très fort dégagement gazeux est observé lors de la dissolution d'une bille calcinée, rendant la visualisation difficile. Un exemple d'image acquise est présenté sur la Figure 98.

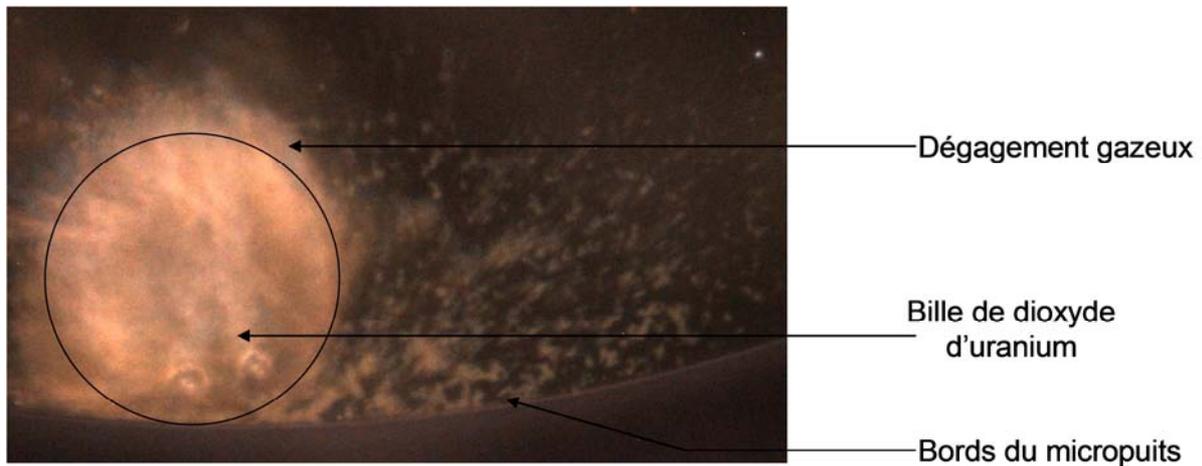


Figure 98 : Dissolution d'une bille de dioxyde d'uranium dans de l'acide nitrique 4M à T=26°C, en réacteur fermé non agité

Une bille calcinée est ensuite collée sur une tige métallique et sa dissolution, cette fois sous flux d'acide nitrique 5M à 2 mL/min, est observée au microscope et sous éclairage par lampe halogène. A la surface de cette bille, des crevasses sont très visibles à l'état initial. Après quelques instants de dissolution, des bulles de gaz semblent se former préférentiellement au sein de cette crevasse par rapport au reste de la surface. Ce point sera rediscuté au paragraphe 3.3.

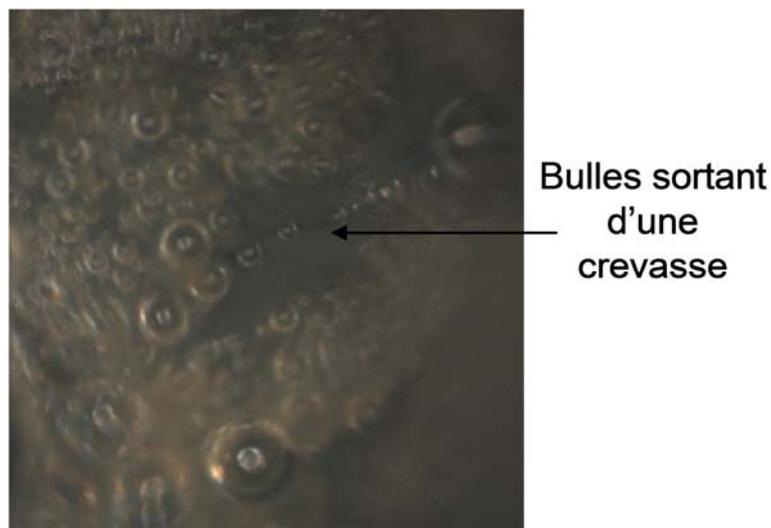


Figure 99 : photographie en cours de dissolution d'une bille calcinée à 5M, 2 mL/min, T=25°C

Les failles formées lors de la fabrication du solide seront donc observées avec attention lors des études de dissolution qui suivent.

2.2. Dioxyde d'uranium fritté

Dans le cas de billes de dioxyde d'uranium fritté à 1600°C, aucune bulle n'est observée lors de l'introduction dans un milieu de dissolution comparable au précédent : la dissolution ne se fait pas, ou

est extrêmement lente. Sur la **Figure 100** est présentée une photographie de la bille après introduction d'acide nitrique.



Figure 100 : Bille frittée dans de l'acide nitrique 4M en statique, T=26°C

Un morceau de pastille frittée à 1770°C, est introduit dans le même type de dispositif, contenant de l'acide nitrique 4M à T=26°C. Un très faible dégagement gazeux est observé à la surface, et l'état de surface de la pastille n'apparaît, dans un premier temps, pas modifié.

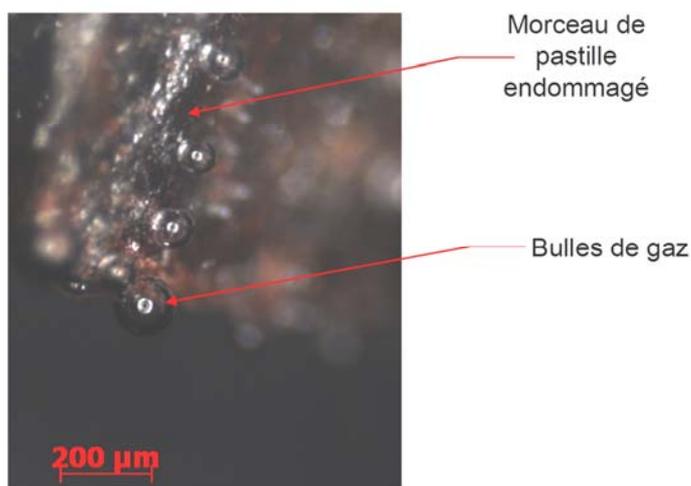


Figure 101 : Morceau de pastille en cours de dissolution à 1 mL/min, 5M, T=25°C

Ces résultats préliminaires semblent confirmer les hypothèses du paragraphe 1.2 qui décrivait l'influence du traitement thermique subi sur la vitesse de dissolution (en reliant ici le dégagement gazeux à la vitesse de dissolution). La bille calcinée se dissout donc très vite, la pastille frittée un peu moins, alors que la bille frittée à plus haute température ne se dissout visiblement pas.

Remarque : La pastille frittée à une température plus importante que la bille de dioxyde d'uranium se dissout toutefois plus vite que cette dernière. Ce phénomène est probablement dû à l'état de surface de la pastille, cassée à la main pour pouvoir être utilisée dans nos essais.

Etant donnée la faible quantité de billes frittées disponibles et la moindre possibilité d'obtenir des informations sur leur dissolution en un temps raisonnable, ce type de solide ne sera pas plus étudié dans le cadre de ces travaux.

3. Résultats expérimentaux

3.1. Etude cinétique

Les solides que l'on souhaite dissoudre n'ont pas tous la même surface exposée (solides de tailles différentes, formes différents, avec de la colle qui recouvre une partie difficile à estimer de cette surface), il est important de définir un paramètre comparable pour les différents essais menés. Cette valeur a été choisie comme étant la concentration en uranium mesurée en solution en sortie de cellule millifluidique, normée par la concentration maximale ($[U]_{\max}$) obtenue sur l'ensemble de l'essai. Les valeurs de ce paramètre sont donc comprises entre 0 et 1 pour toutes les expériences.

L'influence du mode de fabrication du solide, de la concentration en acide nitrique et du débit d'acide nitrique vont être observées.

3.1.1. Influence de la fabrication du solide étudié

Deux billes calcinées à 600°C et une pastille frittée, de fabrications différentes, sont dissoutes dans de l'acide nitrique 5M, circulant à une température de 25°C à 2 mL/min. Leurs dissolutions sont comparées sur la Figure 102.

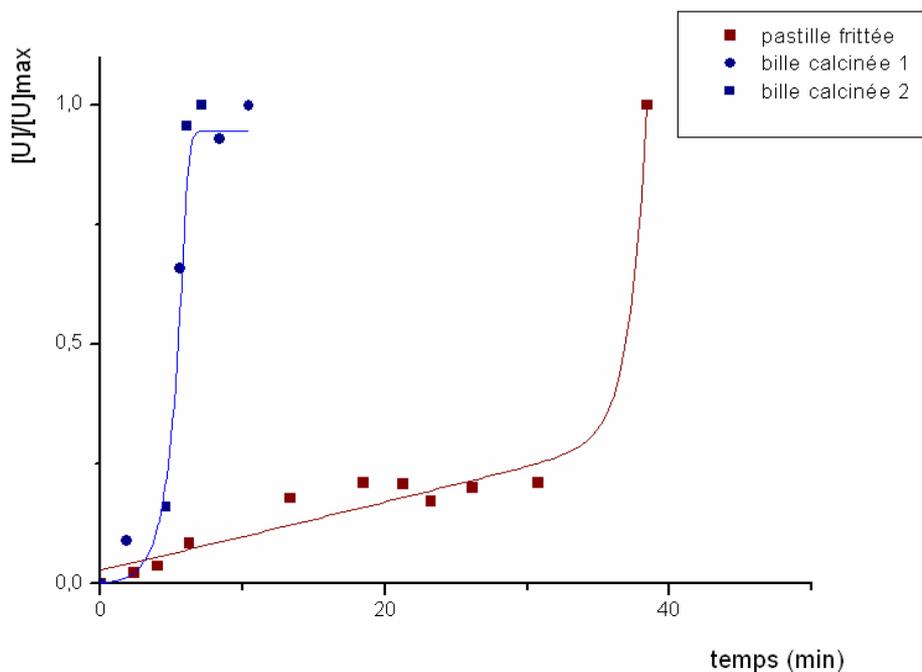


Figure 102 : influence de la fabrication du matériau sur sa dissolution. $Q=2\text{mL/min}$, $[\text{HNO}_3]=5\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$.

Dans un premier temps, la pertinence du choix du paramètre $[U]/[U]_{\max}$ pour comparer les différentes expériences de dissolution est validée, grâce à une excellente répétabilité des résultats de dissolution de deux billes calcinées dissoutes dans les mêmes conditions.

La pastille frittée a donc un comportement à la dissolution très différent de celui de la bille calcinée. Sa dissolution démarre en effet beaucoup plus lentement (quasiment immédiatement pour la bille calcinée, elle démarre au bout de trente minutes pour la pastille frittée dans les mêmes conditions.). On retrouve le type de comportement attendu d'après les remarques faites au paragraphe 1.2 du présent chapitre.

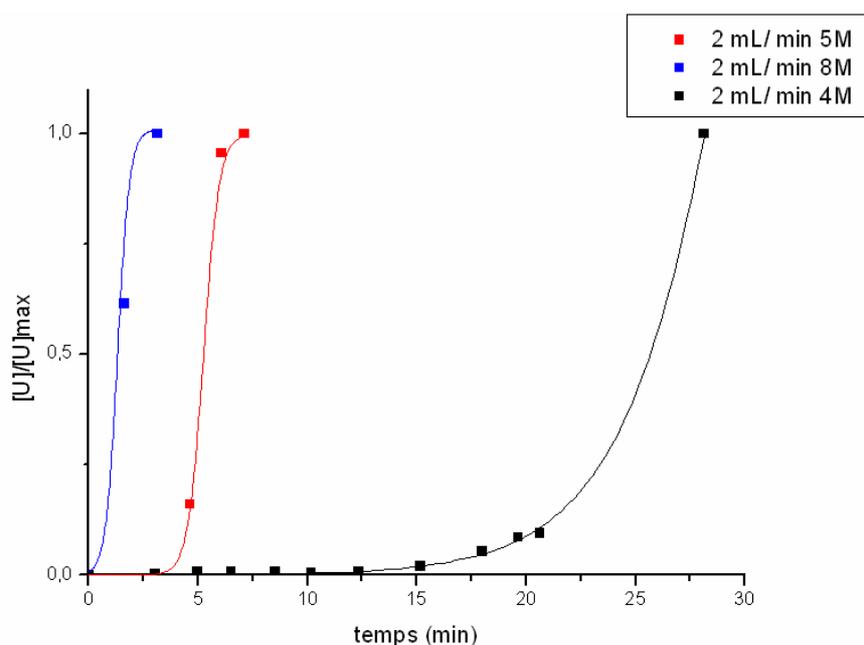
Il est très probable que les propriétés de surface de la bille calcinée accroissent sa vitesse de dissolution par rapport à celle de la pastille frittée sous atmosphère réductrice :

- sa surface spécifique doit être plus grande ;
- les groupements hydroxyles à sa surface doivent être plus nombreux, augmentant alors sa capacité d'échange.

Toutefois, faute de plus de données concernant les propriétés de surface des deux solides, il reste difficile de conclure.

3.1.2. Influence de la concentration en acide nitrique

L'influence de la concentration en acide nitrique a été testée lors de dissolutions menées sur trois billes de dioxyde d'uranium calcinées. Le solide est dissous sous courant d'acide nitrique à 2 mL/min et à température ambiante. Les résultats sont regroupés sur la Figure 103.



**Figure 103 : influence de la concentration en acide nitrique sur la dissolution de billes calcinées.
Q=2 mL/min, T=25°C**

La dissolution est logiquement plus rapide au fur et à mesure que la concentration en acide augmente, de même que le temps d'induction nécessaire au démarrage de la réaction est de plus en plus court. Sous une concentration en acide nitrique de 5M, le temps d'induction de la réaction devient important et de l'ordre d'une quinzaine de minutes.

3.1.3. Influence du débit

L'influence du débit d'acide nitrique a été testée lors de dissolutions menées sur deux billes de dioxyde d'uranium calcinées. Le solide est dissous sous courant d'acide nitrique à 5M et à température ambiante. Les résultats sont regroupés sur la Figure 104.

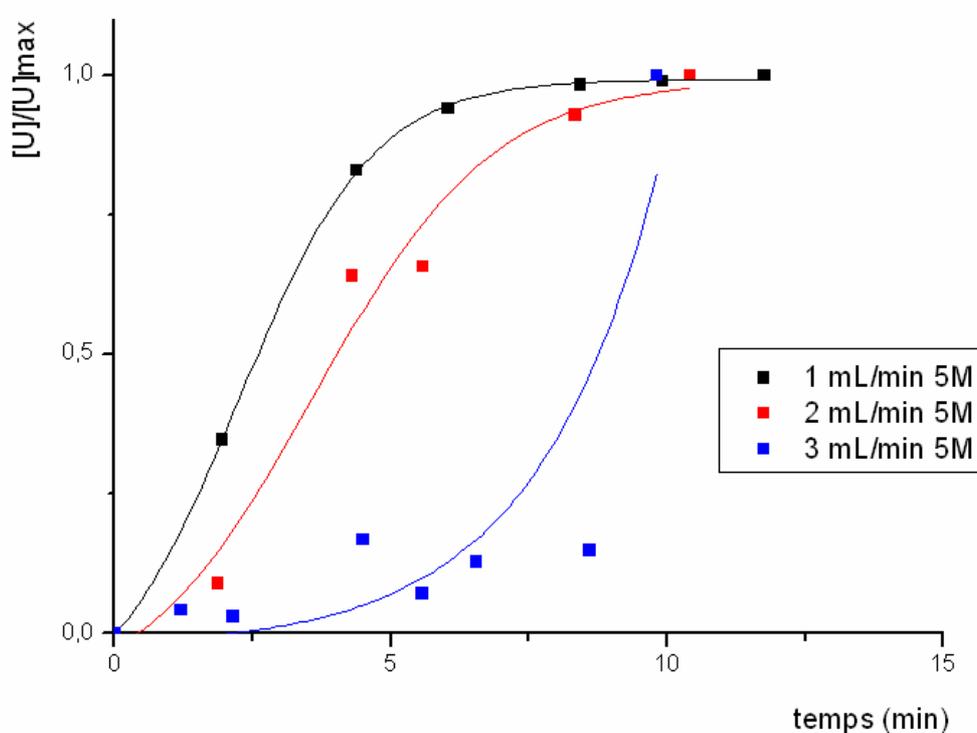


Figure 104 : Influence du débit d'acide nitrique sur la dissolution de billes calcinées de dioxyde d'uranium. [HNO₃]=5M, T=25°C

Tout comme les expériences testant l'influence du débit en inactif sur la dissolution nitrique du cuivre, les présentes expériences tendent à confirmer un couplage entre les effets cinétiques et hydrodynamiques dans le cas de la présence d'espèces autocatalytiques dans le milieu réactionnel, ce qui est en bon accord avec le modèle proposé au chapitre II.

3.2. Suivi de l'acidité in situ

Des résultats intéressants ont pu être obtenus pour le marquage de l'acidité in-situ et en cours de dissolution.

Le Lysosensor Green-DND 189 est introduit à 100 μM dans un flux d'acide nitrique à 2 mL/min, à une concentration de 5M. Les observations en épifluorescence sont réalisées en tout début de dissolution, de sorte à éviter la formation de gaz, difficile à gérer avec ce type de microscopie (où l'observation se fait sur une superposition de coupes) et qui fausserait les résultats obtenus. La Figure 105 montre la cartographie de pH obtenue après traitement d'image.

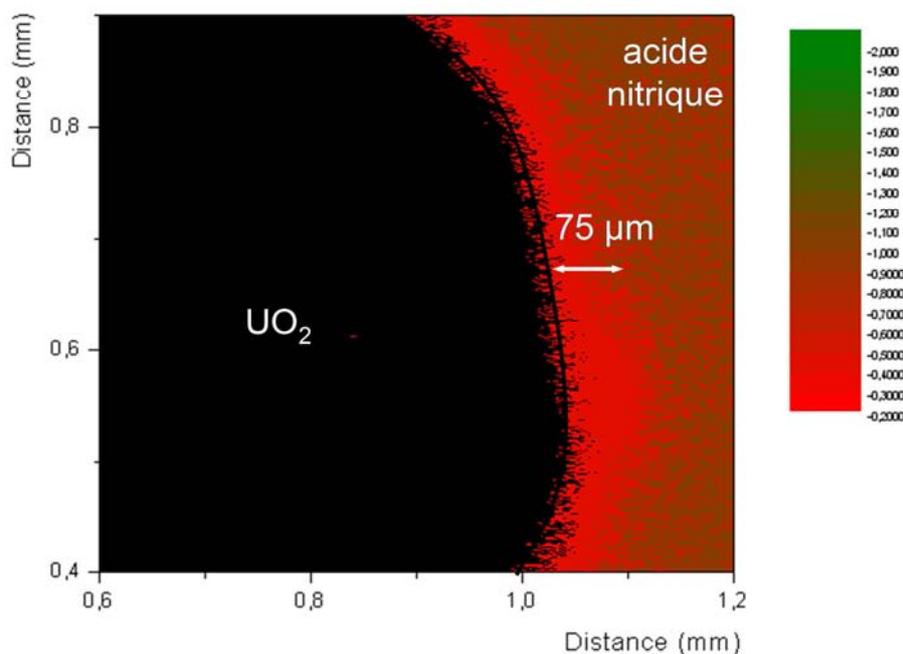


Figure 105 : cartographie du pH au tout début d'une dissolution de dioxyde d'uranium en milieu nitrique 5 M circulant à 2 mL/min.

De même qu'en inactif sur le cuivre, une cartographie donnant le pH à l'interface solide-liquide a pu être obtenue. Ainsi, la couche limite de diffusion peut-être évaluée grâce au gradient de concentration à l'interface solide-liquide. Ici, son épaisseur est estimée à environ 75 μm au niveau de la flèche.

Le gradient de pH observé est beaucoup moins important que lors des expériences réalisées sur le cuivre. Cela est probablement dû au fait que l'injection de Lysosensor est réalisée au début de la dissolution. A un débit d'acide nitrique de 2 mL/min, concentré à 5M, bien que la dissolution soit relativement rapide (Figure 103), seule une faible augmentation du paramètre $[U]/[U]_{\text{max}}$ est observée, d'où une faible perturbation de l'hydrodynamique au niveau de l'interface solide-liquide.

Notons que la valeur de pH obtenu au plus loin de la surface est un peu faible par rapport à celle qui serait attendue en milieu 5M. Dans le domaine des pH négatifs et si on revient sur la courbe de la Figure 97, on s'aperçoit qu'une petite erreur sur l'intensité normée conduit à une grande erreur sur l'estimation du pH

3.3. Quelques premiers résultats pour une étude des gaz de dissolution

3.3.1. Pastilles frittées de dioxyde d'uranium

Lors de la dissolution de billes ou de pastilles frittées, les dégagements gazeux sont assez faibles. Ils peuvent donc être observés assez aisément et suivis au cours du temps. Toutefois, la fiabilité des informations apportées est à confirmer, notamment du fait des inhomogénéités de surface créées par la fragmentation aléatoire de la pastille initiale réalisée pour les essais.

Plusieurs propositions d'amélioration peuvent être faites :

- Réaliser une coupure plus répétable et nette des pastilles frittées à disposition ;
- Produire de nouveaux matériaux frittés avec des dimensions plus adaptées au dispositif millifluidique créé ;
- Créer un nouveau dispositif millifluidique de sorte à pouvoir y introduire la pastille dans son intégralité.

Ces pistes n'ont pas été approfondies dans le cadre de ces travaux de thèse.

3.3.2. Billes calcinées de dioxyde d'uranium

Les dégagements gazeux sont très abondants lors de la dissolution de billes de dioxyde d'uranium, visuellement plus que pour la dissolution de billes de cuivre effectuée dans les mêmes conditions. Il est donc très difficile de déterminer le nombre de sites rentrant en jeu dans la production des bulles, comme cela a pu être fait à la fin du chapitre IV. De plus, le temps minimal qui a pu être testé entre deux photographies, de l'ordre de 10 ms est souvent supérieur à la durée de vie d'une bulle, ce qui rend les investigations complexes et peu fiables. Ce sont donc uniquement des observations qualitatives qui ont été réalisées dans le cadre de ces travaux de recherche, et quelques pistes de réflexion sont données.

Comme cela a été décrit au paragraphe 2.1, lors de la dissolution de billes calcinées de dioxyde d'uranium, les bulles semblent être créées et croître de manière plus importantes sur des failles ou crevasses à la surface du solide. Ces failles ou crevasses sont de deux types :

- les unes ont été créées pendant la fabrication du solide, notamment lors de l'étape de traitement thermique subie ;
- les autres ont été créées pendant la dissolution elle-même, par création de ramifications autour d'un premier site de production de gaz, la profondeur de ces ramifications augmentant au cours du temps.

Plusieurs justifications peuvent être avancées pour cette attaque préférentielle sur des failles présentes à la surface du solide :

- les angles à la surface de l'oxyde sur les bords d'une faille fragilisent le réseau cristallin, ce qui est susceptible de faciliter la dissolution dans les zones concernées, et créer un site préférentiel d'attaque.
- les espèces autocatalytiques formées au niveau d'une faille s'y retrouvent confinées, conduisant à une accélération de la réaction, et donc de la production de gaz localement.

L'abondance des dégagements gazeux induits par la réaction de dissolution est susceptible d'accentuer le renouvellement de l'acide au niveau de l'interface réactionnelle, de manière encore plus importante que pour la dissolution nitrique du cuivre testée précédemment, ce qui est probablement à relier à une vitesse de dissolution accrue pour le dioxyde d'uranium. De nouvelles expériences couplant cette fois le suivi in-situ du pH avec des départs de bulle de gaz devraient fournir d'importantes données à ce sujet.

CONCLUSION GENERALE DU CHAPITRE

L'ensemble des nouveaux outils expérimentaux et analytiques, discutés au chapitre III et mis en place hors zone nucléarisée comme décrit au chapitre IV, ont pu être transposés en zone nucléarisée. Le microscope inversé à épifluorescence a notamment, après modifications, été transféré dans une boîte à gants.

Le travail en boîte à gants active induit une perte d'ergonomie et une adaptation du montage a été réalisée. Le chauffage du dispositif millifluidique s'avère plus difficile et l'influence de la température sur la dissolution n'a pas été testée.

Le dioxyde d'uranium dissous a été choisi sous différentes formes, allant de billes calcinées ou frittées, synthétisées par un procédé de gélification interne puis ayant subi des traitements thermiques plus ou moins forts, à des pastilles frittées fragmentées à la main. Le dispositif millifluidique a été adapté en conséquence, de sorte à pouvoir permettre à la fois le maintien et la dissolution des différents solides étudiés.

Des expériences préliminaires ont montré que les modes de fabrication des solides induisaient de grandes différences dans leurs comportements à la dissolution. Ainsi, les billes frittées se dissolvent très peu en milieu nitrique à température ambiante, alors que les billes calcinées s'y dissolvent très rapidement. Les pastilles frittées fragmentées ont un comportement intermédiaire.

Les différences peuvent être expliquées par les propriétés de surface de ces solides : plus un solide est chauffé à haute température et en milieu réducteur, plus les groupements hydroxyles en surface sont peu nombreux, induisant une logique baisse de réactivité, ce qui explique les différences entre matériaux frittés et matériaux calcinés. La friabilité des billes calcinées, de même que les défauts de surface sur les pastilles fragmentées, doivent par ailleurs permettre une accélération des réactions impliquées pour ces matériaux.

Les expériences menées sur l'influence de la concentration et du débit d'acide nitrique imposés au réacteur permettent d'obtenir des résultats comparables à ceux obtenus sur le cuivre au chapitre IV. La présence d'espèces autocatalytiques, avec un couplage entre hydrodynamique et cinétique au niveau de l'interface réactionnelle semble se confirmer. Le modèle proposé au chapitre II, s'il est simplifié, semble donner une bonne approche des phénomènes se produisant au sein du réacteur.

L'étude des bulles de gaz n'a quant à elle pas pu être faite de manière aussi approfondie que sur le cuivre, les dégagements gazeux étant soit trop abondants (cas des billes calcinées), soit trop liés aux conditions mal déterminées de fragmentation de la surface (cas des pastilles). Des voies d'amélioration sont à envisager pour obtenir des données concernant ces gaz de dissolution.

L'abondance des dégagements gazeux permet cependant, au regard du couplage entre hydrodynamique et cinétique discuté précédemment, d'émettre l'hypothèse d'une importante influence des gaz sur le renouvellement d'acide au niveau de l'interface réactionnelle. Cette tendance sera à confirmer par un couplage entre observations du dégagement gazeux et utilisation de la technique de suivi in situ du pH par le Lysosensor Green-DND 189.

REFERENCES DU CHAPITRE V

GREILING H.D., LIESER K.H., Properties of ThO₂, UO₂ and PuO₂ as function of pretreatment and their dissolution in HNO₃, Radiochimica Acta, (1984), n°35, pp.79-89.

HUNT R. D., COLLINS J. L., Uranium kernel formation via internal gelation, Radiochim. Acta (2004), n°92, pp 909-915.

NELSON A.J., MEIER T.C., SAW C.K., GRIFFITH L.V., Surface and bulk chemistry of calcined UO₂, J. Vac; Sci. Technol. A, (2003), vol. 21, n°3, pp 762-765.

ROBISSON A.C., note technique CEA, « Procédés sol-gel appliqués aux actinides », synthèse bibliographique, orientation et programme d'études 2004-2006, document interne CEA, 2004.

ROBISSON A.C., DAUBY J., DUMONT C., GRANDJEAN S., note technique CEA , « Elaboration de microsphères par gélification interne (I) : étude de la gélification », document interne CEA, 2009.

SURYANARAYANA S., KUMAR N., BAMANKAR Y.R., VAIDYA V.N., SOOD D.D., Fabrication of UO₂ pellets by gel pelletization technique without addition of carbon as pore former, Journal of nuclear Materials,(1996), vol. 230, pp. 140-147.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES DU TRAVAIL DE RECHERCHE

Réaction clé de la partie aval du cycle du combustible nucléaire, la dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique est régie par un mécanisme complexe. Cette réaction est techniquement très difficile à étudier expérimentalement et dans des conditions représentatives des conditions industrielles. Elle doit, de manière indispensable, faire l'objet d'une modélisation à la fois explicative, et également prédictive des comportements observés en fonction des conditions opératoires dans lesquelles elle se déroule.

Un premier modèle mis en place, bien que simpliste dans un premier temps et ne tenant pas compte du rôle des gaz de dissolution, a permis de prendre en compte plusieurs phénomènes clés. Ce modèle repose sur une réaction de dissolution autocatalytique, couplée à l'influence de l'hydrodynamique au sein du milieu réactionnel étudié. Cette dernière est prise en compte par une couche limite de diffusion, dans laquelle les espèces, notamment catalytiques, peuvent s'accumuler. L'impact sur la cinétique réactionnelle de la production d'une espèce autocatalytique peut alors être estimé en fonction de l'hydrodynamique locale. Selon les hypothèses de calcul retenues, il existerait des conditions opératoires optimales pour minimiser la durée de la dissolution dans l'acide nitrique.

Les calculs qui découlent de ce modèle permettent de pointer les données expérimentales nécessaires et suffisantes à acquérir. Il en ressort que les mesures des concentrations interfaciales de l'acide nitrique et de l'espèce catalytique dès les premiers instants de la dissolution sont suffisantes, à la condition que toutes les réactions intervenant dans la dissolution soient initiées.

La partie expérimentale a ainsi été abordée avec pour objectifs l'observation de l'évolution de la surface, l'analyse de la quantité de matière dissoute, et la mesure de la concentration en acide et espèces catalytiques au plus proche de l'interface réactionnelle.

De nouveaux outils expérimentaux ont alors été mis au point, dans un premier temps hors zone nucléarisée sur un simulant (étude en microscopie confocale) puis transposés en boîte à gants active (étude en microscopie à épifluorescence). Un dispositif millifluidique avec échangeur de chaleur intégré a donc été conçu puis adapté pour permettre la dissolution de différents types de solides en son sein, avec observations directes au niveau de l'interface réactionnelle. Des techniques de mesures des

concentrations à l'interface par des méthodes de suivi par marqueurs fluorescents sélectifs ont en parallèle été développées (mesure de l'acidité et de la concentration en acide nitreux).

Les premières données cinétiques obtenues confirment l'existence de conditions hydrodynamiques optimales pour une amélioration des conditions de dissolution, et semblent aller dans le sens des hypothèses de base prises pour la conception du premier modèle proposé : un couplage entre cinétique de réactions autocatalytiques et l'hydrodynamique au sein du réacteur. La transposition sur le dioxyde d'uranium a, en plus de ces résultats, permis de confirmer l'influence très importante des conditions de fabrication du solide sur la cinétique de sa dissolution. Notamment, plus le traitement thermique est poussé (haute température sous atmosphère réductrice), et plus la perte de groupement hydroxyles à la surface du solide conduit à une perte de réactivité, et donc à une plus lente dissolution.

Si le suivi de l'acide nitreux n'a techniquement pas été possible dans les conditions de dissolution, des résultats intéressants ont en revanche été obtenus concernant le suivi du pH au niveau de l'interface et en cours de dissolution : l'observation des couches-limites de diffusion, en milieu nitrique hors zone contrôlée, puis en zone contrôlée est rendue possible par visualisation des gradients de pH à l'interface.

Une étude détaillée du comportement des bulles de gaz a également été réalisée. De premiers éléments théoriques ont été formulés pour tenter de mieux comprendre la formation des bulles et leur croissance, et ont été comparés aux résultats expérimentaux obtenus. Les bulles de gaz sont donc formées sur des sites ponctuels de production, dont le nombre croît avec le temps. A leur croissance, dépendant fortement du débit d'acide nitrique, succède leur détachement hors de la couche-limite de diffusion. Le détachement perturbe l'hydrodynamique au sein de celle-ci, et par conséquent les cinétiques de réaction.

Les observations des bulles de gaz ont donc été couplées aux études de suivi du pH à l'interface. L'influence de leur détachement sur l'hydrodynamique au sein de la couche-limite a ainsi pu être visualisée, ce qui a permis de mettre en avant l'accentuation du renouvellement de l'acide au niveau de la surface du solide par le départ d'une bulle. Les bulles de gaz sont en revanche beaucoup plus difficiles à observer lors de la dissolution du dioxyde d'uranium, étant donné leur courte durée de vie à l'interface réactionnelle. Une importante influence des dégagements gazeux sur les vitesses de dissolution est alors pressentie. Les différents aspects comportementaux concernant les bulles de gaz de dissolution et leur influence sur l'hydrodynamique et les cinétiques de dissolution devront compléter le premier modèle mis en place ici.

Ces nouveaux outils expérimentaux ont par ailleurs permis une observation directe des couches-limites de diffusion au niveau de l'interface réactionnelle dans un milieu de travail complexe et contraignant : l'acide nitrique. De manière générale, ce type d'observations permet d'obtenir des mesures locales de concentrations, données clés pour l'alimentation de tout modèle visant à décrire une réaction complexe, et pour lequel on souhaiterait prendre en compte un couplage entre l'hydrodynamique au sein du réacteur et les cinétiques réactionnelles.

Perspectives

Expérimentalement, et pour obtenir des données concernant les paramètres nécessaires à la modélisation de la réaction, de plus amples informations sont à rechercher concernant la dissolution du dioxyde d'uranium. Il a été démontré que des données aux temps initiaux pouvaient être suffisantes, de sorte que les études donnant les évolutions des dimensions du solide en fonction du temps, aux temps initiaux, constituent un intéressant apport de données.

L'acide nitreux a par ailleurs été perçu comme étant une espèce influente, et c'est notamment sur l'analyse de cette espèce que les efforts pourront porter : le prélèvement in situ au niveau de l'interface réactionnelle d'un échantillon de solution de dissolution pourra notamment être envisagé. Le but est de faire réagir au plus vite l'acide nitreux de manière à pouvoir le quantifier avant qu'il se décompose.

Parallèlement à cette étude, des investigations plus poussées sur les pH locaux pourront désormais être réalisées, grâce aux techniques mises au point dans le cadre de cette thèse. Il sera dans ce cadre, intéressant d'obtenir des données plus générales en matière de pH dans les couches-limites en fonction des conditions expérimentales, et de regarder l'influence sur le pH des perturbations induites par les bulles de gaz à l'interface réactionnelle.

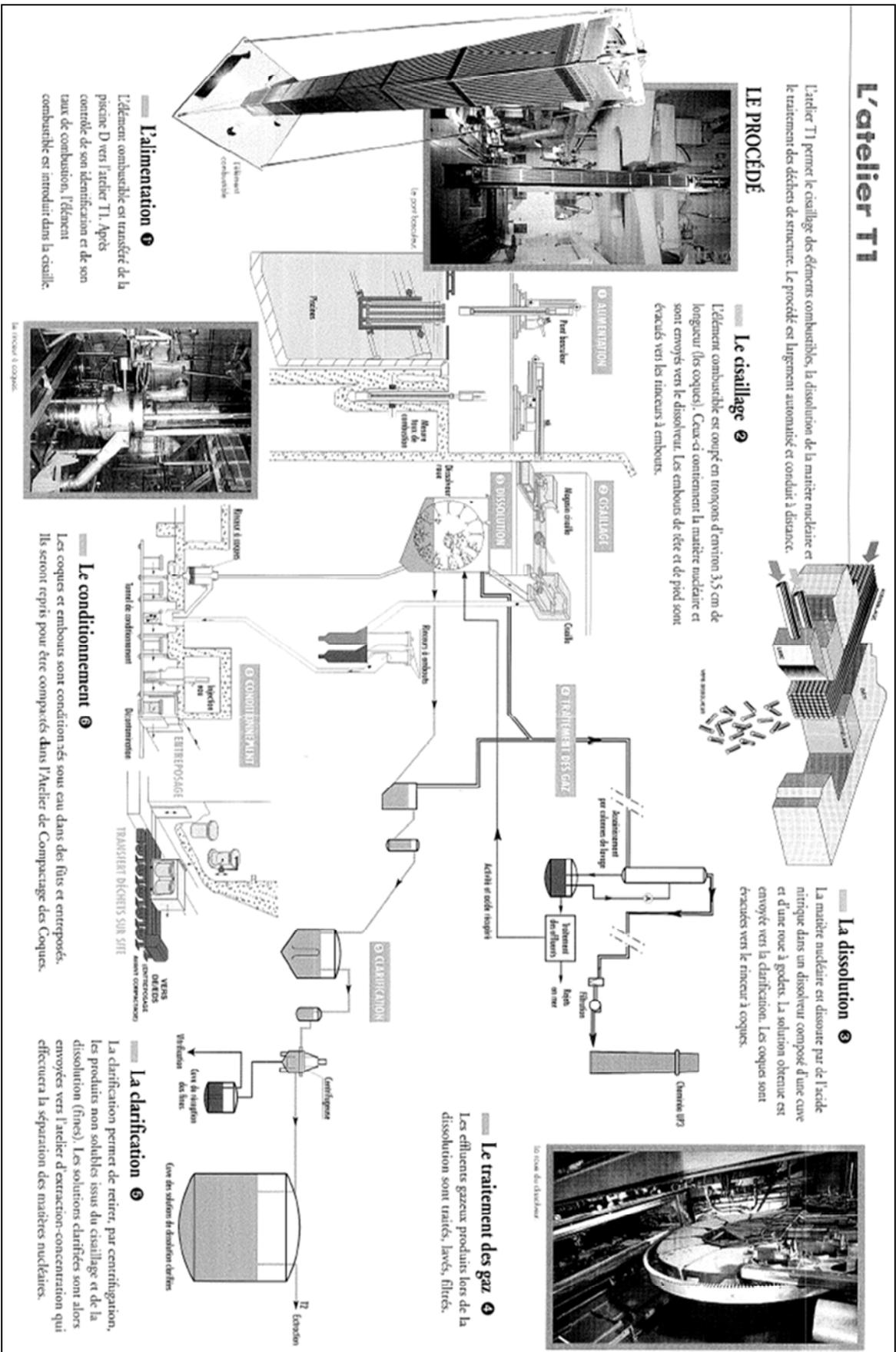
L'influence forte de la morphologie du solide, notamment de la présence de failles ou de crevasses à sa surface, a aussi pu être pressentie. De futures études pourront chercher à quantifier l'évolution de ces failles et crevasses, et relier celle-ci aux vitesses spécifiques de dissolution et aux dégagements gazeux.

D'un point de vue théorique, les bulles de gaz et leur influence sur les phénomènes de transport devront être prises en compte pour compléter le modèle mis en place au chapitre II.

Un rôle de la géométrie du solide pourra enfin être inclus dans ce modèle, prenant en compte les comportements au niveau des crevasses à la surface du solide et, à plus petite échelle, les comportements aux joints de grains.

ANNEXES

Annexe 1 : Schéma du procédé PUREX (document COGEMA)



Annexe 2 : Expressions analytiques associées au modèle de Park et Levenspiel (1975)

Ce modèle (« crackling core model ») est décrit au chapitre I, paragraphe 6.1.4, auquel on fera référence pour l'explicitation des notations adoptées. Les équations qui lui sont associées sont complexes et retranscrites dans cette annexe.

Dans le cas d'un contrôle cinétique au niveau du grain

Pour la phase d'initiation : $t \leq \tau_g, \tau_c$

$$1 - X = \left(1 - \frac{t}{\omega \tau}\right)^3 + \frac{(1 - X_i)}{\omega^3 (1 - \omega)^3} \left\{ \begin{aligned} & \left[\frac{3}{4} \left(1 - \frac{t}{\tau}\right)^2 \left[(1 - \omega)^4 - \left(1 - \omega - \frac{t}{\tau}\right)^4 \right] - \frac{6}{5} \left(1 - \frac{t}{\tau}\right) \left[(1 - \omega)^5 - \left(1 - \omega - \frac{t}{\tau}\right)^5 \right] \right] \\ & + \frac{1}{2} \left[(1 - \omega)^6 - \left(1 - \omega - \frac{t}{\tau}\right)^6 \right] \end{aligned} \right\}$$

Pour la phase de propagation

Première forme : $\tau_c < t \leq \tau_g$

$$1 - X = \frac{(1 - X_i)}{\omega^3 (1 - \omega)^3} \left\{ \begin{aligned} & \left[\frac{3}{4} \left(1 - \frac{t}{\tau}\right)^2 \left[\left(1 - \frac{t}{\tau}\right)^4 - \left(1 - \omega - \frac{t}{\tau}\right)^4 \right] - \right. \\ & \left. \frac{6}{5} \left(1 - \frac{t}{\tau}\right) \left[\left(1 - \frac{t}{\tau}\right)^5 - \left(1 - \omega - \frac{t}{\tau}\right)^5 \right] + \frac{1}{2} \left[\left(1 - \frac{t}{\tau}\right)^6 - \left(1 - \omega - \frac{t}{\tau}\right)^6 \right] \right] \end{aligned} \right\}$$

Seconde forme : $\tau_g < t \leq \tau_c$

$$1 - X = \left(1 - \frac{t}{\omega \tau}\right)^3 + \frac{(1 - X_i)(1 - \omega)}{\omega^3} \left[\frac{3}{4} \left(1 - \frac{t}{\tau}\right)^2 - \frac{6}{5} (1 - \omega) \left(1 - \frac{t}{\tau}\right) + \frac{1}{2} (1 - \omega)^2 \right]$$

Pour la phase de terminaison : $\tau_g, \tau_c < t \leq \tau_c + \tau_g$

$$1 - X = \frac{(1 - X_i) \left(1 - \frac{t}{\tau}\right)^6}{20 \omega^3 (1 - \omega)^3}$$

Dans le cas d'un contrôle diffusionnel au niveau du grain

Pour la phase d'initiation : $t \leq \tau_g, \tau_c$

$$1 - X = \left(1 - \frac{t}{\omega \tau}\right)^3 + \frac{(1 - X_i)(1 - \omega)}{\omega^3} [Z(y)]_1^{y_s}$$

Pour la phase de propagation

Première forme: $\tau_c < t \leq \tau_g$

$$1 - X = \frac{(1 - X_i)(1 - \omega)}{\omega^3} [Z(y)]_{y_0}^{y_s}$$

Seconde forme : $\tau_g < t \leq \tau_c$

$$1 - X = \left(1 - \frac{t}{\omega \tau}\right)^3 + \frac{(1 - X_i)(1 - \omega)}{\omega^3} \left[\frac{3}{5} \left(1 - \frac{t}{\tau}\right)^2 - \frac{13}{14} (1 - \omega) \left(1 - \frac{t}{\tau}\right) + \frac{21}{55} (1 - \omega)^2 \right]$$

Pour la phase de terminaison : $\tau_g, \tau_c < t \leq \tau_c + \tau_g$

$$1 - X = \frac{(1 - X_i)(1 - \omega)}{\omega^3} [Z(y)]_{y_0}^0$$

avec

$$Z(y) = \left(1 - \frac{t}{\tau}\right)^2 \left(3y^6 - \frac{18}{5} y^5\right) + (1 - \omega) \left(1 - \frac{t}{\tau}\right) \left(8y^9 - \frac{45}{2} y^8 + \frac{108}{7} y^7\right) + (1 - \omega)^2 \left(6y^{12} - \frac{288}{11} y^{11} + \frac{189}{5} y^{10} - 18y^9\right)$$

$$y_s = [1 - Y_g(R)]^{\frac{1}{3}} = \frac{1}{2} + \cos \frac{\vartheta_s + 4\pi}{3}$$

$$\vartheta_s = \cos^{-1} \left[\frac{2}{1 - \omega} \left(\frac{t}{\tau}\right) - 1 \right] \text{ avec } 0 \leq \vartheta_s \leq \pi$$

$$y_0 = [1 - Y_g(0)]^{\frac{1}{3}} = \frac{1}{2} + \cos \frac{\vartheta_0 + 4\pi}{3}$$

$$\vartheta_0 = \cos^{-1} \left[\frac{2}{1 - \omega} \left(\frac{t}{\tau} - \omega\right) - 1 \right] \text{ avec } 0 \leq \vartheta_0 \leq \pi$$

Annexe 3 : Une voie d'amélioration du modèle proposé au chapitre II – dissolution unidimensionnelle au sein d'une faille

Un des principaux points de désaccord entre le modèle proposé au chapitre II et les quelques expériences réalisées, tient très probablement à la place de la réaction catalytique ; elle est très rapidement effacée dans le cas du modèle du chapitre II, mais persistante, même à fort débit, dans les expériences. Cet effet est sans doute lié à des phénomènes physiques liés à la morphologie de la surface du solide, non pris en compte dans le modèle explicité. Deux points importants issus de l'observation expérimentale appuient ce constat :

- La présence de failles ou crevasses de dissolution, d'où provient la majeure partie de la réaction ;
- La présence de bulles de gaz en quantités importantes.

Ce dernier point apporte certainement des modifications non seulement sur la morphologie de la surface (par adhésion des bulles sur les surfaces, écrantage de zones de dissolution par les bulles, modification du nombre de Reynolds local) mais aussi au niveau des échanges de matière ; le départ des bulles de la surface permet de percer la couche de diffusion et la remontée des bulles depuis les failles permet le renouvellement des espèces dans ces dernières.

Les failles permettent la rétention d'espèces catalytique. Par ailleurs, en l'absence de gaz de dissolution, le renouvellement de l'acide ne s'y effectue que par diffusion.

A de fortes profondeurs, la réaction ne peut avoir lieu par manque d'acide, et à de faibles profondeurs et en fonction de l'importance de la réaction catalytique, cette même réaction est limitée par la diffusion de l'espèce catalytique en solution.

En l'absence du renouvellement de la solution dans les failles, il doit alors exister une profondeur à partir de laquelle ces dernières ne peuvent plus évoluer. Ce point sera particulièrement intéressant à observer lors des expériences à venir. L'objectif de ce calcul est d'apprécier la vitesse de la réaction de dissolution, dans un état stationnaire, en fonction de la profondeur dans la faille.

Description du modèle

Avec ce modèle il est considéré qu'une particule de cuivre métallique subit une dissolution à contrôle chimique . Dans ces conditions, les concentrations à la surface de la particule sont supposées être celles de la solution ; **H1 : les concentrations à la surface sont celles de la solution.** Par ailleurs, **H2 : la géométrie de la surface est supposée figée.**

Deux réactions ont lieu conformément aux hypothèses émises, chapitre 2 : une réaction de dissolution consommant l'acide nitrique et produisant le catalyseur et une réaction catalysée consommant l'acide nitrique.

La faille est déterminée par sa largeur, L , et profondeur, P . Sa longueur est considérée infinie, ainsi les calculs sont réalisés en deux dimensions.

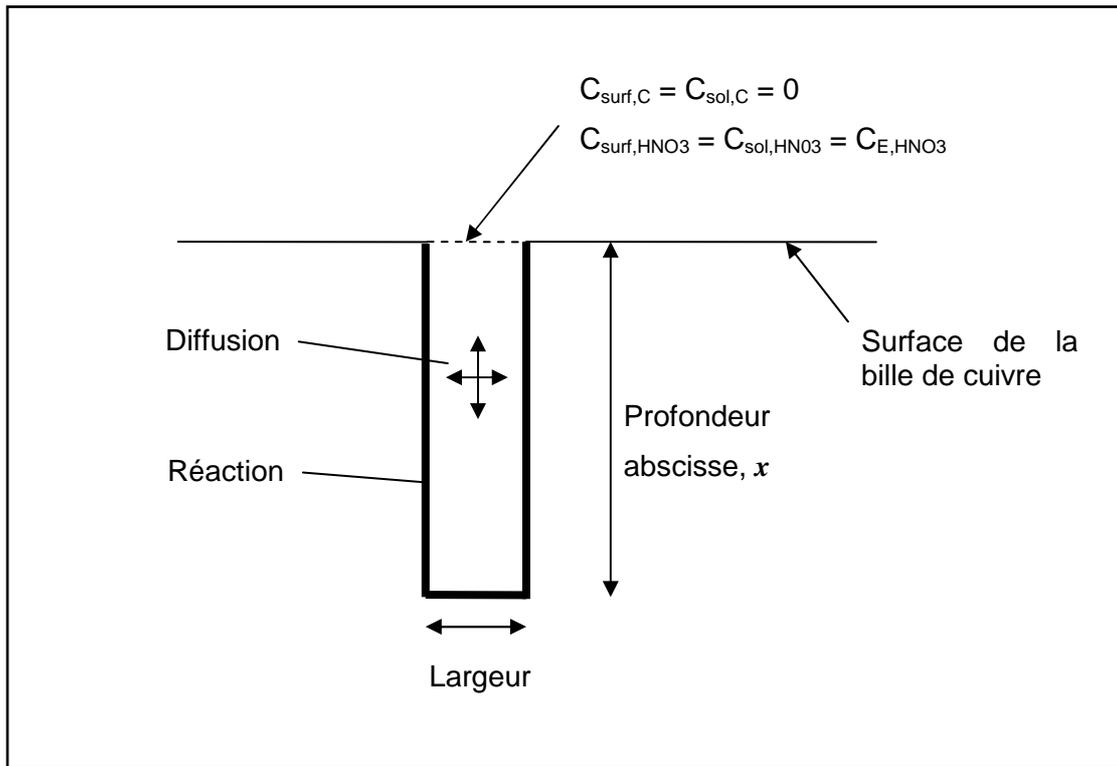


Schéma du modèle de dissolution dans une faille.

Résolution numérique du modèle

La résolution numérique se faisant uniquement dans la faille. L'échange avec le milieu extérieur est fixé par les conditions aux limites.

Les lois régissant les transferts et bilans de matière sont celles de la diffusion :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot (-D \cdot \nabla c) = R$$

Où R est le terme de réaction en volume, nul dans le volume, mais intervenant dans les conditions aux limites.

Les conditions aux limites sont les suivantes.

A $x = 0$ (soit à la surface d'échange avec la solution), les conditions sont celles d'un contrôle réactionnel chimique pur. Soit, $C_{\text{surf,C}} = C_{\text{sol,C}} = 0$ et $C_{\text{surf,HNO}_3} = C_{\text{sol,HNO}_3} = C_{\text{E,HNO}_3}$.

Sur les autres surfaces de la cavité, *flux de matière = production*, soit :

$$\left\{ \begin{array}{l} D_c \cdot \nabla c_c = v_c \cdot R / L \\ D_{HNO_3} \cdot \nabla c_{HNO_3} = -3 \cdot R / L \\ R = k_1 \cdot (c_{surf,HNO_3}^{n_1} + \xi \cdot c_{surf,HNO_3}^{n_2} \cdot c_{surf,C}^p) \text{ en mol.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \end{array} \right.$$

Ces relations ont été numérisées et résolues pour un état stationnaire ; $\frac{\partial c}{\partial t} = 0$. Dans cet état stationnaire, il est montré numériquement que pour des rapports L/P inférieurs à 1/5, la résolution à une dimension suffit pour apprécier les taux de réaction en fonction la profondeur dans les failles.

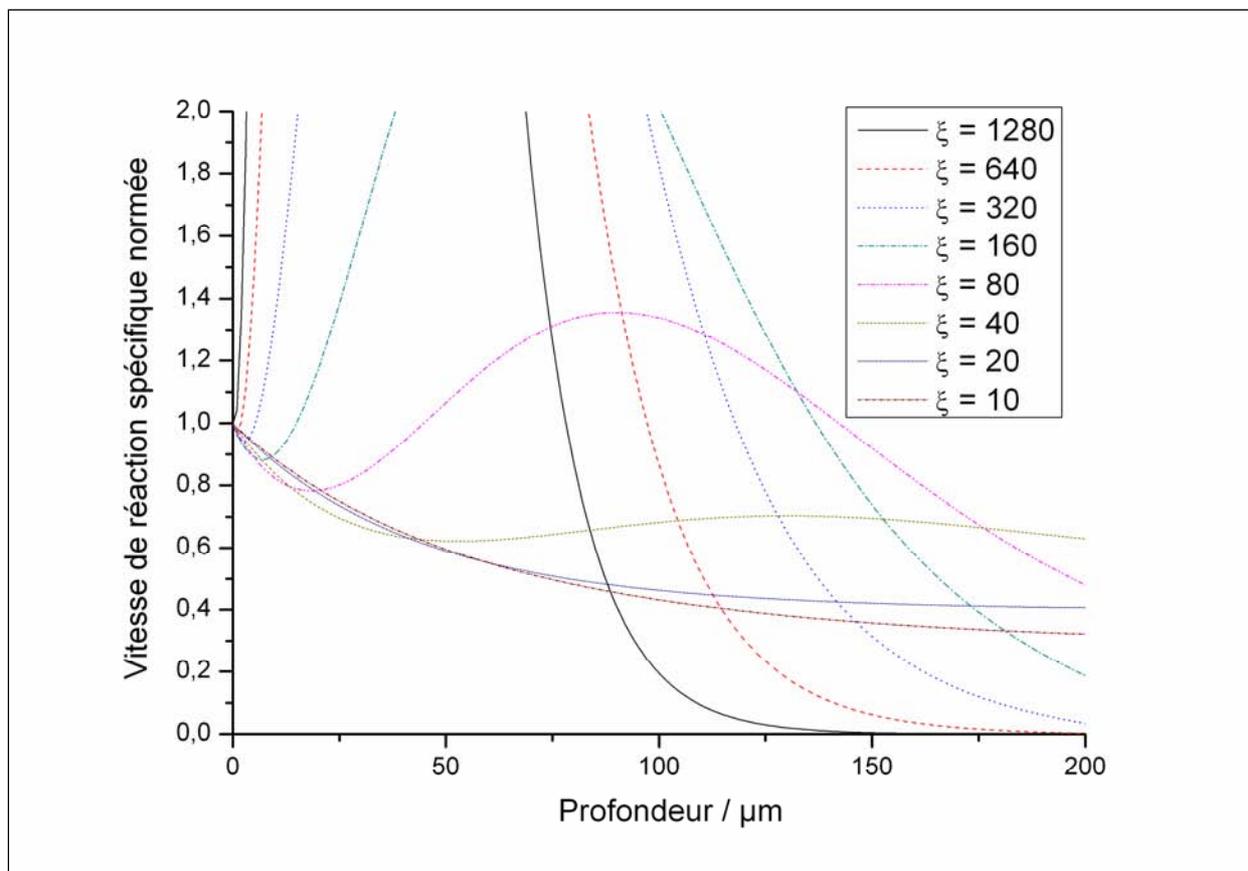
A une dimension, où c_{HNO_3} et c_c sont les concentrations d' HNO_3 et de catalyseur en fonction de la profondeur dans la faille, les relations précédentes se résument, avec un coefficient de diffusion constant et égal ($D_{HNO_3} = D_c$) où L et P sont la largeur et profondeur de la faille, à :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial^2 c_c}{\partial x^2} = \frac{R}{D \cdot L} \quad \text{avec} \quad R = 2 \cdot k_1 \cdot (c_{HNO_3}^{n_1} + \xi \cdot c_{HNO_3}^{n_2} \cdot c_C^p) \\ \frac{\partial^2 c_{HNO_3}}{\partial x^2} = -3 \cdot \frac{\partial^2 c_c}{\partial x^2} \\ c_c(x=0) = 0; c_{HNO_3}(x=0) = c_{E,HNO_3} \\ \frac{\partial c_c}{\partial x}(x=P) = \frac{R(P)}{D}; \frac{\partial c_{HNO_3}}{\partial x}(x=P) = -3 \cdot \frac{R(P)}{D} \end{array} \right.$$

La résolution numérique du modèle a été effectuée avec les valeurs numériques suivantes :

- $[HNO_3]$ entrant, $C_{E,HNO_3} = 5 \text{ M}$,
- $L = 50 \text{ } \mu\text{m}$
- $P = 200 \text{ } \mu\text{m}$ à $2000 \text{ } \mu\text{m}$
- $n_1 = 3$,
- $n_2 = 1$,
- $p = 2$,
- $v_c = 1$,
- $k_1 = 5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^7 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

La figure suivante montre la vitesse de réaction de dissolution spécifique, pour une faille de $2000 \text{ } \mu\text{m}$ de profondeur, en fonction du paramètre ξ . Ces courbes de vitesse sont quasi-indépendantes de la profondeur de la faille, de 200 à $2000 \text{ } \mu\text{m}$.



Vitesse de réaction spécifique normée par rapport à la vitesse de réaction spécifique non-catalysée présente en surface ($x=0$), correspondant à celle d'une dissolution à contrôle chimique seule.

Discussion du modèle

Ce modèle tente de décrire l'évolution des failles en l'absence de flux de matière autre que diffusifs.

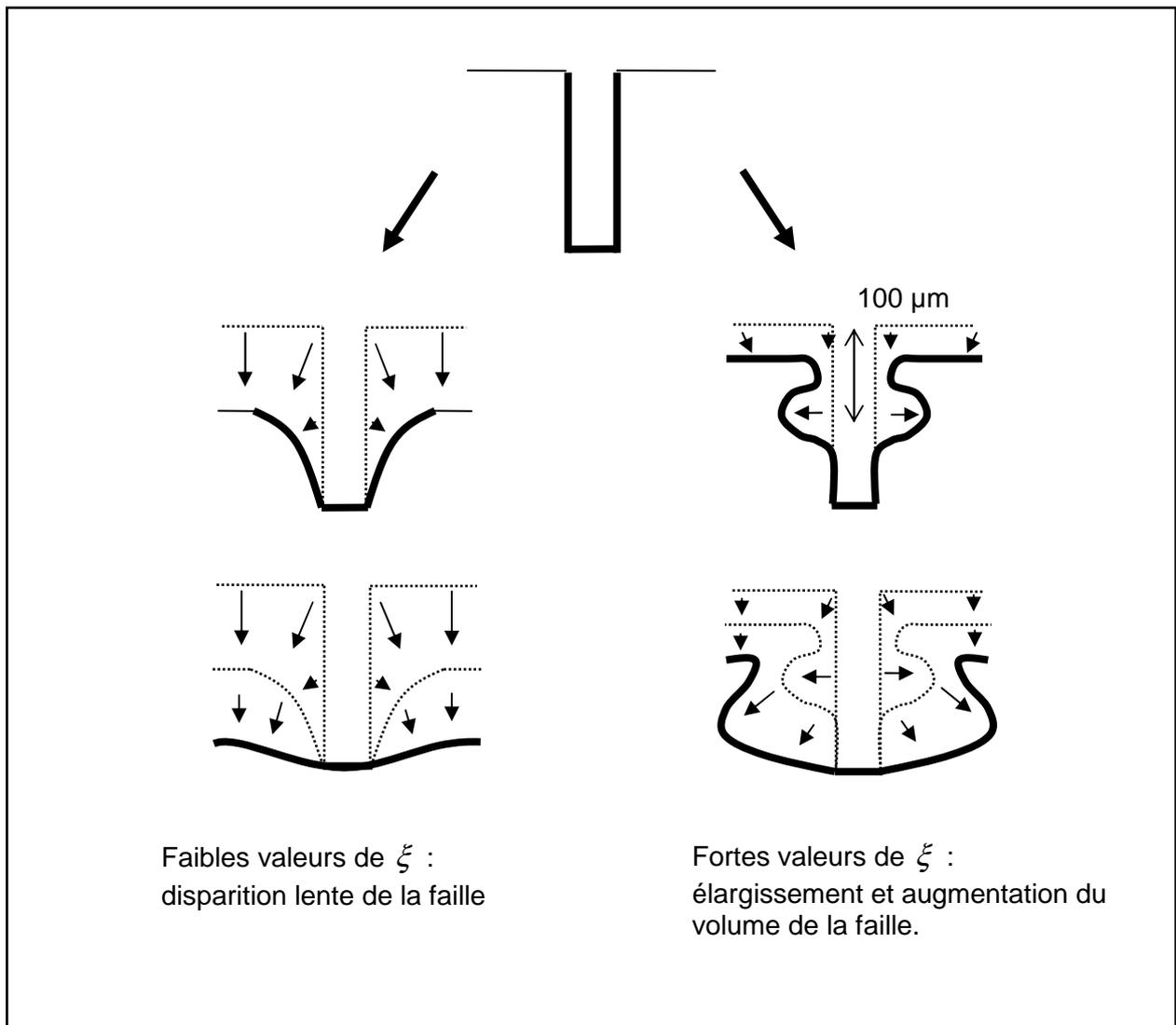
Pour de faibles valeurs de ξ (< 40), la vitesse de dissolution, faiblement catalytique, est inférieure à la vitesse de dissolution en surface où la réaction catalytique est nulle (selon **H1**) ; la plus forte concentration en catalyseur dans la faille, produite par la réaction de dissolution non catalysée, ne suffit pas à compenser la diminution de la cinétique de la réaction non-catalysée. Cette diminution est essentiellement due à la consommation et diffusion d'acide depuis la surface. Dans ce cas, l'évolution de la géométrie est une « ouverture » puis disparition de la faille conduite par la dissolution favorisée des bords exposés.

Pour de fortes valeurs de ξ (> 160), deux phénomènes entrent en concurrence ; l'effet conséquent sur la cinétique globale de la présence du catalyseur, qui diffuse vers la surface où sa concentration est nulle (cf. **H1**), et la disparition de l'acide par les réactions de dissolution (catalysées ou pas) qui consomment l'acide diffusant depuis la surface, à l'endroit de la réaction la plus rapide, rendant ce dernier indisponible pour les couches plus profondes.

Il existe ainsi :

- Un maxima de la réaction de dissolution, qui se situe (pour toutes les valeurs de ξ) à des profondeurs inférieures à 100 μm .
- Une profondeur où la cinétique est égale la cinétique de dissolution en surface, inférieure à 150 μm .

Pour les fortes valeurs de ξ , l'évolution peut ainsi être décrite par la figure qui suit, même si en toute rigueur des simulations prenant en compte l'évolution de la géométrie doivent être réalisés.



Représentation schématique de l'évolution d'une faille en fonction l'importance de la réaction catalytique intervenant dans la dissolution.

Conclusion

En l'absence de phénomènes de transports autres que la diffusion moléculaire et dans la limite de la validité des hypothèses de calcul, des faibles valeurs de ξ conduisent probablement à la disparition

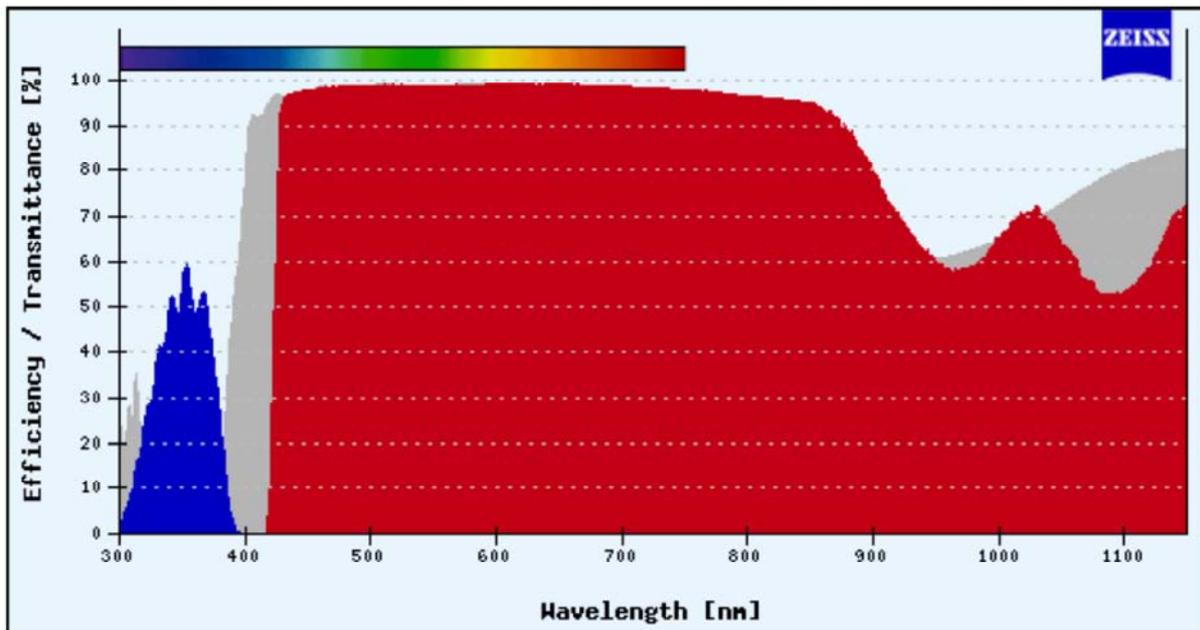
des failles. Pour de fortes valeurs de ξ , les failles ne sont actives et ne se développent qu'à des profondeurs inférieures à environ 150 μm .

Cependant, la prise en compte du dégagement gazeux peut non seulement contribuer fortement au renouvellement du liquide dans les failles mais également limiter davantage la diffusion des espèces depuis la surface. Ce point fait partie des développements importants à venir pour la poursuite de ces modèles.

Annexe 4 : Microscope à épifluorescence- le filtre associé

Les caractéristiques du cube de fluorescence utilisé sur le microscope à épifluorescence sont résumées par la figure qui suit avec :

- en bleu le spectre d'excitation ;
- en rouge le spectre d'absorption.

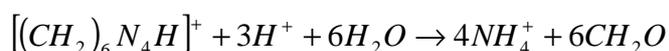
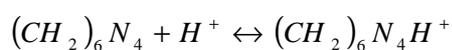


Annexe 5 : Synthèse de billes de dioxyde d'uranium par gélification interne

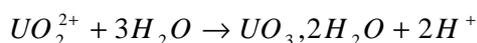
Principe

La gélification de solutions de nitrate d'uranyle concentrées est mise en œuvre en présence de deux additifs : l'hexaméthylènetétramine (HMTA) et l'urée. Ces additifs vont permettre d'amorcer des réactions d'hydrolyse et de condensation.

L'HMTA provoque l'hydrolyse de l'uranium lors de sa protonation et de sa décomposition. L'urée favorise la décomposition de l'HMTA et évite une précipitation prématurée par complexation de l'uranium. Son action principale est donc de stabiliser la solution initiale.



La décomposition de l'HMTA est provoquée par une augmentation de la température. L'augmentation de pH qui en résulte induit la réaction d'hydrolyse et de condensation de l'uranium (gélification de la solution) décrite avec :



Mise en œuvre expérimentale

Synthèse des billes de gel

Diverses étapes conduisent à la formation des billes de gel.

Étape 1 : préparation de la solution concentrée d'uranium ;

Selon la concentration désirée en U, du nitrate d'uranyle est pesé puis dissous dans de l'eau. La solution est préparée dans une cellule à double enveloppe permettant ainsi, avec un bain thermostaté à 1°C de refroidir la solution à environ 3°C. Il est important de se trouver à une température inférieure à 5°C afin d'éviter une gélification précoce de la solution.

Étape 2 : ajout d'HMTA et d'urée.

Toujours selon les conditions souhaitées, l'HMTA et l'urée sont pesés puis introduits dans la solution concentrée d'uranium. Le mélange est alors transféré de la cellule de préparation au réservoir d'injection.

Étape 3 : dispersion de la solution mélange.

Une pompe péristaltique assure le transfert du mélange du réservoir d'injection jusqu'à l'injecteur. L'injecteur est un cône de pipette de 10 µL placé à l'extrémité du tuyau (diamètre 0,25 mm), il permet

d'obtenir des microgouttes injectées à un débit d'une goutte toutes les trois secondes. La longueur des tuyaux reliant le réservoir d'injection jusqu'à la sortie de la solution en tête de colonne a été optimisée pour éviter un réchauffement de la solution mélange qui entrainerait une gélification prématurée dans les tuyaux.

Étape 4 : chute des gouttelettes.

La distance entre l'extrémité de l'injecteur et l'huile est la plus faible possible pour éviter que la goutte n'éclate en tombant dans l'huile tout en étant suffisamment grande pour éviter un réchauffement du cône qui conduirait à son bouchage du fait d'une hydrolyse prématurée. Les gouttelettes tombent par gravité dans la colonne de gélification de longueur 40 cm contenant l'huile de silicone portée à 80°C. La durée de chute des gouttes dans la colonne est d'environ 1 minute. Une opacification des microsphères, caractéristique visuelle de l'hydrolyse, et un dégagement gazeux, dont l'intensité est représentative de la vitesse de la réaction, sont observés. Les microsphères tombent en bas de colonne dans un système de panier pivotant permettant d'éviter un empilement trop important des microsphères.

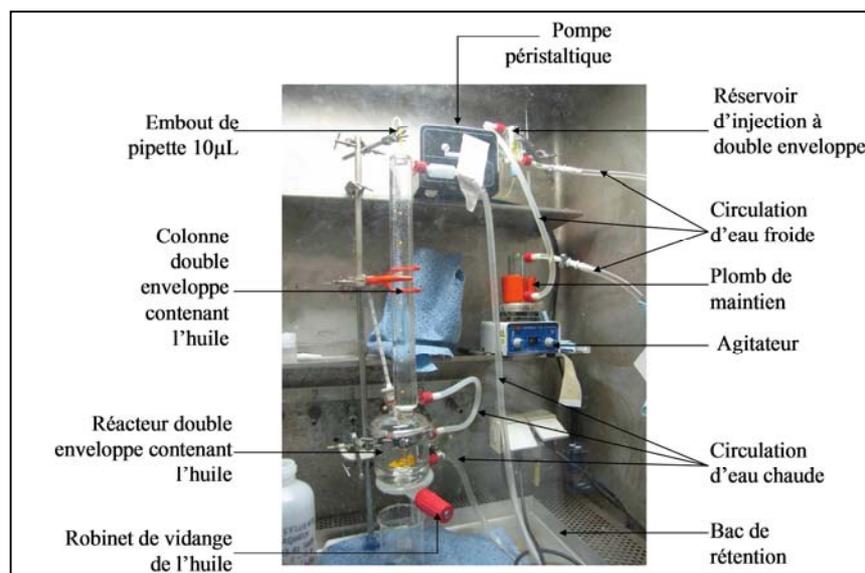
Étape 5 : durcissement des microsphères.

Un temps de mûrissement est défini en début d'expérimentation. Cette durée de mûrissement correspond au temps écoulé entre la fin de l'injection des gouttes dans la colonne de gélification et la séparation de l'ensemble des microsphères de l'huile de silicone. Le mûrissement permet de parfaire l'hydrolyse et d'augmenter la taille des grains. La porosité est augmentée afin que celle-ci soit suffisamment ouverte (interconnectée) pour permettre aux gaz de calcination de s'évacuer sans fissurer ou éclater les billes.

Étape 6 : récupération des microsphères.

Une vanne de vidange en bas du panier pivotant permet, en fin d'expérimentation, la séparation des microsphères et de l'huile de silicone. Les microsphères sont récupérées dans le panier puis transférées dans un cristalliseur.

Le montage nécessaire à la mise en œuvre de ces six étapes est montré sur la photographie suivante.



Photographie du montage de synthèse de billes de dioxyde d'uranium par un procédé de gélification interne

Étape 7 : lavages.

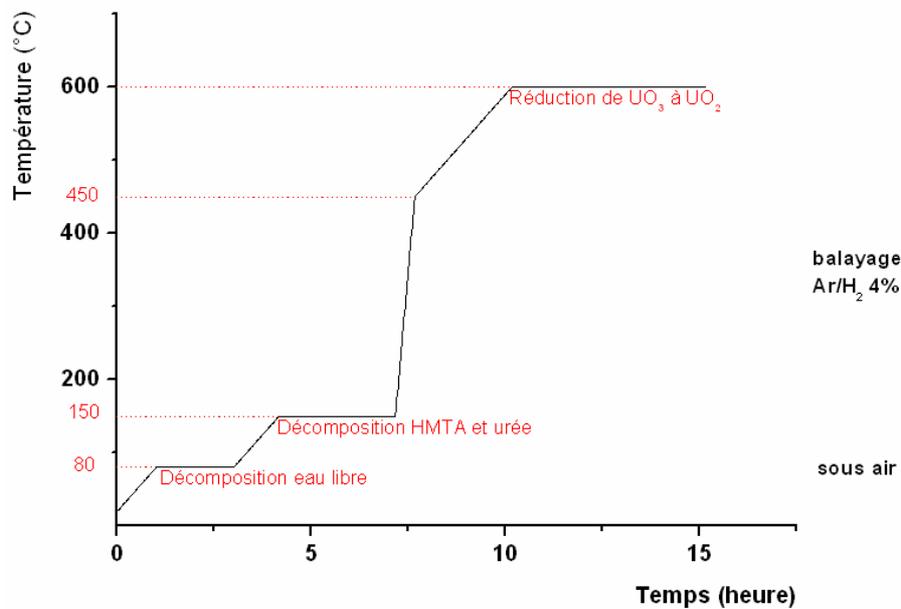
Les microsphères subissent un premier lavage au kérosène qui permet l'élimination du fluide caloporteur présent à la surface. Cette étape ne pose pas de problème particulier : les microsphères ne sont pas affectées en termes de fissures ou de déformations. Il est néanmoins nécessaire de procéder à une élimination complète de l'huile de silicone. A cet effet, trois bains successifs sont appliqués.

La seconde étape de lavage correspond à l'élimination des produits de réactions et des réactifs non consommés pendant la gélification. Une solution d'ammoniaque a été choisie pour ne pas fermer les porosités des microsphères et permettre la diffusion des espèces à travers les pores. Trois bains successifs de 20 minutes ont été retenus pour éliminer au maximum l'urée et l'HMTA et leurs produits de décompositions.

Traitements thermiques

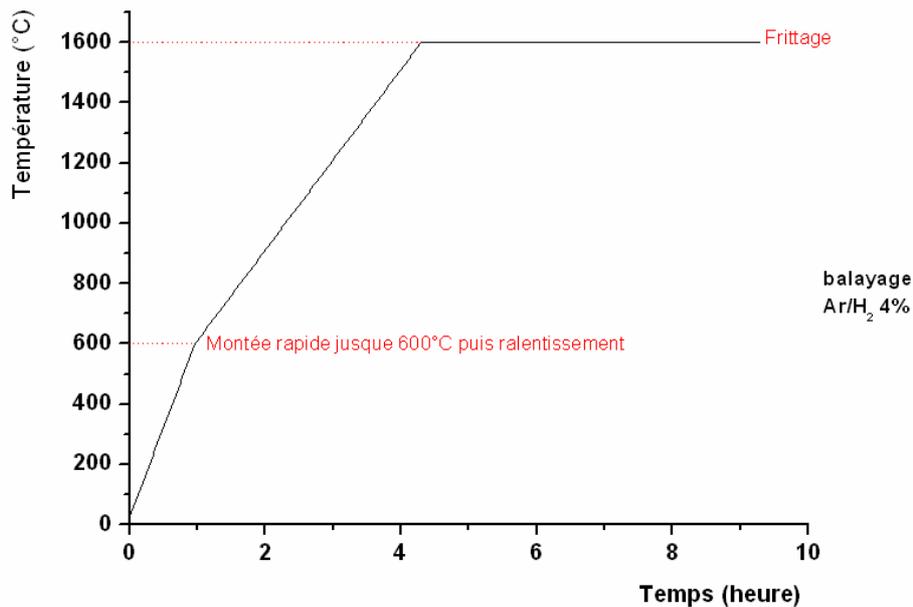
Une fois les billes de gel obtenues, elles sont séchées sous air à température ambiante puis subissent, sous atmosphère réductrice Ar/H₂ à 4% une calcination (passage UO₃ à UO₂), et un frittage (pour densification et solidification du matériau). Ces deux opérations doivent être effectuées dans des conditions douces pour éviter un retrait volumique trop rapide des microsphères, qui conduirait à l'apparition de fissures. La littérature précise que suite à ces traitements thermiques, le diamètre d'une bille diminue d'environ 50% par rapport à son diamètre initial (Hunt, Collins, 2004).

La calcination se déroule selon la courbe suivante :



Courbe de calcination des billes

Le frittage se déroule suivant la courbe :



Courbe de frittage des billes

Résultats

Faute de temps et de disponibilité des appareillages, nous n'avons pas cherché à mener des analyses plus poussées de la composition des solides synthétisés. Ce paragraphe détaille l'influence des conditions opératoires sur la synthèse de billes de dioxyde d'uranium. Des photographies des billes dans leur état initial seront en revanche exposées, donnant des informations sur leur état de surface.

Synthèse des billes de gel

L'objectif est d'obtenir des billes de dioxyde d'uranium de bonne tenue mécanique, sans trop de fissures, le plus sphérique possible. Divers paramètres influent sur la morphologie et la composition des billes :

- la concentration en uranium (influe sur la taille des billes) ;
- la température de l'huile silicone (impose la température de réaction) ;
- la viscosité de l'huile silicone (impose un temps de séjour dans le réacteur) ;
- la durée de murissement en fin de réaction (correspond au temps laissé pour compléter l'hydrolyse).

D'après des études menées au CEA les meilleures conditions expérimentales sont celles répertoriées ci-après :

$$1,2 M \leq [U] \leq 1,7 M \quad \text{Equation V- 4}$$

$$\frac{[urée]}{[U]} = \frac{[HMTA]}{[U]} = 1,7 \quad \text{Equation V- 5}$$

- Température de l'huile de silicone : 80°C.
- Viscosité de l'huile de silicone : 500 cps.
- Durée de mûrissement : 3 heures.
- Lavages des microsphères avec de l'ammoniaque 3 M.

En pratique, il a été difficile d'atteindre ces fortes concentrations, notamment en uranium (400 g/L). De ce fait le domaine de concentrations en uranium n'a pas excédé 1,5 M. En revanche les rapports $[Urée] / [U]$ et $[HMTA] / [U]$ ont quant à eux été maintenus à 1,7.

Par la suite, ces conditions opératoires vont varier pour tester ce qui a été fait dans la littérature et ce dans le but de trouver les conditions idéales pour obtenir des microsphères de bonne tenue mécanique et de diamètre millimétrique.

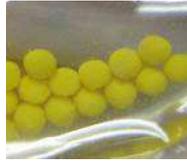
Les conditions expérimentales des essais réalisés sont répertoriées ci-dessous

Conditions expérimentales de synthèse de billes d'UO₂

Essais	[U(VI)] mol/L	Urée/U	HMTA/U	T (°C)	Viscosité de l'huile (cps)	Temps de mûrissement	[NH ₃] mol/L
1	1,06	1,74	1,69	81	500	3H00	3
2	1,37	1,62	1,61	84	500	3H00	1
3	1,53	1,72	1,72	84	1000	3H00	1
4	1,37	1,69	1,69	80	1000	1h00	0,5

	1,37	1,69	1,69	80	1000	20min	0,5
5	1,43	1,69	1,69	63	1000	3H00	0,5
	1,43	1,69	1,69	64	1000	20min	0,5

La figure suivante montre une photographie de billes de gel pendant une étape de rinçage :



Billes d' $UO_3,2H_2O$ pendant le rinçage à l'ammoniac

Traitements thermiques

Des billes de gel sont choisies après séchage, introduites dans des creusets puis mises à calciner dans un four en boîte à gants. La calcination débute sous air afin d'évacuer l'eau libre résiduelle, puis un balayage Ar/H_2 à 4% est mis en place au cours du palier à 150°C.

Après calcination, les billes ont une bonne tenue mais leur résistance mécanique est modérée : elles sont friables.

Le frittage jusqu'à 1600°C fait diminuer leur diamètre et les rend plus denses et moins friables.

Annexe 6 : Détermination de faibles concentrations d'uranium par spectrophotométrie, après complexation avec l'Arsenazo III en milieu nitrique – mode opératoire.

REACTIFS UTILISES

Nitrate d'uranyle, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à 99% RP NORMAPUR $M_w = 502,13 \text{ g/mol}$

HNO_3 à 68,6% $d = 1,409$ $M_w = 63 \text{ g/mol}$

Acide sulfamique

Arsenazo (III) (info sur flacon arsenazo(III) dissodium salt CAS 2337-00-2

$M_w = 820,33 \text{ g/mol}$ 3,6bis [(arsenazophényl)-azo] 4,5-dihydroxy-2,7naphtalène disulphonic acid

PRINCIPE DU DOSAGE

Formation d'un complexe entre l'Arsenazo et l'Uranium dont le coefficient d'absorbance est bien supérieur à celui de l'U (VI), permettant le dosage de celui-ci à des concentrations relativement faibles.

PREPARATION DES SOLUTIONS

Le milieu choisi pour les solutions étalons est HNO_3 à 3M élaboré à partir de l'acide nitrique concentré à 68,6% (15,3 mol/L).

Deux solutions mères d'Uranium sont préparées dans des fioles jaugées ; une à $[\text{U}] = 0,1 \text{ g/L}$ (pour avoir $A < 0,1$) et une autre à $[\text{U}] = 1 \text{ g/L}$ (pour atteindre $A = 1$).

Solution mère	Volume (mL)	Masse pesée nitrate d'U (g) balance bag n°9	[U] en g/L
SM1	50	0,0113	0,1071
SM2	50	0,1058	1,0030

Il faut de l'acide sulfamique à 1,5M : mise en solution de 2,9203 g d'acide sulfamique dans une fiole de 50mL en milieu aqueux.

La solution d'arsenazo (III) doit être concentrée à 2mg/mL, soit pour un volume de 20mL une masse de 0,0409 g est pesée.

La fiole de 20 mL est remplie au 2/3 d'eau auquel sont rajoutés 200 µL de soude à 1M. On dissout la masse d'arsenazo pesée et on complète avec de l'eau jusqu'au trait de jauge.

PREPARATION DES SOLUTIONS ETALONS

Les solutions étalons sont préparées dans des flacons de verre de capacité 10mL par volumage à la pipette Eppendorf.

La gamme 1 est faite à partir de SM1 et la gamme 2 à partir de SM2.

étalons	Volume SM (mL)	V HNO3 3M (mL)	V acide sulf (mL)	V (mL) arsenazo	V total (mL)
Blanc (ligne de base)	0	4,500	0,250	0,250	5
Gamme1 étalon 1	0,010	4,490	0,250	0,250	5
Gamme1 étalon 2	0,020	4,480	0,250	0,250	5
Gamme1 étalon 3	0,040	4,460	0,250	0,250	5
Gamme1 étalon 4	0,060	4,440	0,250	0,250	5
Gamme1 étalon 5	0,080	4,420	0,250	0,250	5
Gamme1 étalon 6	0,100	4,400	0,250	0,250	5
Blanc (ligne de base)	0	1,800	0,100	0,100	2
Gamme2 étalon 1	0,010	1,1790	0,100	0,100	2
Gamme2 étalon 2	0,026	1,774	0,100	0,100	2
Gamme2 étalon 3	0,046	1,754	0,100	0,100	2
Gamme2 étalon4	0,060	1,740	0,100	0,100	2

Remarques : Il est important de conserver un rapport $V_{total}/V_{réactif}$ (arsenazo et acide sulfamique) constant quel que soit le volume d'étalon préparé, soit un rapport de 20 pour chaque réactif.

Le rôle de l'acide sulfamique n'est pas avéré dans cette méthode. Il stabilise les solutions dans le cas d'une analyse où U et Pu sont mélangés. Dans ce cas précis il pourrait être supprimé (test à envisager).

Le complexe formé entre l'arsenazo et l'uranium n'est pas instantané, il faut attendre une dizaine de minutes que la cinétique opère.

Les solutions sont roses fuchsia, quand elles tendent vers le violet c'est qu'elles sont trop concentrées (saturation du signal sur le spectrophotomètre).

étalons	[U] en mg/L	[U] en mol/L
Blanc (ligne de base)	0	0
Gamme1 étalon 1	0,214	$9,00 \cdot 10^{-7}$
Gamme1 étalon 2	0,428	$1,80 \cdot 10^{-6}$
Gamme1 étalon 3	0,857	$3,60 \cdot 10^{-6}$
Gamme1 étalon 4	1,285	$5,40 \cdot 10^{-6}$
Gamme1 étalon 5	1,714	$7,20 \cdot 10^{-6}$
Gamme1 étalon 6	2,142	$9,00 \cdot 10^{-6}$
Blanc (ligne de base)	0	0
Gamme2 étalon 1	5,015	$2,11 \cdot 10^{-5}$
Gamme2 étalon 2	13,039	$5,48 \cdot 10^{-5}$
Gamme2 étalon 3	23,069	$9,69 \cdot 10^{-5}$
Gamme2 étalon 4	30,090	$1,26 \cdot 10^{-4}$

ENREGISTREMENT DES SPECTRES

Une méthode nommée arsenazo III est créée sur le spectrophotomètre UV (modèle Lambda 1050 Perkin Helmer).

Les étalons sont analysés après enregistrement de la ligne de base. Des cuves jetables en PPMA de parcours optique de 1cm sont utilisées. Les analyses sont faites dans la boîte à gants n°4.

Les pics sont marqués suivant la méthode des tangentes pour avoir la valeur corrigée et juste de l'absorbance.

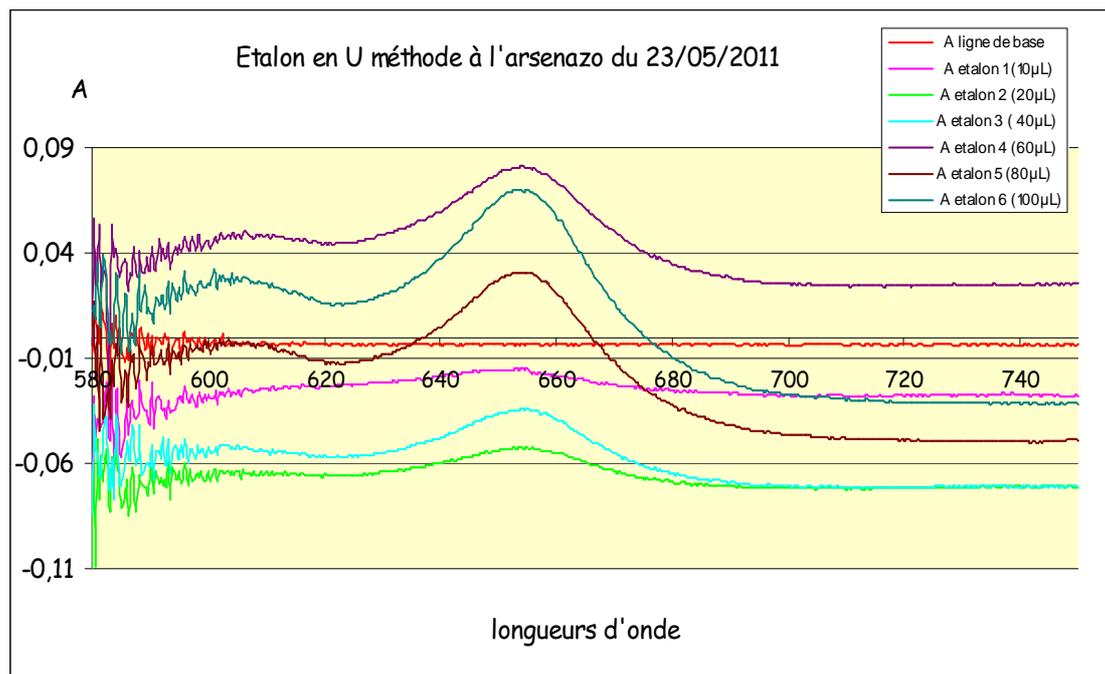
$$A_{\text{corrigée}} = A_{\text{sommet}} - [(A_2 - A_1) / (\lambda_1 - \lambda_2) * (\lambda_1 - \lambda_{\text{sommet}}) + A_1]$$

Où A_{sommet} est l'absorbance relevée au sommet du pic et λ_{sommet} la longueur d'onde correspondante.

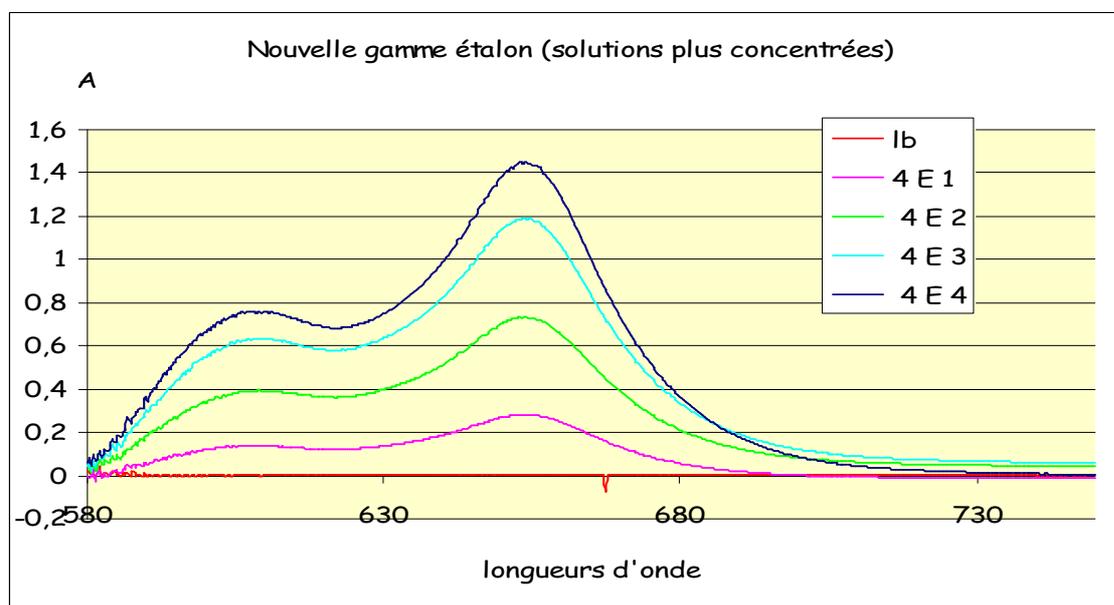
A_1 est l'absorbance à la base du pic lors de la montée (par rapport au sens de balayage) et λ_1 la longueur d'onde associée.

A_2 est l'absorbance à la descente du pic (retour à la ligne de base) et λ_2 la longueur d'onde associée.

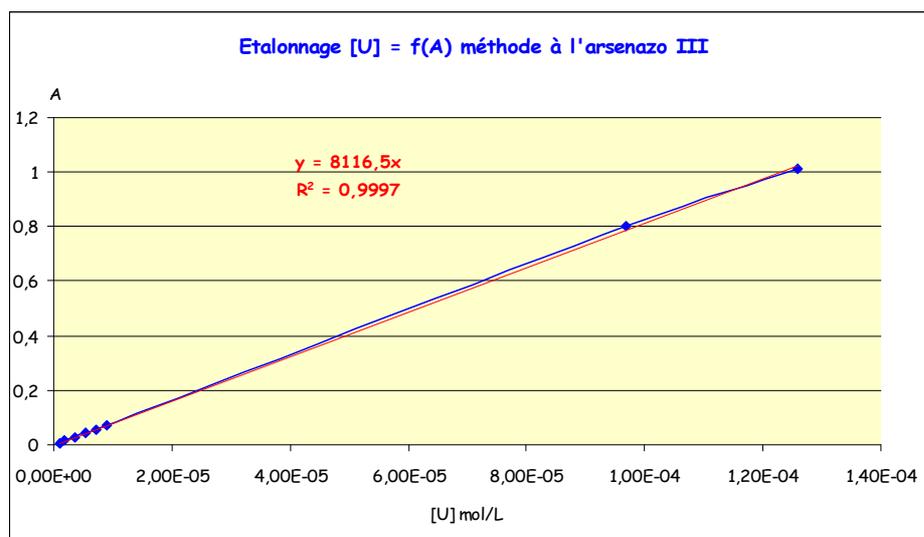
Spectres de la gamme 1



Spectres de la gamme 2



RESULTAT OBTENU



Le coefficient obtenu est donc de 8116,5 L/mol/cm. C'est la valeur de ϵ appliquée à toutes les analyses d'uranium par cette méthode.

ESTIMATION DE L'INCERTITUDE

Les solutions étalons ne sont plus considérées stables au bout d'une semaine, où on note un écart de 2,2% sur les mesures et qui passe à 4,7% au bout de 23 jours.

Hormis les incertitudes liées à la pesée de nitrate d'uranyle pour les solutions mères et celles associées à l'utilisation des pipettes eppendorf pour l'élaboration des solutions étalons (majorées à 3%) l'incertitude estimée pour la mesure des spectres est d'environ 2% sur le marquage (un même pic marqué à divers jours d'intervalle). Elle est plus importante pour des absorbances très faibles ($A_{\text{ue}} = 0,015$ et $A_{\text{corrigée}} = 0,008$) pouvant atteindre les 10%.

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :
Madame Caroline GENTRIC, Professeur, GEPEA, Saint-Nazaire
Monsieur Daniel MEYER, Chef de laboratoire, CEA Centre de Marcoule, Bagnols sur Cèze

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

Madame DELWAULLE Céline

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Etude de la dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique : une nouvelle
approche visant à la compréhension des mécanismes interfaciaux. "**

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Intitulé du doctorat : « **Génie des Procédés et des Produits** »

Fait à Vandoeuvre, le 03 novembre 2011

Le Président de l'I.N.P.L.,

F. LAURENT

Pour le Président par déléation
Le Directeur Général des Services
de l'INPL.

J.Y. RIVIERE



Etude de la dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique : une nouvelle approche visant à la compréhension des mécanismes interfaciaux

Mots-clés : dissolution, dioxyde d'uranium, suivi in-situ, interface, cinétique, fluorescence, milifluidique

Le retraitement du combustible nucléaire irradié passe par une étape de séparation de l'uranium, du plutonium et des produits de fission qui le constituent, notamment par une étape de dissolution en milieu nitrique. Dans une démarche d'amélioration continue et pour optimiser le procédé quel que soit le combustible, il est nécessaire de comprendre les phénomènes physico-chimiques, cinétique et hydrodynamiques mis en jeu lors de la dissolution, pour permettre une modélisation de ce procédé à des fins de prévision. L'état de l'art ne permet de donner que des indications limitées car il repose sur des études macroscopiques dans des réacteurs de plusieurs centaines de millilitres. Les conclusions qui peuvent en être tirées sont donc soumises à la superposition de phénomènes microscopiques liés à la complexité du milieu nitrique, à des solides à dissoudre dont la composition et plus généralement la nature sont mal définies. Il est donc nécessaire de passer par une autre démarche qui consiste à décomposer et analyser les différents processus mis en jeu. Un modèle mettant en œuvre un couplage entre hydrodynamique et cinétique de dissolution d'un solide en présence d'espèces autocatalytiques est alors proposé. Ce modèle a permis de mettre en évidence la nécessité de réaliser des observations des concentrations des espèces au niveau de l'interface réactionnelle. Un réacteur miniaturisé a alors été conçu, et des expériences ont été menées sur des billes de cuivre, simulant le combustible, et ont permis d'obtenir de premières observations de bulles de gaz formées en cours de dissolution. Une méthode originale de suivi du pH in-situ au niveau de l'interface a été mise au point : un marqueur fluorescent a permis de visualiser les acidités in-situ et une cartographie du pH a pu être dressée en cours de dissolution, de même qu'une visualisation directe des processus de transfert avec mesure des couches-limites de diffusion. Cette méthode a enfin pu être transposée en zone nucléarisée sur du dioxyde d'uranium et a conduit à la compréhension et la modélisation du procédé de dissolution en milieu nitrique.

Study of nitric dissolution of uranium dioxide : a new method to understand interfacial mechanism

Key words : dissolution, uranium dioxide, in-situ tracking, interface, kinetics, fluorescence, millifluidics

The reprocessing of irradiated nuclear fuel passes through a stage of separation of uranium, plutonium and fission products by dissolution in nitric acid. To be able to optimize the process regardless of the fuel used, it is necessary to understand physical and chemical phenomena, kinetics and hydrodynamic parameters involved in the process, to allow its modelling and to be able to forecast behaviours during the operation. The state of the art can only provide limited guidance because it is based on macroscopic studies in reactors of hundreds of millilitres. The conclusions that can be drawn are therefore subject to the overlay of microscopic phenomena related to the complexity of the nitric acid, and to the composition and nature of the solid to dissolve that are generally poorly defined. It is therefore necessary to use another approach which is to separate and analyze the various processes involved. A model implementing a coupling between hydrodynamics and kinetics involved in the dissolution of a solid in the presence of autocatalytic species is then proposed. This model was used to highlight the need for observations of the concentrations of the species at the level of the reactive interface. A miniaturized reactor was designed, and experiments were conducted on copper beads, simulating the fuel, and provided initial observations of gas bubbles formed during dissolution. A novel method for monitoring pH in-situ at the level of the interface has been developed: a fluorescent marker enabled to visualize in-situ acidity and pH mapping during dissolution, and a direct visualization of the transfer process with diffusion layers. This method could be transposed in the nuclear area on uranium dioxide and has led to the understanding and modelling of the process of dissolution in nitric environment.