



**HAL**  
open science

# Étude et modélisation des phénomènes de transport de matière couplés à la morphologie de la poudre lors de la pyrohydrolyse réduite du difluorure d'uranyle

Stéphane Hébrard

► **To cite this version:**

Stéphane Hébrard. Étude et modélisation des phénomènes de transport de matière couplés à la morphologie de la poudre lors de la pyrohydrolyse réduite du difluorure d'uranyle. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2004. Français. NNT : 2004INPL005N . tel-01777161

**HAL Id: tel-01777161**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01777161v1>**

Submitted on 24 Apr 2018

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

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



## 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](mailto: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.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

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

# Étude et modélisation des phénomènes de transport de matière couplés à la morphologie de la poudre lors de la pyrohydrolyse réductrice du difluorure d'uranyle

## THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 4 février 2004

pour l'obtention du grade de

**Docteur de l'Institut National Polytechnique de Lorraine**

(Sciences et Ingénierie des Matériaux)

par

**Stéphane HÉBRARD**

Ingénieur E.N.S.I.G.C.

### Composition du jury

*Rapporteurs :* M. Gilles FLAMANT  
M. Frédéric GRUY

*Examineurs :* Mme. Carine ABLITZER-THOUROUDE  
M. Denis ABLITZER  
M. Régis CASTELLI  
M. Fabrice PATISSON

*Invité :* M. André FEUGIER

Mis en page avec la classe thloria.

## Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Science et Génie des Matériaux et de Métallurgie (LSG2M) de l'École Nationale Supérieure des Mines de Nancy en étroite collaboration avec le Laboratoire Combustible Uranium (LCU) du CEA Cadarache. Cette thèse a été initiée par la COGEMA, dans le cadre d'un programme d'intérêt commun de recherches CEA-COGEMA.

Je tiens à remercier Monsieur Denis Ablitzer, professeur à l'École Nationale Supérieure des Mines de Nancy de m'avoir accueilli dans l'équipe Procédés d'Élaboration du LSG2M et d'avoir encadré ce travail en qualité de directeur de thèse. Je remercie également Monsieur Fabrice Pattison, chargé de recherche au LSG2M, de m'avoir fait bénéficier de sa rigueur de raisonnement et de la pertinence de ses remarques.

J'adresse tous mes remerciements à Monsieur Christophe Perrais, chef du LCU, pour avoir encadré initialement ce travail et avoir représenté Madame Carine Ablitzer-Thouroude à mon jury de thèse. Que Madame Carine Ablitzer-Thouroude, ingénieur au CEA Cadarache, accepte toute ma reconnaissance pour son soutien sans faille en qualité de responsable du LCU de mon travail, pour sa disponibilité et pour ses nombreux et judicieux conseils scientifiques.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur Gilles Flamant, Directeur de Recherche au CNRS (IMP, Odeillo), pour avoir accepté d'être président de mon jury de thèse et pour m'avoir fait l'honneur d'être rapporteur de ce travail. Que Monsieur Frédéric Gruy, Maître de Recherche à l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, reçoive également mes sincères remerciements pour avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteur.

Que Monsieur André Feugier trouve ici l'expression de toute ma reconnaissance pour la compétence, l'enthousiasme et la pédagogie dont il a fait preuve lors de mon apprentissage du procédé industriel à FBFC, et pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Je tiens également à remercier le personnel technique du LCU de Cadarache, sans lequel une grande partie de l'étude expérimentale n'aurait pu être réalisée. Je salue ici leurs grandes compétences dans la manipulation des poudres d'oxyde d'uranium et dans la mesure des caractéristiques des milieux granulaires. Je remercie également Monsieur François Nicolas de COGEMA Pierrelatte d'avoir permis la réalisation des essais en maquette froide et en four statique.

Enfin, je tiens à saluer les thésards, post-docs et permanents (qui se reconnaîtront, j'en suis sûr ...) que j'ai eu plaisir à côtoyer au cours de ces quelques années passées à Nancy.



# Table des matières

## Introduction générale

<b>De la morphologie d'une poudre à la dynamique de son transport</b>	<b>1</b>
1 Principe du procédé de conversion voie sèche . . . . .	1
2 Objectifs . . . . .	2
2.1 Contexte et objectifs de l'étude . . . . .	2
2.1.1 Attentes des industriels . . . . .	3
2.1.2 Caractéristiques techniques des fours . . . . .	5
2.2 Objectif de l'étude . . . . .	7
3 Caractéristiques granulométriques et morphologiques . . . . .	8
3.1 Généralités . . . . .	8
3.1.1 Terminologie employée . . . . .	8
3.1.2 Échelles d'observation . . . . .	9
3.2 Description générale des éléments constitutifs . . . . .	9
3.2.1 Description d'une particule primaire . . . . .	9
3.2.2 Description d'un assemblage de particules primaires . . . . .	12
3.2.3 Paramètres granulométriques . . . . .	18
3.3 Caractéristiques morphologiques et physico-chimiques des poudres étudiées . . . . .	19
3.3.1 Caractéristiques de la poudre d' $\text{UO}_2\text{F}_2$ . . . . .	19
3.3.2 Caractéristiques de la poudre d' $\text{UO}_2$ . . . . .	21
3.4 Synthèse sur les caractéristiques morphologiques et granulométriques	22
4 Démarche adoptée . . . . .	23
<b>Partie I Étude dynamique</b>	<b>27</b>

<b>Chapitre 1</b>
-------------------

<b>Présentation générale de la dynamique des fours tournants</b>
--

<b>29</b>
-----------

1.1	Introduction . . . . .	29
1.2	Cas des fours tournants sans releveurs . . . . .	30
1.2.1	Régimes de fonctionnement . . . . .	30
1.2.2	Historique . . . . .	32
1.3	Cas des fours tournants munis de releveurs . . . . .	34
1.3.1	Transport des particules dans un four tournant muni de releveurs . . . . .	34
1.3.2	Historique . . . . .	35
1.3.3	Définition de la nomenclature utilisée . . . . .	36
1.3.3.1	Généralités . . . . .	36
1.3.3.2	Définition de l'angle d'avalanche . . . . .	36
1.3.3.3	Degré de chargement et angle initial de déchargement . . . . .	37
1.3.4	Vitesse de déchargement . . . . .	40
1.3.5	Vitesse de roulement . . . . .	40
1.4	Conclusion . . . . .	41

**Chapitre 2**

**Présentation du modèle dynamique**

**43**

2.1	Introduction . . . . .	43
2.2	Mise en équation pour un taux de chargement donné . . . . .	43
2.2.1	Débits massiques solides . . . . .	43
2.2.1.1	Débit massique solide de la phase dispersée . . . . .	43
2.2.1.2	Débit massique solide de la phase dense . . . . .	48
2.2.2	Rétentions massiques solides . . . . .	55
2.2.2.1	Rétention solide de la phase dispersée . . . . .	55
2.2.2.2	Rétention solide de la phase dense . . . . .	56
2.2.3	Amélioration du modèle dynamique . . . . .	59
2.3	Évolution des variables dynamiques le long du four tournant . . . . .	60
2.3.1	Différentiation des équations . . . . .	60
2.3.2	Intégration des équations . . . . .	64
2.3.2.1	Données nécessaires . . . . .	64
2.3.2.2	Méthode numérique . . . . .	65
2.3.3	Calcul du profil de chargement et du temps de séjour . . . . .	66
2.3.3.1	Profil de chargement des fours tournants dépourvus d'équipements internes . . . . .	66
2.3.3.2	Profil de chargement des fours tournants munis de releveurs . . . . .	67
2.3.3.3	Temps de séjour moyen . . . . .	67
2.4	Conclusion . . . . .	67



---

**Chapitre 3****Détermination des paramètres du modèle dynamique****69**

3.1	Introduction . . . . .	69
3.2	Présentation des essais expérimentaux . . . . .	70
3.2.1	Description du dispositif expérimental . . . . .	70
3.2.2	Présentation du plan d'essais . . . . .	71
3.3	Paramètres dynamiques classiques . . . . .	72
3.3.1	Détermination des régimes d'écoulement . . . . .	72
3.3.2	Détermination des angles de repos statiques . . . . .	75
3.3.3	Détermination des angles de repos dynamiques . . . . .	75
3.3.4	Détermination des angles d'avalanche . . . . .	77
3.4	Paramètres dynamiques spécifiques . . . . .	78
3.4.1	Longueur de talus . . . . .	78
3.4.1.1	Détermination expérimentale . . . . .	78
3.4.1.2	Détermination géométrique . . . . .	79
3.4.2	Caractéristiques du rideau de poudre . . . . .	80
3.5	Conclusion . . . . .	82

**Chapitre 4****Confrontation à l'expérience et discussion****85**

4.1	Introduction . . . . .	85
4.2	Confrontation à l'expérience . . . . .	86
4.2.1	Comparaison des angles de premier déchargement . . . . .	86
4.2.2	Temps de séjour . . . . .	89
4.2.2.1	Temps de séjour du four FBFC . . . . .	89
4.2.2.2	Temps de séjour du four LCU . . . . .	90
4.3	Discussion . . . . .	91
4.3.1	Profil de chargement . . . . .	91
4.3.1.1	Conditions limites . . . . .	91
4.3.1.2	Exemples de profils de chargement . . . . .	93
4.3.2	Résultats et sensibilité du modèle aux paramètres pour un fonctionnement nominal . . . . .	95
4.3.2.1	Sensibilité à la condition limite . . . . .	95
4.3.2.2	Sensibilité à l'angle de repos cinétique . . . . .	97
4.3.2.3	Sensibilité aux profils de composition chimique . . . . .	99
4.3.2.4	Répartition moyenne de la poudre . . . . .	100
4.4	Conclusion . . . . .	100

<b>Conclusion sur l'étude dynamique</b>	<b>103</b>
---	------------

**Partie II Étude morphologique** **105**

<b>Chapitre 1</b>
<b>Mécanismes d'évolution morphologique et équations associées</b>

1.1	Introduction . . . . .	108
1.2	Introduction aux bilans de populations . . . . .	108
1.2.1	Vecteur d'état d'une particule . . . . .	108
1.2.2	Densité de fonction numérale . . . . .	109
1.2.3	Vitesse d'évolution du vecteur d'état d'une particule . . . . .	109
1.2.4	Équation de transport de Reynolds . . . . .	110
1.2.5	Dérivation de l'équation de bilan de population . . . . .	110
1.2.6	Modèles de résolution des bilans de population . . . . .	112
1.3	Description de l'agglomération . . . . .	112
1.3.1	Définition générale . . . . .	112
1.3.2	Formulation mathématique de l'agglomération [Ramkrishna 1985] . . . . .	114
1.4	Description de la fragmentation . . . . .	115
1.4.1	Définition générale . . . . .	115
1.4.2	Formulation mathématique de la fragmentation . . . . .	115
1.5	Description du frittage . . . . .	117
1.5.1	Définition générale . . . . .	117
1.5.2	Formulation mathématique du frittage . . . . .	119
1.5.2.1	Cas de deux sphères . . . . .	119
1.5.2.2	Cas d'un agglomérat . . . . .	121
1.6	Description de l'évolution morphologique par réaction chimique . . . . .	123
1.6.1	Cinétique des réactions chimiques mises en jeu [Ablitzer 2003] . . . . .	123
1.6.1.1	Schémas réactionnels de [Favre 1977] . . . . .	123
1.6.1.2	Schémas réactionnels de [Lepeyre 2002] . . . . .	124
1.6.1.3	Quelques résultats cinétiques . . . . .	124
1.6.2	Formulation mathématique de l'évolution morphologique par réaction chimique . . . . .	125
1.6.2.1	Pyrohydrolyse d' $\text{UO}_2\text{F}_2$ en $\text{U}_3\text{O}_8$ . . . . .	125
1.6.2.2	Réduction d' $\text{U}_3\text{O}_8$ en $\text{UO}_2$ . . . . .	126
1.6.2.3	Bilan de population . . . . .	127
1.7	Conclusion . . . . .	127

---

## Chapitre 2

### Modélisation de l'évolution morphologique des particules

2.1	Introduction . . . . .	129
2.2	Formulation des équations du modèle à sections . . . . .	131
2.2.1	Historique . . . . .	131
2.2.2	Représentation des évènements d'évolution morphologique . . . . .	132
2.2.2.1	Principe de conservation de deux propriétés . . . . .	132
2.2.2.2	Représentation mathématique de l'agglomération . . . . .	133
2.2.2.3	Représentation mathématique de la fragmentation . . . . .	135
2.2.2.4	Représentation mathématique du pré-frittage . . . . .	136
2.2.2.5	Représentation mathématique de l'évolution morphologique par réaction chimique . . . . .	137
2.2.3	Récapitulation des équations discrétisées . . . . .	141
2.3	Couplage des bilans de populations et de la dynamique . . . . .	142
2.4	Validation numérique du modèle . . . . .	144
2.5	Conclusion . . . . .	145

## Chapitre 3

### Détermination des paramètres du modèle morphologique

3.1	Introduction . . . . .	147
3.2	Évolution de la morphologie par agglomération . . . . .	148
3.2.1	Agglomération dans la phase dispersée . . . . .	148
3.2.1.1	Agglomération par diffusion brownienne . . . . .	148
3.2.1.2	Agglomération par sédimentation différentielle . . . . .	151
3.2.1.3	Agglomération turbulente . . . . .	155
3.2.1.4	Influence de l'agglomération en phase dispersée . . . . .	157
3.2.2	Agglomération dans la phase dense . . . . .	160
3.2.2.1	Agglomération par cisaillement . . . . .	160
3.3	Évolution de la morphologie par fragmentation . . . . .	165
3.3.1	Rappels bibliographiques . . . . .	165
3.3.2	Introduction dans le modèle morphologique . . . . .	168
3.4	Évolution de la morphologie par pré-frittage . . . . .	168
3.4.1	Rappels bibliographiques . . . . .	168
3.4.2	Détermination expérimentale du temps de frittage . . . . .	170
3.5	Évolution de la morphologie par réaction chimique . . . . .	173
3.5.1	Incorporation dans le modèle morphologique . . . . .	173
3.5.2	Essais en four statique avec réaction [Ablitzer 2003] . . . . .	174

3.6 Conclusion . . . . . 176

<p><b>Chapitre 4</b>  <b>Confrontation à l'expérience et discussion</b></p>
---

4.1 Introduction . . . . . 179

4.2 Confrontation à l'expérience - Cas des essais sans réaction . . . . . 180

4.2.1 Résultats expérimentaux . . . . . 180

4.2.2 Résultats numériques . . . . . 183

4.2.2.1 Résultats généraux . . . . . 184

4.2.2.2 Influence des paramètres morphologiques . . . . . 186

4.2.2.3 Essais sur  $UO_2$  . . . . . 187

4.2.2.4 Essais sur  $U_3O_8$  . . . . . 189

4.2.2.5 Essais sur  $UO_3$  . . . . . 192

4.3 Discussion - Cas des essais avec réaction . . . . . 193

4.3.1 Influence de la taille du germe d' $U_3O_8$  exnucléé . . . . . 193

4.3.2 Résultats pour un fonctionnement nominal . . . . . 198

4.4 Conclusion . . . . . 201

<p><b>Conclusion sur l'étude morphologique</b></p>
--

---

**Conclusion générale et perspectives** . . . . . **205**

---

**Nomenclature** . . . . . **211**

**Annexes** . . . . . **215**

**Annexe A Calculs dynamiques** . . . . . **215**

A.1 Calcul de la longueur de talus . . . . . 215

A.2 Calcul de la hauteur de chute . . . . . 218

**Annexe B Équations différentielles décrivant l'évolution morphologique** . . . . . **219**

B.1 Évolution suivant  $z$  du débit numéral total de particules du composé  $l$  . . . . . 219

B.2 Évolution suivant  $z$  du débit volumique  $\dot{V}_i^l$  du composé  $l$  . . . . . 220

B.3 Évolution suivant  $z$  du débit surfacique  $\dot{A}_i^l$  du composé  $l$  . . . . . 220

B.4 Évolution suivant  $z$  du pivot  $x_i^l$  du composé  $l$  . . . . . 220

B.5 Définitions des caractéristiques moyennes des distributions de particules . . . . . 220

---

<b>Annexe C Détermination des temps de frittage</b>	<b>223</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>225</b>



# Introduction générale

## De la morphologie d'une poudre à la dynamique de son transport

### 1 Principe du procédé de conversion voie sèche

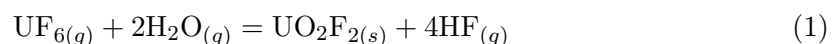
La conversion de l'hexafluorure d'uranium gazeux ( $\text{UF}_6$ ) en poudre de dioxyde d'uranium ( $\text{UO}_2$ ) est l'une des étapes de la fabrication du combustible nucléaire. En amont de cette étape est réalisé l'enrichissement d' $\text{UF}_6$ , tandis qu'en aval la poudre d' $\text{UO}_2$  est mise sous forme de pastilles. Celles-ci, utilisées comme combustibles dans les réacteurs à eau pressurisée (REP), sont placées dans des gaines en alliage de zirconium pour constituer des crayons. Ces crayons sont réunis à l'aide de grilles de section carrée pour former des assemblages destinés à être introduits au cœur des centrales nucléaires.

La production de poudre de dioxyde d'uranium à partir d'hexafluorure peut être réalisée par différents types de procédés. Les procédés par voie sèche sont souvent préférés aux procédés par voie humide qui nécessitent une mise en solution de l'uranium.

L'élaboration de poudre d' $\text{UO}_2$  par voie sèche a connu un développement important dans les années 1970 et c'est actuellement par ce procédé qu'est fabriqué l'ensemble du combustible  $\text{UO}_2$  destiné au parc nucléaire français. Les principaux avantages de ce mode de préparation de la poudre sont sa simplicité de mise en œuvre dans un seul équipement, le risque de criticité limité et l'absence de production d'effluents liquides. Son principal inconvénient, sur lequel nous reviendrons, est que la poudre d' $\text{UO}_2$  obtenue est plus difficile à mettre en forme que celle issue du procédé par voie humide.

Le procédé par voie sèche utilisé en France fait intervenir deux étapes :

- l'hydrolyse de l' $\text{UF}_6$  gazeux par la vapeur d'eau dans un réacteur vertical pour former la poudre d'oxyfluorure d'uranium (ou difluorure d'uranyle)  $\text{UO}_2\text{F}_2$



- la pyrohydrolyse réductrice de la poudre d' $\text{UO}_2\text{F}_2$  en poudre d' $\text{UO}_2$  dans un four tournant :



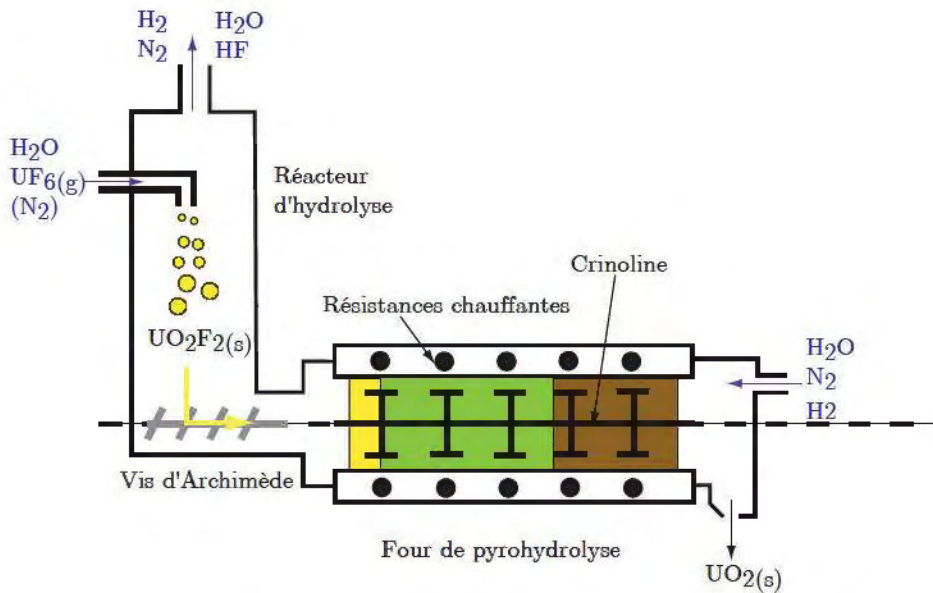


FIG. 1 – Schéma de principe du procédé de conversion par voie sèche

Ces deux opérations sont réalisées successivement dans un unique four de conversion (Fig. 1). L' $\text{UF}_6$  gazeux est introduit dans le réacteur vertical d'hydrolyse en même temps que la vapeur d'eau au moyen de jets coaxiaux turbulents. L' $\text{UO}_2\text{F}_2$  formé est ensuite transporté à l'aide d'une vis d'ARCHIMÈDE jusqu'au four tournant de pyrohydrolyse où il réagit progressivement avec le mélange gazeux circulant à contre-courant. Les gaz sortent du four par la partie supérieure de la chambre d'hydrolyse en traversant des bougies de filtration qui retiennent la poudre à l'intérieur du réacteur. En France, ce procédé est mis en œuvre par la société Franco-Belge de Fabrication du Combustible (FBFC) sur le site de Romans (Drôme). Signalons également que COGEMA emploie le même type de four (usine W de Pierrelatte) pour défluorer l'hexafluorure d'uranium appauvri et produire de l'octoxyde de triuranium ( $\text{U}_3\text{O}_8$ ) destiné à l'entreposage.

## 2 Objectifs

### 2.1 Contexte et objectifs de l'étude

Le contexte général de cette étude est celui de l'amélioration de la qualité de l' $\text{UO}_2$  produit par voie sèche. Cette qualité peut être définie par un ensemble de propriétés : pureté, coulabilité, compressibilité, compactibilité et frittabilité. La pureté du composé  $\text{UO}_2$  doit être la plus élevée possible en ce qui concerne le fluor résiduel, en revanche la présence d'une légère surstœchiométrie en oxygène de  $\text{UO}_{2,1}$  à  $\text{UO}_{2,4}$  peut être favorable à la mise en forme ultérieure. Une bonne coulabilité de la poudre est nécessaire pour toutes les opérations de mise en forme. La coulabilité, représentative de la facilité d'écoulement de la poudre, est fonction de paramètres morphologiques tels que les diamètres des particules et leurs formes. La compressibilité caractérise l'aptitude d'une poudre à voir sa densité croître sous l'effet de la pression et dépend de la



taille des particules primaires, de leur solidité et de la cohésion des agglomérats. La compactibilité se définit quant à elle comme l'aptitude de la poudre à produire des comprimés suffisamment solides en vue de leur manutention ultérieure. Enfin la frittabilité, ou aptitude au frittage, est évidemment recherchée en vue de la qualité ultérieure de la pastille frittée et dépend de la stabilité thermique, de la microstructure ainsi que de la porosité de la poudre. Nous verrons plus loin comment une bonne coulabilité et une bonne frittabilité peuvent être traduites en termes de caractéristiques morphologiques.

### 2.1.1 Attentes des industriels

Parmi les attentes des industriels concernant une amélioration de la qualité de la poudre issue du procédé voie sèche, deux tendances peuvent être dégagées. Une première concerne le combustible  $\text{UO}_2$  de base et une seconde le combustible MOX.

**2.1.1.1 Combustible  $\text{UO}_2$**  La poudre d' $\text{UO}_2$  obtenue par voie sèche présente une grande pureté et une excellente aptitude au frittage, mais elle est caractérisée par une mauvaise coulabilité, une faible densité et la tenue mécanique des comprimés crus obtenus est assez médiocre. C'est pourquoi l'utilisation de la poudre d' $\text{UO}_2$  « voie sèche » pour la fabrication de combustible nucléaire nécessite au préalable des opérations d'homogénéisation de l' $\text{UO}_2$ , d'addition d' $\text{U}_3\text{O}_8$  (augmente la solidité des comprimés crus), d'agglomération du mélange à faible pression, puis de broyage et de tamisage des agglomérats. Ces opérations sont actuellement intégrées dans le procédé de fabrication du combustible  $\text{UO}_2$  de FBFC.

Il serait bien sûr plus intéressant d'obtenir directement en sortie du four de pyrohydrolyse un produit formé de granulés de taille adéquate, c'est-à-dire d'agglomérats solides de forme relativement sphérique afin d'éviter les étapes de granulation mécanique.

**2.1.1.2 Combustible MOX** Le combustible MOX fabriqué par COGEMA est un combustible utilisé dans les réacteurs nucléaires et dont la différence avec le combustible  $\text{UO}_2$  réside dans le fait qu'il contient une faible proportion de plutonium mélangé avec l'uranium (MOX signifie Mélange d'Oxydes d'uranium et de plutonium). La proportion de plutonium varie selon le type de combustible : elle est généralement comprise entre 3 et 10 %. Le plutonium est un sous-produit de l'irradiation de l'uranium dans le réacteur nucléaire. Après trois ou quatre années en réacteur, le combustible  $\text{UO}_2$  utilisé contient environ 1 % de plutonium. Ce plutonium est récupéré et séparé des autres éléments présents dans le combustible utilisé (uranium et déchets ultimes) durant l'opération de traitement et peut donc être réutilisé.

Le procédé MIMAS a été créé pour fabriquer du combustible MOX à haute performance en réacteur. La première étape du procédé MIMAS consiste à broyer la poudre d'oxyde de plutonium avec de la poudre d'oxyde d'uranium afin de former un mélange primaire contenant de 20 à 30 % de plutonium. Ce mélange est ensuite dilué mécaniquement dans de la poudre d'oxyde d'uranium et homogénéisé pour obtenir la teneur finale et spécifiée en plutonium (mélange secondaire). La poudre ainsi obtenue grâce au procédé MIMAS est ensuite pressée et frittée pour former des

pastilles de combustibles. Actuellement, seules les poudres d'UO<sub>2</sub> produites par voie humide sont utilisées dans la fabrication du combustible MOX du fait de leur meilleure coulabilité et de leur forte densité.

En effet, la poudre obtenue par procédé voie sèche n'est pas d'une qualité adaptée pour être utilisée dans la fabrication du combustible MOX, la dilution homogène du mélange mère UO<sub>2</sub>/PuO<sub>2</sub> dans l'UO<sub>2</sub> nécessitant l'utilisation de granulés fins qui ne peuvent être obtenus par granulation mécanique.

Des caractéristiques adaptées de la poudre d'UO<sub>2</sub> voie sèche sont donc recherchées dans la perspective de son utilisation dans la fabrication du combustible MOX.

**2.1.1.3 Programme d'études au CEA** La problématique de la qualité de l'UO<sub>2</sub> voie sèche a été abordée par le CEA dans le cadre d'un Programme d'Intérêts Communs en partenariat avec COGEMA. Les objectifs du programme en terme de qualité de poudre sont définis dans une note de référence [Maury et al. 1995]. Il s'agit d'obtenir en sortie de four de conversion une poudre coulable, dense et donnant après pressage des comprimés crus solides. En terme de morphologie de poudre, cela implique une poudre composée d'agglomérats solides de forme relativement sphérique et dont la distribution granulométrique est peu dispersée autour d'une valeur moyenne environ égale à 40  $\mu\text{m}$ . Ces objectifs représentent une mise à niveau pour le procédé voie sèche, ils ont été complétés par des objectifs d'amélioration [Perrais 2000] :

- concernant la taille des granulés : on souhaite pouvoir ajuster leur dimension sur une plage d'environ 2 à 100  $\mu\text{m}$  ;
- concernant la tenue mécanique des comprimés crus : on espère l'améliorer en obtenant directement un oxyde présentant une stœchiométrie comprise entre 2,1 et 2,4 afin d'éviter l'ajout d'U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>.

Une première phase du programme a été l'extension du Laboratoire UO<sub>2</sub> du CEA/Cadarache et la conception puis la mise en place de nouveaux équipements expérimentaux en vue d'étudier les étapes élémentaires du procédé. Il a été décidé de séparer le procédé en deux : d'une part le réacteur d'hydrolyse et d'autre part le four tournant de pyrohydrolyse. Cette approche permet d'étudier séparément les phénomènes mis en jeu dans chacune des parties du procédé. L'ensemble des moyens expérimentaux installés au Laboratoire UO<sub>2</sub> de Cadarache est constitué d'un réacteur d'hydrolyse d'UF<sub>6</sub>, d'un four de pyrohydrolyse d'UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, des équipements nécessaires au fonctionnement des installations (notamment un dispositif de mise en œuvre de l'UF<sub>6</sub> et une installation de traitement du fluorure d'hydrogène), et des outils de caractérisation des produits (Microscope Electronique à Balayage (MEB), mesure de surface spécifique par BET, dosage du fluor, granulomètre laser par voie humide). Parallèlement à la mise en place des dispositifs expérimentaux, des travaux de modélisation ont été menés. Ainsi, l'étude et la modélisation des jets d'hydrolyse a fait l'objet d'un travail de recherche [Ablitzer 1999, Ablitzer 2000a] visant à une meilleure compréhension des effets de divers paramètres sur la formation des particules d'UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>. Notre travail poursuit l'effort de modélisation du procédé en s'intéressant à la partie four tournant de pyrohydrolyse.

Les paragraphes suivants présentent rapidement les caractéristiques techniques du four industriel de FBFC et du four tournant pilote du CEA. Cette mise en parallèle permet de dégager les similitudes mais également les différences qui existent entre ces deux installations. De plus, dans le cadre de cette étude, nous appliquerons dans la mesure du possible notre modèle aux deux installations.

## 2.1.2 Caractéristiques techniques des fours

### 2.1.2.1 Four FBFC

Le four tournant industriel de FBFC a un diamètre interne de 348 mm, une longueur totale de 5,34 m dont une longueur chauffée de 4,13 m et est incliné de 2,5 % par rapport à l'horizontale. Ce tube est équipé de 14 anneaux, au centre desquels se trouve un fourreau permettant la mise en place d'une canne de thermocouples.



FIG. 2 – Chicane du four FBFC

Chaque anneau est équipé de 4 ailettes formant entre elles un angle de  $90^\circ$ , dont une moitié se trouve dans le plan perpendiculaire à l'axe du four et l'autre moitié est décalé de  $30^\circ$  par rapport à une section de four. Chaque anneau et ses quatre ailettes correspond à une chicane (Fig. 2), sur laquelle sont soudés quatre relevateurs longitudinaux de dimensions 35, 30 mm (respectivement pour la partie orthogonale et pour la partie parallèle à la paroi). Le débit nominal de ce type de four est de  $80 \text{ kg}_{UF_6} \text{ h}^{-1}$ . Le débit de vapeur injectée au niveau du réacteur d'hydrolyse est de  $12 \text{ kg h}^{-1}$ . En sortie du four tournant, les débits sont de  $18 \text{ kg h}^{-1}$  pour la vapeur injectée, et de  $12 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$  pour l'hydrogène. La quantité totale d'azote injecté, au niveau de l'injecteur, des points d'étanchéité et des bougies de filtration, est de  $5,25 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$ . La vitesse de rotation est de  $7 \text{ tr min}^{-1}$ .

### 2.1.2.2 Four pilote de Cadarache

La partie réacteur d'hydrolyse est remplacée par un dispositif d'alimentation en poudre d' $\text{UO}_2\text{F}_2$ . Les caractéristiques du four de pyrohydrolyse ont été choisies afin de conserver certaines grandeurs et certains principes des fours industriels (notamment le four FBFC). Plus précisément,

- il y a conservation du rapport entre la longueur ( $L$ ) et le diamètre ( $D$ ) du tube tournant tel que  $L/D \sim 12$  ainsi que du rapport de la longueur chauffée ( $L_c$ ) et de la longueur du tube tournant ( $L_c/L \sim 65 - 75 \%$ );
- la circulation du gaz est à contre-courant de celle de la poudre;
- le chauffage du tube peut se faire sur 6 zones régulées de façon indépendante;
- le tube est équipé d'un garnissage interne appelé crinoline et composé de chicanes et de barres de relevage.

Ainsi, le tube tournant a un diamètre interne de 160 mm pour une longueur de 1,85 m dont une longueur de 1,2 m est chauffée. Le centre du tube est équipé d'un dispositif de mesure de température permettant de déterminer la température dans l'axe du four (température du gaz) et en partie basse (température de la poudre). Le garnissage interne du four a été défini en reproduisant à une échelle réduite les garnissages industriels. Des modifications ont néanmoins dû y être apportées compte tenu du besoin de mesurer la température de la poudre circulant dans le four. La crinoline est un sous ensemble mobile en rotation avec le tube alors que la canne pyrométrique est fixe en rotation. Les relevés ne se présentent pas comme dans le four FBFC : les parties parallèles à la paroi sont symétriques par rapport à la partie orthogonale. De plus, on observe un jeu entre la paroi et les barres de relevage pouvant conduire au déchargement de la poudre à cet endroit. La figure 3 montre une section du four reconstituée pour des essais en maquette froide (*cf.* Partie I - Chapitre 3) et la figure 4, une vue d'ensemble du four.



FIG. 3 – *Vue d'une section du four reconstituée pour des essais en maquette froide (cf. Partie I - Chapitre 3)*

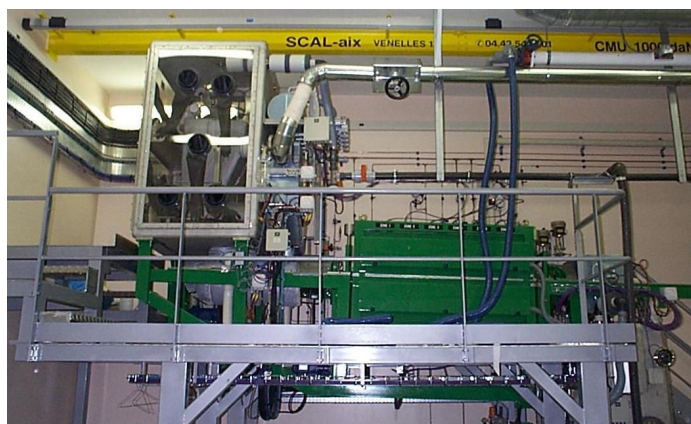


FIG. 4 – *Vue d'ensemble du four de conversion*

Le four tournant de Cadarache est un dispositif d'étude qui permet de faire varier plusieurs paramètres opératoires, notamment l'inclinaison du four (1 à 8 %), la vitesse de rotation du

tube (1 à 10 tr min<sup>-1</sup>) et le débit d'alimentation en poudre (0 à 15 l h<sup>-1</sup>). Le débit d'hydrogène peut être fixé entre 0 et 3,5 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> et le débit de vapeur d'eau entre 0 et 3 kg h<sup>-1</sup>. Les profils de température sont également modulables (température maximale de 850 °C dans le four).

## 2.2 Objectif de l'étude

L'idée de base est qu'une meilleure compréhension des mécanismes physico-chimiques intervenant dans le procédé peut permettre d'améliorer la qualité de la poudre produite par voie sèche. En se référant à la figure 5, on note que la qualité, traduite comme un ensemble de propriétés d'usage (coulabilité, frittabilité ...) est déterminée par les caractéristiques granulométriques et morphologiques de la poudre sortant du four de conversion.

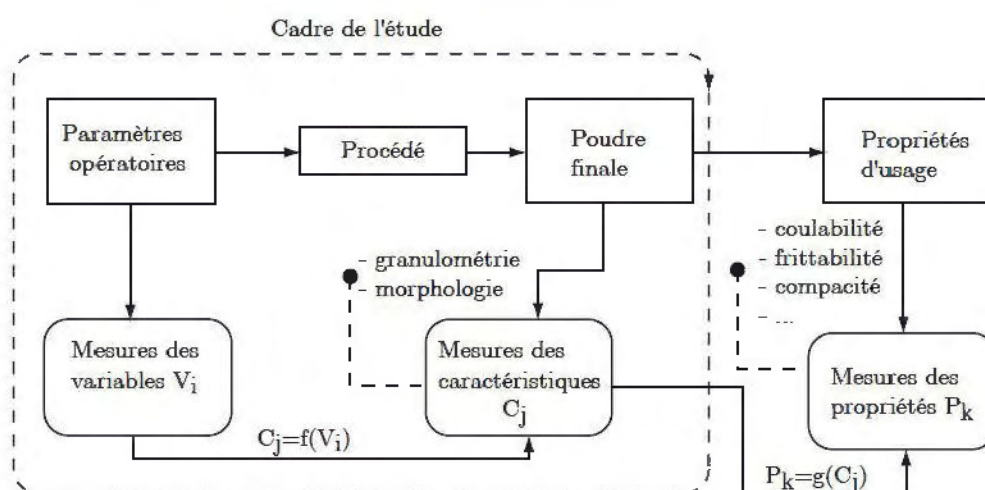


FIG. 5 – Relations procédé/caractéristiques/propriétés d'une poudre

Ces caractéristiques sont entièrement fixées par le procédé (réacteur et conditions opératoires) de synthèse de la poudre à partir des gaz  $UF_6$ ,  $H_2O$  et  $H_2$ . Les modèles et les expériences destinés à relier les propriétés d'usage  $P_k$  aux caractéristiques  $C_j$  sont supposés connus et ne rentrent pas dans le cadre de cette étude. Nous nous sommes limités à préciser les étapes élémentaires de la pyrohydrolyse et à établir des relations entre paramètres opératoires et propriétés finales de la poudre en vue d'obtenir, par action sur les paramètres opératoires, une poudre de caractéristiques données en sortie de four.

De façon plus restreinte, compte tenu des travaux déjà réalisés sur l'étape d'hydrolyse, on peut considérer que les caractéristiques de la poudre d' $UO_2F_2$  entrant dans le four de pyrohydrolyse sont connues, et l'objectif principal de ce travail de thèse est donc la *prédiction des caractéristiques granulométriques et morphologiques de la poudre d' $UO_2$  en fonction des conditions opératoires de la pyrohydrolyse*, soit la relation  $C_j = f(V_i)$  sur la figure 5.

Pour atteindre cet objectif, nous avons entrepris une modélisation mathématique de l'évolution

morphologique (et, préalable nécessaire, de la dynamique) de la poudre dans le four tournant, associée à des expériences spécifiques destinées à mieux connaître et à quantifier les phénomènes responsables de l'évolution morphologique, ainsi qu'à valider les modélisations.

Avant de détailler la démarche suivie, il est à ce stade nécessaire de préciser, théoriquement et concrètement, les caractéristiques morphologiques en question.

## 3 Caractéristiques granulométriques et morphologiques

### 3.1 Généralités

Une poudre peut être définie comme étant un milieu poreux non consolidé où le gaz est la phase continue et le solide la phase discontinue. Cette structure et la distribution des phases constitutives ont une influence directe sur les propriétés physiques, thermiques, mécaniques et chimiques [Bideau et Hansen 1993].

#### 3.1.1 Terminologie employée

Quelques définitions sont nécessaires pour éliminer toute ambiguïté de terminologie.

On utilisera le mot *particule* de manière très générale pour désigner tout morceau de matière, individualisé ou non. Ainsi, une particule peut être isolée ou bien faire partie d'une entité plus grande.

On appellera *particule élémentaire*, *particule primaire*, *grain* ou *cristallite* la « brique » constitutive de toutes les particules considérées, qu'elle soit *cristallisée* ou *non*.

On appellera *agrégat* ou *agglomérat dur* un assemblage de particules discrètes jointives par des surfaces liées entre elles par des forces iono-covalentes. La cohésion est d'ordre physico-chimique et difficile à rompre (Norme Française N.F. X-II.630 [Chermant 1992, Huber 2000]).

On appellera *agglomérat* ou *agglomérat mou* un assemblage plus labile de particules discrètes jointives par des surfaces liées entre elles par des forces physico-chimiques de surface (N.F. X-II.630). Ces forces sont conditionnées par les espèces superficielles : fonctions chimiques de surface ou molécules adsorbées. Elles dépendent donc directement de l'atmosphère (espèces adsorbées) et des traitements thermiques que la poudre subit [Bernache-Assolant 1993]. Un agglomérat stable dans des conditions physico-chimiques données, peut être redispersé par agitation thermique ou hydrodynamique, en modifiant l'intensité des forces de surfaces. Cette pseudo-reversibilité distingue les agglomérats des agrégats.

Tous ces termes n'entraînent a priori par définition aucune distinction de taille. Néanmoins, si la taille des briques est homogène et comme les forces physico-chimiques de surface se développent à plus grande échelle que les forces iono-covalentes, la taille des cristallites est généralement plus faible que la taille des agrégats, qui elle-même est plus faible que la taille des agglomérats.

### 3.1.2 Échelles d'observation

Différentes échelles d'observation peuvent être choisies pour caractériser la structure ou pour mesurer les propriétés du milieu, parmi lesquelles [Bideau et Hansen 1993] :

- une échelle microscopique, à laquelle seule la structure cristalline des grains est accessible, ce qui correspond à la taille des cristallites ( $0,1-1\mu\text{m}$ ) ;
- une échelle mésoscopique, à laquelle l'organisation locale des particules et leur distribution sont définies, ce qui correspond à la taille des agrégats et des agglomérats ( $1\mu\text{m}$  à plusieurs centaines de  $\mu\text{m}$ ) ;
- une échelle macroscopique, à laquelle la structure globale du milieu et son organisation peuvent être observées, ce qui correspond à la taille d'un lit de particules.

Cette liste n'est pas exhaustive, mais elle correspond bien aux particules étudiées ici.

## 3.2 Description générale des éléments constitutifs

Des informations à l'échelle des grains (échelle microscopique et mésoscopique) sont essentielles. Il faut donc être en mesure de caractériser à la fois les cristallites, les agrégats et les agglomérats.

### 3.2.1 Description d'une particule primaire

**3.2.1.1 Taille** La « taille » paraît être le paramètre le plus naturel pour décrire une particule. Or, si définir une taille caractéristique est simple pour une particule sphérique (la taille est définie par le rayon ou le diamètre), la même opération sur un objet plus complexe (tel qu'un parallélépipède par exemple) est, à la fois plus difficile et réductrice, puisque attribuer à l'objet une grandeur caractéristique unique entraîne nécessairement une perte d'information.

Il existe néanmoins de nombreuses possibilités de définir une taille caractéristique pour des objets non sphériques. Une démarche commune consiste à mesurer une propriété donnée (par exemple le volume, la force de traînée ou la mobilité électrique) pour une particule et à définir la taille comme le diamètre qu'aurait une particule sphérique ayant la même propriété. Le cas le plus simple est celui du volume. Si la densité du matériau est connue, alors la mesure du poids d'un grain permet d'accéder à son volume quelle que soit la forme du grain. On peut alors définir et calculer le diamètre de la sphère qui aurait le même volume *i.e.* le diamètre équivalent volumique.

**3.2.1.2 Forme** La forme d'une particule peut être dans un premier temps appréhendée intuitivement, par comparaison avec des formes de référence (*cf.* Tab. 1). Ainsi, comme nous le verrons au § 3.3, les cristallites d' $\text{UO}_2$  ont une forme sphérique, alors que celles d' $\text{UO}_2\text{F}_2$ , se présentent sous la forme de plaquettes [Perrais 2000].

L'utilisation de facteurs de forme permet une description plus précise. Elle permet de ne plus limiter la description d'une particule complexe à une unique taille caractéristique. La littérature fournit de nombreuses définitions de facteurs de forme [Harr 1977, Allen 1990].

Type de géométrie	Définition
Aciculaire	Forme en aiguille
Angulaire	Contours anguleux ou fortement polyédrale
Cristallin	Librement développé dans un milieu, de forme géométrique
Dendritique	Ayant une forme ramifiée
Fibreux	Filiforme régulier ou irrégulier
Floconneux	Plat
Granulaire	Ayant approximativement une forme irrégulière équidimensionnelle
Irrégulier	Perte de toute symétrie
Modulaire	Ayant une forme irrégulière et arrondie
Sphérique	Forme globulaire

TAB. 1 – Classification morphologique des particules d'après [Allen 1990]

**Facteurs de forme simples** Soit une particule que l'on caractérise par les trois dimensions perpendiculaires suivantes : longueur  $L$ , largeur  $B$  et épaisseur  $T$  (Fig. 6), ( $B$  et  $L$  sont définies comme la largeur et la longueur du rectangle de surface minimum tracé autour de la projection de la particule dans un plan).

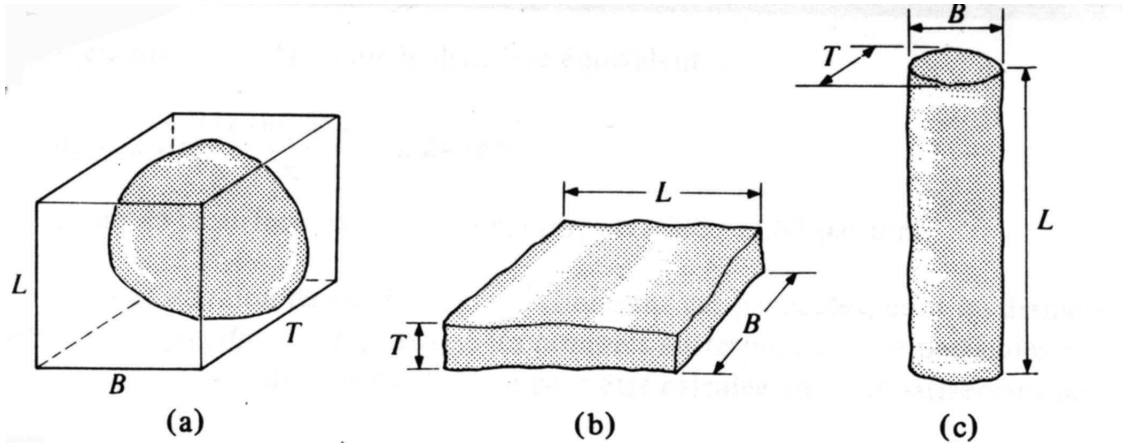


FIG. 6 – Forme simples [Harr 1977] : (a) sphéroïdale  $L \approx B \approx T$ ; (b) aplatie  $L \approx B > T$ ; (c) aiguille  $L > B \approx T$

Les définitions de  $B$  et  $L$  peuvent également être exprimées en fonction du diamètre de FÉRET. Le diamètre de FÉRET représente la distance entre deux droites tangentes au contour de l'image de l'objet dans la direction  $\alpha$  (Fig. 7). Il existe autant de diamètres de FÉRET que d'angles  $\alpha$ . Ainsi, la longueur  $L$  peut être définie comme étant le diamètre de FÉRET maximum du profil de la particule et  $B$  comme étant la dimension la plus large du profil à angle droit de la mesure de la longueur.



Ainsi, à partir de ces grandeurs, on peut en déduire que si :

- $L \cong B \cong T$ , la particule est dite sphéroïdale ;
- $L \cong B > T$ , la particule est dite plate ou aplatie ;
- $L > B \cong T$ , la particule est dite allongée ou en aiguille.

On peut alors définir les rapports suivants, facteurs caractérisant la forme de la particule :

- le facteur d'élongation égal à  $L/B$  ;
- le facteur d'aplatissement égal à  $B/T$  ;
- le diamètre projeté égal à  $\sqrt{\frac{4}{\pi}BL}$ .

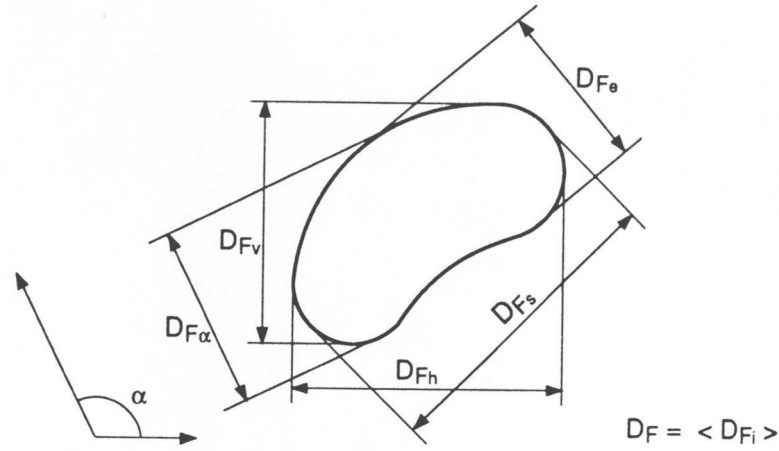


FIG. 7 – Illustration de la mesure du diamètre de FERET :  $D_{Fs}$  : diamètre de FERET maximum,  $D_{Fe}$  : diamètre de FERET minimum,  $D_{F\alpha}$  : diamètre de FERET dans la direction  $\alpha$ ,  $D_{Fh}$  : diamètre de FERET horizontal,  $D_{Fv}$  : diamètre de FERET vertical [Chermant 1992]

**Arrondissement et sphéricité** L'arrondissement et la sphéricité d'une particule sont mesurés par l'écart qu'il y a avec une sphère. La sphère est donc utilisée comme référence pour la mesure quantitative de ces facteurs de forme.

La sphéricité est définie comme le rapport de la surface de la sphère de même volume que la particule sur la surface de la particule. Cependant, la mesure de la surface et du volume de petits grains est généralement très difficile, alors que la mesure directe de dimensions à partir d'images microscopiques est plus aisée. C'est pourquoi on préférera souvent définir la sphéricité comme étant le rapport du diamètre projeté de la particule sur le diamètre du plus petit cercle circonscrivant l'aire projetée. La valeur de la sphéricité varie de 0 à 1, la valeur maximale étant celle de la sphère.

L'arrondissement est défini par :

$$\frac{\sum \frac{r}{R}}{N_{\text{arêtes}}} \quad (3)$$

où  $r$  est le rayon de courbure d'une arête de la surface de la particule,  $R$  est le rayon du

cercle le plus grand inscrit dans la surface projetée et  $N_{\text{arêtes}}$  est le nombre d'arêtes (Fig. 8). L'arrondissement est donc une mesure du tranchant des arêtes. Si les arêtes sont très arrondies,  $r$  se rapproche de  $R$  et l'arrondissement de 1.

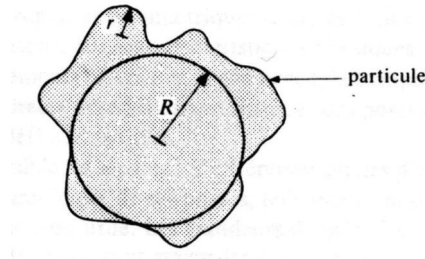


FIG. 8 – Arrondissement d'une particule

**Facteurs de forme de volume et de surface** Des résultats obtenus empiriquement [Harr 1977] montrent que pour un matériau donné, sans tenir compte de l'irrégularité de la forme des particules, le rapport  $V/d^3$ , où  $V$  est le volume moyen des particules et  $d$  la dimension moyenne, reste pratiquement constant pour diverses tailles de particules. Il en est de même du rapport  $S/d^2$ , où  $S$  est la surface moyenne des particules. Autrement dit, les diverses particules d'un échantillon pour lequel  $d$  est valable ont des volumes divers, mais la moyenne des volumes de toutes les particules rapportée au diamètre moyen est une constante. La constance des rapports  $V/d^3$  et  $S/d^2$  permet de définir le facteur de forme de volume  $\alpha_v$  et le facteur de forme de surface  $\alpha_s$ . Ainsi, le volume moyen d'une particule est égal à  $\alpha_v d_p^3$  et la surface moyenne d'une particule est égale à  $\alpha_s d_p^2$  où  $d_p$  est le diamètre projeté.

Les outils de caractérisation morphologique évoqués ici sont utiles pour décrire des particules isolées ou des particules primaires au sein d'un agrégat ou d'un agglomérat, cependant leur utilisation pour des assemblages de particules s'avère difficile en raison des différentes échelles de description nécessaires (cristallite *et* agglomérat ou agrégat).

### 3.2.2 Description d'un assemblage de particules primaires

#### 3.2.2.1 A l'aide des fractales

**Définitions** La notion de fractale a été introduite par [Mandelbrot 1977] dans les années 1970. Il s'agissait là d'une généralisation de nombreux travaux antérieurs sur les fonctions non dérivables en tout point. D'un point de vue qualitatif, un objet fractal possède des aspérités à toutes les échelles de longueur. Sa surface ou son contour résiste à toute définition d'un plan tangent ou d'une ligne tangente. La théorie des fractales introduit un nombre, la dimension fractale similaire aux facteurs de forme (comme la circularité), en général non entier, qui permet de quantifier l'aspect plus ou moins tortueux de l'objet. Plusieurs définitions de la dimension fractale existent [Jullien 1986]. Une structure fractale possède la propriété intéressante d'être

invariante lors d'un changement d'échelle. Les objets fractals peuvent être réguliers et suivre rigoureusement cette invariance d'échelle, ou bien être aléatoires et posséder cette propriété uniquement dans un certain intervalle de taille. Dans la majorité des cas, les objets réels qui possèdent une certaine invariance d'échelle n'obéissent pas à une règle de construction déterministe stricte. Ils possèdent un certain désordre qui rend une modélisation éventuelle par un ensemble fractal valable uniquement en moyenne *i.e.* d'un point de vue statistique. Une autre caractéristique différencie systématiquement les objets fractals physiques des fractales mathématiques : leur invariance d'échelle ne s'étend pas à l'infini mais se manifeste entre certaines bornes dont la détermination est par conséquent essentielle. Il y aura toujours une limite inférieure au-dessous de laquelle l'objet ne pourra plus être considéré comme fractal. Ainsi, dans le cas des agglomérats, la limite inférieure sera le diamètre des particules élémentaires [Chermant 1992].

**Propriétés physiques des fractales** Les agglomérats (durs ou mous) de particules primaires constituent fréquemment des particules fortement irrégulières (Fig. 9). Ces structures complexes présentent des comportements physico-chimiques différents de ceux de particules sphériques. On ne peut donc pas utiliser directement les paramètres morphologiques cités plus haut comme variables dans un modèle physico-chimique, pour, par exemple, calculer certaines propriétés de transport.

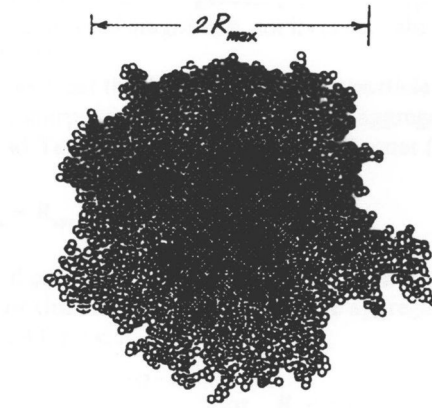


FIG. 9 – Exemple d'agrégat fractal de dimension fractale  $D_f = 2,5$

Un agglomérat composé de  $n_p$  particules primaires identiques et sphériques sera dit fractal, de dimension fractale  $D_f$ , s'il suit la loi [Kodas et Hampden-Smith 1999, Matsoukas et Friedlander 1991]

$$n_p = \kappa \left( \frac{2R_a}{d_p} \right)^{D_f} = \frac{v_a}{v_p}, \quad (4)$$

$n_p$  : nombre de particules primaires composant l'agglomérat (-)  
 $R_a$  : longueur caractéristique de l'agglomérat (m)  
 $d_p$  : diamètre d'une particule primaire (m)  
 $D_f$  : dimension fractale de masse (-)  
 $v_a$  : volume de l'agglomérat (m<sup>3</sup>)  
 $v_p$  : volume d'une particule primaire (m<sup>3</sup>)  
 $\kappa$  : paramètre adimensionnel (-)

La longueur caractéristique de l'agglomérat peut être définie comme le rayon de giration ou racine carrée du produit de la longueur par la largeur de l'image en deux dimensions de la particule (définis par exemple à l'aide des diamètres de FÉRET). La dimension fractale de masse est un indicateur de la forme des particules (Tab. 2).

<i>Forme Géométrique</i>	$D_f$
Sphère ou particule compacte	3
Fine plaquette	2
Fibre	1

TAB. 2 – Exemples de dimensions fractales de masse [Kodas et Hampden-Smith 1999]

De la même façon, on peut définir une dimension fractale de surface  $D_s$ , représentant la rugosité de l'agglomérat, telle que [Xiong et Pratsinis 1993] :

$$\frac{a_a}{a_p} = \left( \frac{v_a}{v_p} \right)^{\frac{D_s}{3}}, \quad (5)$$

$a_a$  : surface de l'agglomérat (m<sup>2</sup>)  
 $a_p$  : surface d'une particule primaire (m<sup>2</sup>)  
 $D_s$  : dimension fractale de surface (-)

D'après la définition donnée par l'équation 4, la dimension fractale quantifie la répartition spatiale de la masse de l'objet. La densité de matière contenue dans une sphère de rayon  $r$ , varie donc comme  $r^{D_{\text{espace}}-D_f}$ , où  $D_{\text{espace}}$  est la dimension de l'espace [Jullien 1986]. [Rosner et Tandon 1994] proposent de calculer, grâce à la remarque précédente, la fraction locale de solide  $\phi$  (et donc la porosité  $\varepsilon$ ) dans un agglomérat ( $r$  étant la distance à partir du centre de masse) par l'expression :

$$\phi(r) = 1 - \varepsilon(r) = \frac{\kappa D_f}{3} \left( \frac{2r}{d_p} \right)^{D_f-3} \quad (6)$$

On peut noter que lorsque  $D_f \rightarrow 3$ ,  $\phi \rightarrow \kappa$  et que par conséquent  $\kappa$  représente la valeur de la fraction solide dans le cas limite d'une porosité uniforme.

Le tableau 3 récapitule les expressions d'un certain nombre de propriétés morphologiques des agglomérats fractals en supposant  $\kappa$  égal à 1.

Propriété	Expression
masse	$\frac{\pi}{6} \rho_p d_p^{3-D_f} d_a^{D_f}$
volume solide	$\frac{\pi}{6} d_p^{3-D_f} d_a^{D_f}$
diamètre de l'agglomérat	$\left(\frac{\pi}{6}\right)^{-1/3} v_p^{1/3-1/D_f} v_a^{1/D_f}$
densité	$\rho_p \left(\frac{d_a}{d_p}\right)^{D_f-3}$
porosité	$1 - \left(\frac{d_a}{d_p}\right)^{D_f-3}$

TAB. 3 – Expressions des propriétés d'un agglomérat à l'aide de la dimension fractale

Ces expressions montrent qu'une fois donnés la dimension fractale de l'agglomérat, le diamètre des particules primaires et celui de l'agglomérat, on peut calculer toutes les grandeurs morphologiques susceptibles d'être nécessaires à une modélisation ultérieure.

### 3.2.2.2 Cohésion d'un assemblage de particules

**Forces physico-chimiques d'interactions** La cohésion entre les particules est un phénomène déterminant pour la morphologie de la poudre. La formation, la croissance d'agglomérats dépendent en premier lieu des forces agissant sur et entre les particules. Une classification de ces différentes forces en forces d'interactions et en forces externes simplifie la compréhension du phénomène. Parmi les forces externes au système, on dénombre [Thümmeler et Oberacker 1993, Hogg 1990] :

- les forces de gravitation et d'inertie dont le module est proportionnel à la masse de la particule (donc faible pour les petites particules) ;
- les forces hydrodynamiques pour les particules en suspension dans un fluide ;
- l'énergie thermique résultant des collisions entre les particules et les molécules du fluide et entraînant des phénomènes tel que le mouvement brownien.

D'autre part, les particules exercent différentes forces sur leurs voisines, qui excepté pour les forces de friction entre les particules en contact et, dans certains cas, les forces magnétiques ou électrostatiques, deviennent négligeables pour de grosses particules.

- Les forces de VAN DER WAALS sont liées aux interactions entre deux particules (et par extension entre particules voisines). Les molécules possèdent toutes un dipôle instantané créé par le mouvement des électrons. Ce dipôle génère un champ électrique qui polarise n'importe quel atome environnant, et y génère à son tour un dipôle induit. L'interaction entre ces deux dipôles crée une force attractive instantanée.

- Les forces de répulsion proviennent de l'interaction des nuages électroniques des atomes de surface de deux particules en contact. Elles sont fortement répulsives, mais n'interviennent qu'à de très faibles distances.
- Les forces électriques résultent de la charge électrostatique des particules. Ces forces peuvent être estimées à partir de la loi de COULOMB.
- Les forces chimiques proviennent de la formation de liens chimiques entre les particules et peuvent contribuer à la cohésion d'un agglomérat. Néanmoins, ce sont des forces qui agissent à très courte distance.

**Résistance d'un agglomérat** Les forces d'interaction décrites plus haut déterminent la force attractive entre particules adjacentes au sein d'un agglomérat ou d'un agrégat. D'après [Rumpf 1970], la résistance (en  $N\ m^{-2}$ ) à la traction d'un agglomérat peut être estimée par

$$\frac{(1 - \varepsilon_a)F_{attr.}}{\varepsilon_a d_p^2}, \quad (7)$$

$\varepsilon_a$  : porosité de l'agglomérat (-)

$F_{attr.}$  : force d'attraction entre les particules primaires (N)

Cette relation montre que la cohésion d'un agglomérat dépend des forces de liaison entre les particules, mais aussi de la densité (via  $\varepsilon_a$ ) de l'agglomérat. Pour une compilation des expressions de la force d'attraction  $F_{attr.}$  pour différents cas, le lecteur pourra se reporter à [Castel ] ou [Hogg 1990]. La figure 10 présente la résistance à la traction d'un agglomérat pour différentes forces de liaison.

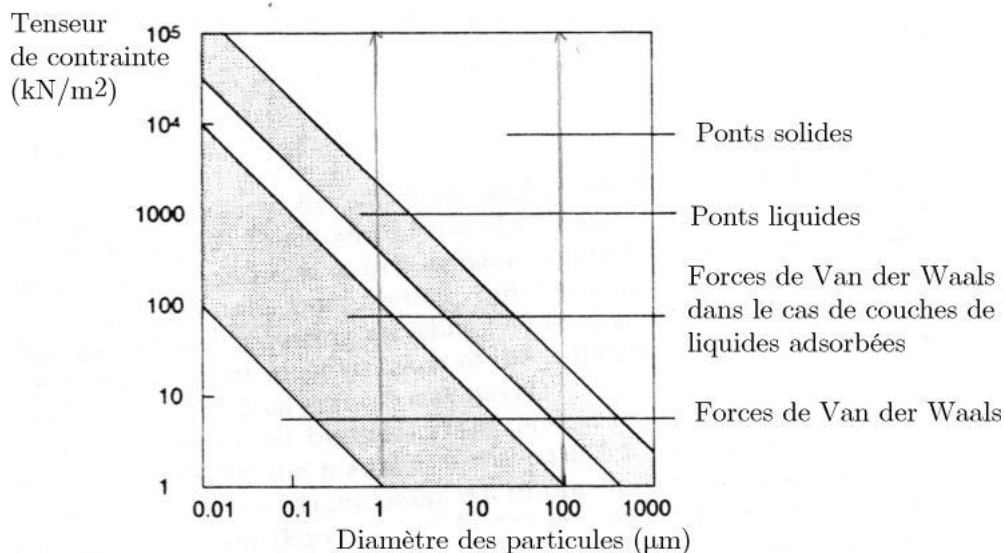


FIG. 10 – Résistance à la traction d'un agglomérat pour différentes forces de liaison [Thümmeler et Oberacker 1993]

Notons que dans le cas de poudres d'UO<sub>2</sub>, [Ledac 1982] avait entrepris de déterminer la nature des liaisons entre les particules primaires à partir des caractéristiques des cristallites obtenues par des résultats de cohésion sur des comprimés crus. Les valeurs de la résistance à la traction situaient le comportement de la poudre dans le domaine des forces de VAN DER WAALS. Néanmoins, [Ledac 1982] mentionnait que l'existence de liaisons de type solide dues à un début de frittage pouvait fortement modifier la cohésion.

**Degré d'agglomération** Le degré d'agglomération a été défini par [Balek 1970] par un paramètre d'agglomération  $A$  tel que

$$A = \frac{d_a}{d_p} \quad (8)$$

où  $d_a$  et  $d_p$  sont respectivement les diamètres moyens de l'agglomérat (déterminé par sédimentation) et de la particule primaire (déterminé par méthode B.E.T). Cette tentative d'évaluer l'agglomération à l'aide d'un paramètre n'a guère été poursuivie. Seuls [Shin et Lee 1997] ont repris cette définition et l'ont corrélée avec le degré d'agglomération en reliant la densité relative de l'agglomérat à la densité théorique du matériau. [Shin et Lee 1997] supposent que les agglomérats et les particules primaires sont sphériques et définissent la densité d'une particule primaire  $\rho_p$  par

$$\rho_p = \frac{m_p}{\frac{4}{3}\pi r_p^3}, \quad (9)$$

et celle d'un agglomérat par

$$\rho_a = \frac{n_p m_p}{\frac{4}{3}\pi r_a^3}, \quad (10)$$

Le degré d'agglomération  $A$  peut alors s'écrire

$$A^3 = \frac{r_a^3}{r_p^3} = \frac{n_p \rho_p}{\rho_a}. \quad (11)$$

[Shin et Lee 1997] en déduisent l'expression suivante en exprimant les densités en fonction des volumes et des masses des pores et des particules :

$$A^3 = n_p \left( 1 + \frac{\varepsilon_a}{1 - \varepsilon_a} \right), \quad (12)$$

On obtient donc une définition reliant le paramètre d'agglomération avec le nombre de particules élémentaires dans un agglomérat et la porosité de l'agglomérat. Il est intéressant de mettre en parallèle les équations (12) et (4). En effet, pour  $D_f = 3$ , l'agglomérat est sphérique et l'équation (4) s'écrit alors :

$$n_p = \kappa \left( \frac{r_a}{r_p} \right)^3 = \kappa A^3, \quad (13)$$

d'où

$$\kappa = 1 - \varepsilon_a. \quad (14)$$

On retrouve la signification physique du facteur adimensionnel  $\kappa$ , qui est une indication sur la compacité des particules primaires dans l'agglomérat [Wu et Friedlander 1992]. Pour  $D_f = 3$ , le vide est uniformément distribué et il existe une frontière prononcée entre l'agglomérat et le fluide environnant. Le rayon d'un agglomérat d'une masse fixée atteint un minimum lorsque les particules primaires sont entièrement coalescées, *i.e.* lorsqu'il n'y a plus de vide. De même, le rayon de l'agglomérat augmente avec la fraction de vide (alors que la fraction solide diminue). Pour  $n_p$ ,  $D_f < 3$  et  $r_a$  fixés, une valeur de  $\kappa$  élevée signifie que l'agglomérat est compact. En effet l'arrangement des particules primaires peut évoluer de telle façon que  $D_f$  reste constant, mais que la compacité de l'agglomérat change. Pour  $D_f < 3$ ,  $\kappa$  ne peut plus être directement relié à la compacité de l'agglomérat, la densité diminuant lorsqu'on s'éloigne du centre de masse. [Wu et Friedlander 1992] ont souligné le fait que les auteurs avaient souvent négligé la détermination de  $\kappa$  par rapport à la détermination de la dimension fractale.

[Emeruwa 1989, Emeruwa et al. 1991] a utilisé la porosimétrie au mercure pour définir un degré d'agglomération. Une première intrusion de mercure permet l'enregistrement du volume cumulé des pores inter-agglomérats et intra-agglomérats. Au cours de la première intrusion, les liaisons faibles entre particules se rompent, les agglomérats et les particules se réarrangent. Toute la porosité inter-agglomérats est alors supposée éliminée. Une seconde intrusion donne le volume intra-agglomérats. L'auteur définit alors le degré d'agglomération  $A$  tel que

$$A = \frac{\text{porosité intra - agglomérats}}{\text{porosité cumulée}} \quad (15)$$

$A$  étant compris entre 0 pour une poudre non agglomérée et 1 pour une poudre très agglomérée.  $A$  est un coefficient relatif à une poudre et non pas à un agglomérat comme la résistance à la traction d'un agglomérat donnée par la formule de [Rumpf 1970]. Le coefficient  $A$  caractérise la dureté des agglomérats.

Enfin, [Ledac 1982] a cherché à quantifier le degré de liaison des cristallites au sein d'un agrégat, qu'il appelle aussi degré de coalescence en comparant le diamètre équivalent des particules primaires obtenu par B.E.T et le diamètre estimé à partir d'observation M.E.B des poudres. Il définit ainsi le degré de liaison ou degré de coalescence par

$$\text{degré de liaison} = 1 - \frac{\text{diamètre réel des particules primaires MEB}}{\text{diamètre équivalent des particules primaires BET}}. \quad (16)$$

### 3.2.3 Paramètres granulométriques

**Généralités** La présence de particules de tailles parfois très différentes impose de prendre en compte la distribution granulométrique lors de la description géométrique d'une poudre. La distribution de taille détermine en effet la taille moyenne, la surface spécifique, l'éparpillement de la



distribution et donc influence fortement les phénomènes physico-chimiques associés à leur évolution. La distribution peut être exprimée en nombre, en volume ou en masse. Les distributions se déduisent les unes des autres par [Kodas et Hampden-Smith 1999].

$$n(d_a) dd_a = n(v) dv = n(s) ds, \quad (17)$$

$d_a$  étant la « taille » définie, et  $s$  la surface d'une particule de volume  $v$ .

**Techniques de mesures** Les outils de mesure granulométrique (Tab. 4) sont très nombreux et permettent d'accéder à des distributions en masse, en volume ou en nombre. Chaque type d'appareil possède sa propre définition de taille selon la méthode de mesure utilisée. Il faut néanmoins garder à l'esprit que la taille est malheureusement définie de façon ambiguë selon le type d'appareil utilisé et souvent déterminée avec biais dans la plupart des études [Bernard Michel 1999].

<i>Technique expérimentale</i>	<i>Taille caractéristique</i>	<i>Distribution</i>	<i>Intervalle de taille</i>	<i>Masse de l'échantillon</i>
<b>Tamisage</b>	Largeur	en masse	20 – 5000 $\mu m$	5 à 20 g de poudre
<b>Compteur Coulter</b>	Diamètre équivalent sphérique	en volume	0,1 – 400 $\mu m$	<1 g dans liquide
<b>Diffractomètres</b>	Diamètre équivalent à l'aire projetée moyenne	en volume	0,2 $\mu m$ à plusieurs mm	
<b>Sédimentation</b> gravité centrifuge	Diamètre de Stokes	en masse	0,2 - 100 $\mu m$ 0,02 - 100 $\mu m$	<1 g dans liquide
<b>Microscopie</b> optique MEB MET	Au choix	en nombre	0,2 - 400 $\mu m$ 0,01 - 50 $\mu m$ 0,001 - 1 $\mu m$	quelques mg de poudre sèche

TAB. 4 – Outils de mesure granulométrique d'après [Bernard Michel 1999] et [Allen 1990]

### 3.3 Caractéristiques morphologiques et physico-chimiques des poudres étudiées

#### 3.3.1 Caractéristiques de la poudre d'UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>

Industriellement, la caractérisation de la poudre d'UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> est difficile, le réacteur d'hydrolyse et le four tournant n'étant pas dissociés. Pour pallier cette difficulté, un dispositif spécifique avait

été mis en place lors du travail de recherche de [Debacq 2001]. Il avait permis de prélever un échantillon de 70 grammes dans un four de défluoruration de l'usine W de COGEMA. Des prélèvements analogues avaient également été effectués sur l'un des fours FBFC mais les quantités se sont révélées être insuffisantes pour être caractérisées avec précision. Dans le cas du four de Cadarache, les deux opérations étant séparées, une caractérisation précise des poudres d' $\text{UO}_2\text{F}_2$  est possible.

D'après les études en diffraction X [Ablitzer 2001, Debacq 2001], la poudre issue du réacteur d'hydrolyse semble être composée uniquement d' $\text{UO}_2\text{F}_2$  anhydre.

Dans le cadre de l'étude de [Debacq 2001], les surfaces spécifiques observées sont en moyenne de  $20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  et les masses volumiques apparentes mesurées sont en moyenne de  $400 \text{ kg}^2 \text{ m}^{-3}$ . La masse volumique théorique est de  $6370 \text{ kg}^2 \text{ m}^{-3}$ .

L'analyse par microscope électronique à balayage (MEB) montre la présence d'agglomérats de forme irrégulière et de taille comprise entre 10 et 200  $\mu\text{m}$  constitués de particules primaires de taille inférieure à 100 nm et de forme type « rose des sables ». L'examen révèle plus précisément quelques fines de 5 à 10  $\mu\text{m}$ , de nombreux agglomérats de 30 à 60  $\mu\text{m}$  et quelques grosses particules d'environ 300  $\mu\text{m}$ . Les valeurs de surfaces spécifiques des poudres d' $\text{UO}_2\text{F}_2$  prélevées dans le réacteur de Cadarache présentent quant à elles des variations importantes entre 6 et  $19 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  suivant les conditions d'essai. D'après [Ablitzer 2001], la température à l'intérieur du réacteur d'hydrolyse semble avoir une forte influence sur la morphologie des particules primaires. Ainsi, lorsque la température dans le réacteur varie de 160 à 300 °C, on passe d'abord d'une structure mi-plaquettes et mi-réseaux à une structure en roses de sables (*cf.* Fig. 11) puis, lorsque la température dépasse 250 °C, on obtient une structure coalescée voire réticulée. Lors d'expériences de laboratoire, [Fulconis 1996] a également constaté des variations notables de surface spécifique. Dans ce cas, les variations semblaient liées aux variations de pressions partielles d' $\text{H}_2\text{O}$ , les pressions élevées semblant favoriser la formation de cristallites de grandes tailles par coalescence. L'analyse des échantillons de [Debacq 2001] par granulométrie voie sèche et dans le chloroforme montre des écarts entre les deux méthodes :

- dans le chloroforme, la distribution de taille est bimodale avec une population vers 20  $\mu\text{m}$  et une autre plus importante vers 300  $\mu\text{m}$  mais la distribution s'étale plus largement entre 2 et 1500  $\mu\text{m}$  ;
- par voie sèche, les mesures montrent une population supplémentaire vers 1 mm et s'étend jusqu'à quelques centaines de nanomètres.

La dimension fractale des agglomérats est un paramètre ajustable dans la modélisation de [Ablitzer 2000a] du réacteur d'hydrolyse. À partir d'une représentation considérant des particules primaires cylindriques, sa valeur a été ajustée à 2,45 [Ablitzer 2001].

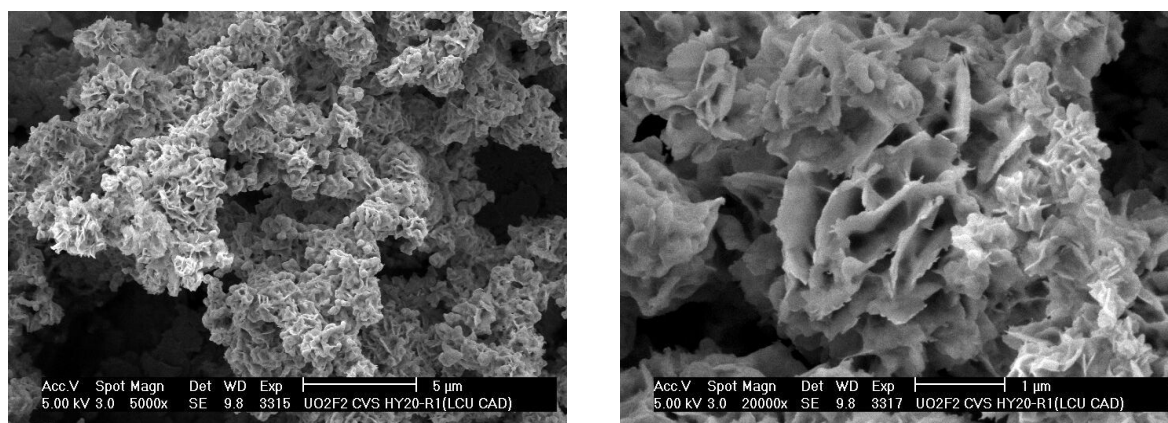


FIG. 11 – Clichés MEB d'une poudre d' $\text{UO}_2\text{F}_2$  [Ablitzer et al. 2002]

### 3.3.2 Caractéristiques de la poudre d' $\text{UO}_2$

Les surfaces spécifiques des dioxydes produits dans le four de Cadarache varient de 1,6 à 3,3  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ . On considère généralement que la surface spécifique d'une poudre d' $\text{UO}_2$  obtenue par voie sèche est de 2  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ . Contrairement aux particules primaires d' $\text{UO}_2\text{F}_2$  qui sont généralement des plaquettes, les particules primaires d' $\text{UO}_2$  apparaissent globalement sphériques (*cf.* Fig.12). C'est pourquoi les mesures de surfaces spécifiques peuvent être considérées en première approximation comme représentatives de la taille des particules primaires (moyennant l'hypothèse d'une distribution monodispersée et l'absence de frittage entre les particules primaires). Les masses volumiques apparentes mesurées sont en moyenne de 1200  $\text{kg m}^{-3}$  et la masse volumique théorique de 10950  $\text{kg m}^{-3}$  [Debacq 2001]. Les clichés MEB peuvent également être exploités pour évaluer la taille des particules primaires. [Ablitzer et al. 2002] calcule ainsi des diamètres équivalents similaires pour ces deux méthodes. De façon générale, le diamètre des particules primaires est compris entre 0,1 et 0,5  $\mu\text{m}$ . Les agrégats sont quant à eux observés entre 0,5 et 10  $\mu\text{m}$ . Enfin, les poudres apparaissent également constituées de particules plus grosses peu cohésives de taille comprise entre 50 et 600  $\mu\text{m}$ . Lors de la première campagne de conversion voie sèche CVS1, deux lots d' $\text{UO}_2$  ont été caractérisés de façon approfondie (dosage du fluor, porosimétrie au mercure, mesure des distributions granulométriques laser voie humide, mesure de surface spécifique BET, observation au MEB)[Ablitzer 2000b]. Un lot (essai FR8) présentait des particules de petits diamètres 0,1 à 0,3  $\mu\text{m}$  et l'autre (essai FR9) des grosses particules primaires de diamètres 0,2 à 0,4  $\mu\text{m}$ . Ces caractérisations permettent en outre d'estimer une dimension fractale à partir des masses volumiques des agglomérats, de la taille des agglomérats et des particules primaires. La dimension fractale du premier lot est ainsi de 2,6 et celle du deuxième lot de 2,8.

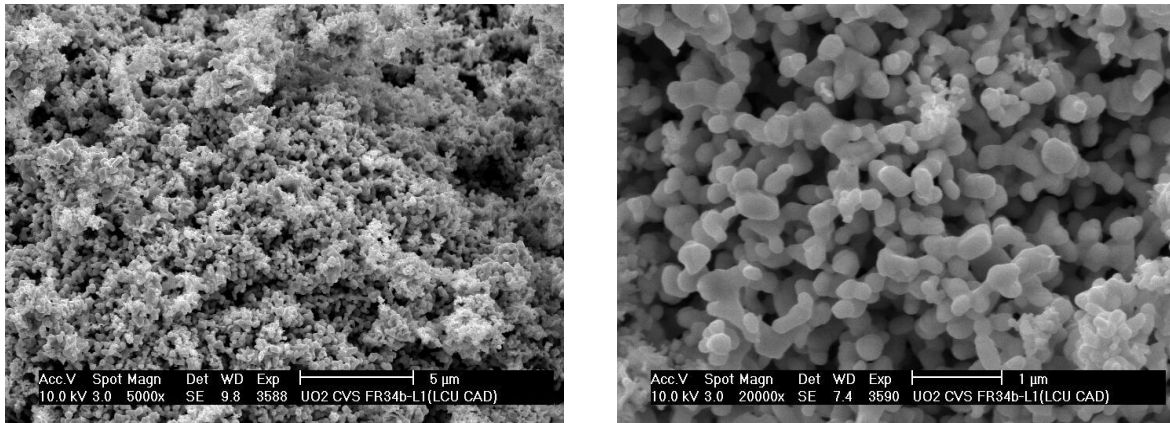


FIG. 12 – Clichés MEB d'une poudre d' $UO_2$  [Ablitzer et al. 2002]

### 3.4 Synthèse sur les caractéristiques morphologiques et granulométriques

Cette introduction nous permet de conclure que, lorsque l'on cherche à décrire la forme d'une particule, il faut garder à l'esprit

- qu'il n'existe pas de définition générale et précise de la forme d'une particule ;
- que la forme définie à partir de l'analyse d'image est obtenue la plupart du temps à partir d'une projection de la particule sur un plan : une particule en forme d'aiguille aura tendance à rester dans une position la plus stable possible, et donc la forme sera biaisée ;
- que même en utilisant une définition de référence, on peut s'interroger sur le sens physique de la valeur moyenne d'un facteur de forme calculé à partir de nombreuses particules et sur la possibilité d'utiliser une valeur moyenne pour déterminer le comportement physique d'un lit de grains.

Il s'agit ensuite d'associer la description d'un agglomérat à celle d'une particule primaire. Les fractales offrent l'avantage d'une telle description et permettent de plus l'accès à de nombreux paramètres physico-chimiques. Cette description est d'ailleurs très employée dans le domaine des aérosols et des réactions gaz→solide telles qu'elles existent dans le four d'hydrolyse du procédé voie sèche. Il paraît donc judicieux d'utiliser une telle représentation applicable à la fois dans le four d'hydrolyse et de pyrohydrolyse. La description d'agglomérats à l'aide des variables : nombre de cristallites dans un agglomérat, dimension fractale de l'agglomérat et taille de la particule primaire, apparaît comme utile à une modélisation ultérieure. L'emploi de cette représentation impose néanmoins une hypothèse sur les particules primaires composant l'agglomérat : elles doivent être sphériques et identiques. La taille des particules primaires non sphériques pourra être décrite par exemple à l'aide d'un diamètre équivalent. Cette description permet de connaître le volume de l'agglomérat, sa surface, sa porosité et donc sa compacité et même d'accéder à la résistance à la traction de l'agglomérat.

Agrégats et agglomérats peuvent être caractérisés par analyse granulométrique, porosimétrie au mercure et compression. En effet, si la mesure de l'aire spécifique donne accès au rayon équi-

valent du grain élémentaire, l'analyse de la répartition granulométrique conduit souvent, pour des poudres agglomérées, à la distribution en taille des agglomérats.

Pour ce qui concerne plus particulièrement les poudres d' $\text{UO}_2\text{F}_2$  et d' $\text{UO}_2$  du four de pyrohydrolyse, la synthèse des résultats disponibles au début de la présente étude est donnée ci-dessous (Tab. 5).

Entité	Propriétés	$\text{UO}_2\text{F}_2$	$\text{UO}_2$
Particule primaire	diamètre moyen ( $\mu\text{m}$ )	0,1	0,1 - 0,5
	forme la plus fréquente	rose des sables	sphérique
	masse volumique ( $\text{kg m}^{-3}$ )	6370	10950
Agglomérat (dur)	diamètre moyen ( $\mu\text{m}$ )	5 - 30	0,5 - 10
	dimension fractale	2,3 - 2,5	2,6 - 2,8
	masse volumique ( $\text{kg m}^{-3}$ )	?	5000 - 8000
Poudre	masse volumique apparente ( $\text{kg m}^{-3}$ )	440	1280

TAB. 5 – Caractéristiques moyennes des poudres d' $\text{UO}_2\text{F}_2$  et d' $\text{UO}_2$

## 4 Démarche adoptée

Il s'agit dans la suite de ce travail de suivre l'évolution des caractéristiques morphologiques des poudres à l'aide d'un modèle mathématique. L'ensemble des phénomènes responsables de cette évolution de la morphologie et de la granulométrie sera présenté en détails en introduction de la Partie II de ce mémoire. Pour expliquer la démarche retenue et introduire le plan qui suit, il est cependant nécessaire de préciser dès maintenant que cette évolution morphologique résulte tout à la fois de phénomènes :

- de nature chimique : réactions gaz-solides ( $\text{UO}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{UO}_{3-x} \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8 \rightarrow \text{UO}_2$ ) avec germination et croissance de nouvelles phases ;
- physiques liés à la dynamique de la poudre dans le four : agglomération des particules par divers mécanismes, ou au contraire fragmentation des agglomérats ;
- physiques liés à la thermique, comme le frittage des particules primaires.

L'importance des phénomènes d'agglomération et le fait que ceux-ci soient contrôlés par les processus de mise en contact des particules, que ce soient pour les particules dispersées dans le gaz ou par celles entassées en lit, imposent pour leur description mathématique de connaître précisément la dynamique de transport de la poudre en tous points du four. C'est ce qui nous a conduit, en préalable à la modélisation morphologique, à développer un modèle dynamique adapté aux fours (FBFC et CEA) de pyrohydrolyse. La démarche retenue est illustrée par la

figure 13.

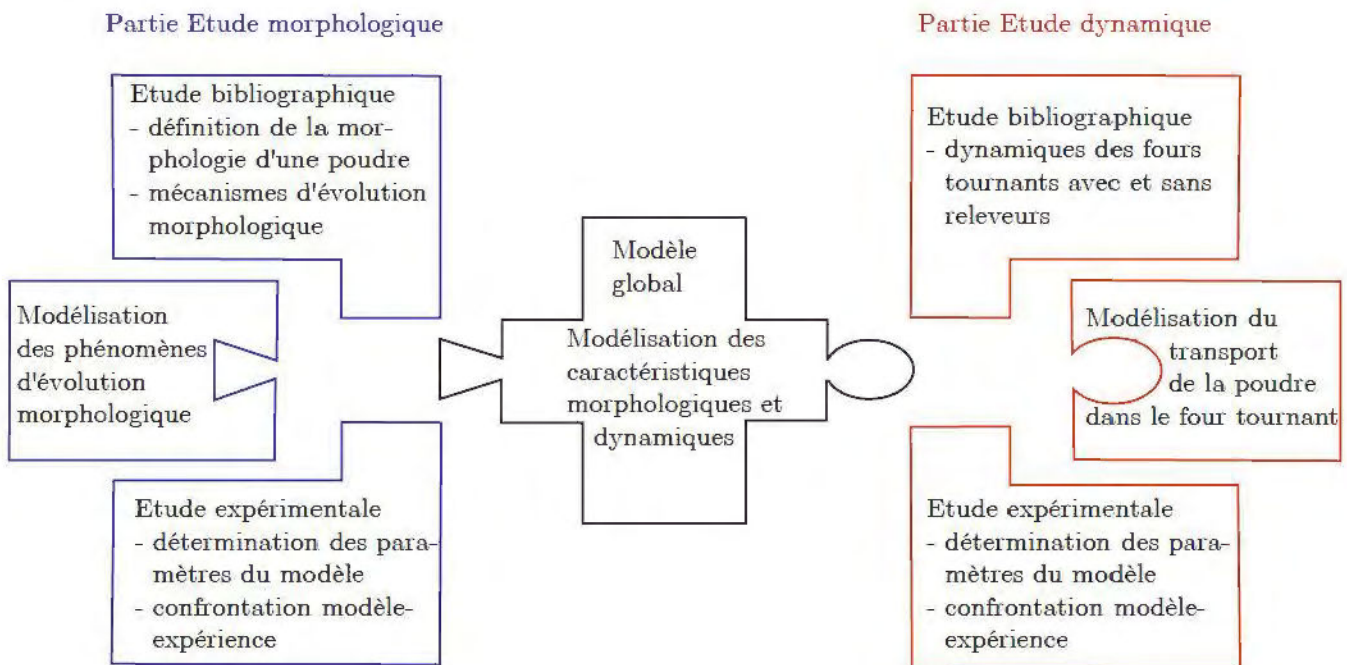


FIG. 13 – Démarche adoptée pour l'étude

Le développement des modèles mathématiques dynamiques et morphologiques doit s'appuyer sur une bonne connaissance des phénomènes physico-chimiques et thermiques que l'on cherche à décrire, connaissance que l'étude bibliographique ne fournit pas toujours. C'est pourquoi, en parallèle à la modélisation, un ensemble d'études expérimentales spécifiques a été amorcé dès le début du travail. Ces expériences - sur lesquelles on reviendra par la suite - avaient pour la plupart comme objectif d'étudier de manière séparée un phénomène en particulier afin de mieux le comprendre. Il s'agit notamment de :

- l'étude de l'écoulement transversal des poudres d' $\text{UO}_2\text{F}_2$ , d' $\text{U}_3\text{O}_8$  et d' $\text{UO}_2$  en maquette froide réalisée à COGEMA Pierrelatte ;
- l'étude des réactions chimiques en four statique conduite à COGEMA Pierrelatte et au CEA Cadarache et la caractérisation des poudres avant et après chaque essai ;
- l'étude du pré-frittage<sup>1</sup> thermique des poudres d' $\text{UO}_2\text{F}_2$ , d' $\text{U}_3\text{O}_8$ , d' $\text{UO}_3$  et d' $\text{UO}_2$  en four statique conduite aussi à COGEMA Pierrelatte et au CEA Cadarache, complétée également par des caractérisations avant et après chaque essai.

D'autres essais étaient plus spécifiquement destinés à la validation des modèles : essais classiques sur le four pilote de Cadarache, complétés par diverses caractérisations des poudres : observations au microscope électronique à balayage, granulométrie laser, surface spécifique.

<sup>1</sup>Le terme de préfrittage sera employé par la suite pour désigner le début de frittage des particules lors de la conversion en voie sèche afin de distinguer ce phénomène du frittage d' $\text{UO}_2$  lors de la mise en forme des pastilles.

Les deux axes de recherche - dynamique et morphologie - correspondent aux deux parties de ce manuscrit. Chacune de ces parties a été divisée d'une façon similaire :

- un premier chapitre analyse la bibliographie et cherche à dégager la modélisation la plus pertinente dans notre cas ;
- un deuxième chapitre est consacré à la description du modèle mathématique issu de l'étude bibliographique ;
- un troisième chapitre cherche à déterminer les paramètres du modèle grâce à l'expérience ou à l'aide de relations de la littérature ;
- un quatrième chapitre a pour but de confronter les résultats du modèle avec les résultats expérimentaux obtenus en parallèle du volet modélisation, présente la sensibilité du modèle et propose des résultats pour un régime nominal du four.





Première partie

Étude dynamique



# 1

## Présentation générale de la dynamique des fours tournants

### Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>29</b>
<b>1.2</b>	<b>Cas des fours tournants sans releveurs</b>	<b>30</b>
1.2.1	Régimes de fonctionnement	30
1.2.2	Historique	32
<b>1.3</b>	<b>Cas des fours tournants munis de releveurs</b>	<b>34</b>
1.3.1	Transport des particules dans un four tournant muni de releveurs	34
1.3.2	Historique	35
1.3.3	Définition de la nomenclature utilisée	36
1.3.4	Vitesse de déchargement	40
1.3.5	Vitesse de roulement	40
<b>1.4</b>	<b>Conclusion</b>	<b>41</b>

---

### 1.1 Introduction

L'étude de la dynamique des fours tournants nécessite de s'intéresser à la fois au mouvement axial et au mouvement transversal de la poudre. Ces deux composantes sont, de plus, différentes dans le cas d'un four avec ou sans releveurs. Rappelons que les releveurs sont destinés à favoriser le contact gaz-solide, de même, les équipements internes tels que les chicanes sont censés améliorer le mélange gazeux. Le mouvement transversal de la poudre conditionne la répartition moyenne de cette poudre dans une section droite du four, alors que le mouvement axial de la poudre conditionne des variables dynamiques telles que le temps de séjour moyen. Un modèle de transport du solide dans un four tournant doit décrire le mouvement global du solide (transversal *et* axial) et les facteurs influençant ce mouvement. De nombreuses études se sont attachées à décrire le transport du solide à l'aide de modèles semi-empiriques, stochastiques ou mécanistiques.

## 1.2 Cas des fours tournants sans releveurs

Les fours sans releveurs sont très largement utilisés dans les industries de la chimie et de la métallurgie pour le traitement thermique des solides granulaires. C'est pourquoi la dynamique de la phase solide en four tournant est un problème qui concerne un grand nombre d'applications industrielles et a donc été bien étudiée.

### 1.2.1 Régimes de fonctionnement

Le nombre de Froude est un critère caractéristique du mouvement du solide dans un four tournant dépourvu d'équipements internes [Blumberg et Schünder 1995]. Il représente le rapport de la force centrifuge sur la gravité, c'est-à-dire :

$$Fr = \frac{\omega^2 R}{g} \quad (1.1)$$







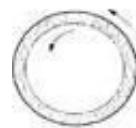
- $Fr$  : nombre de Froude ( - )
- $\omega$  : vitesse angulaire ( $s^{-1}$ )
- $R$  : rayon du four (m)
- $g$  : accélération de la pesanteur ( $m\ s^{-2}$ )

Sept types de mouvement radial de lit ont été identifiés [Mellmann 2001] : le régime de glissement, d'oscillations, d'avalanches, de roulement, de cascade, de cataracte et de centrifugation, par ordre croissant de vitesse de rotation. Le taux de remplissage et le nombre de Froude ont été proposés pour décrire les transitions entre les différents régimes. Néanmoins, de nombreux autres facteurs tels que les propriétés rhéologiques de la poudre et les propriétés physiques du four jouent vraisemblablement un rôle non négligeable. De plus, pour des fours ayant des rapports longueur sur diamètre élevés, plusieurs régimes peuvent exister simultanément. Les différents régimes de fonctionnement sont illustrés dans le tableau 1.1. Des intervalles du nombre de Froude et du degré de chargement sont donnés à titre indicatif, ces valeurs étant dépendantes du matériau granulaire utilisé. Le paramètre  $\mu_{W,c}$  désigne le coefficient de frottement critique de la paroi pour lequel il y a transition entre le régime de glissement et le régime d'avalanche. L'étude de [Mellmann 2001] a montré que les critères essentiels pour déterminer le mouvement transversal de la charge solide dans un four tournant sont :

- le nombre de Froude et le degré de chargement ;
- le coefficient de frottement paroi-lit de poudre ;
- le coefficient de frottement interne de la poudre ;
- l'angle de repos statique et dynamique (voir définitions en fin de paragraphe) ;
- le rapport du diamètre moyen des particules sur le diamètre du four.

En revanche, les paramètres déterminant essentiellement le mouvement axial de la charge solide, tels que la longueur et l'inclinaison du four, n'ont pas d'influence sur le mouvement transversal. Il est donc généralement possible d'étudier expérimentalement le mouvement transversal en batch dans un four horizontal. Ainsi, le régime de glissement est principalement influencé par le taux de

chargement et le coefficient de frottement paroi-lit, l'effet du nombre de Froude étant négligeable pour les faibles vitesses de rotation. En revanche, les régimes d'avalanche et de cataracte sont fortement influencés par le nombre de Froude, le degré de chargement et les propriétés physico-chimiques du lit de poudre.

Type de mouvement	Glissement	Oscillations	Avalanches	Roulement	Cascade	Cataracte	Centrifugation
							
Nombre de Froude Fr	$0 - 10^{-4}$		$10^{-5} - 10^{-3}$	$10^{-4} - 10^{-2}$	$10^{-3} - 10^{-1}$	$0,1 - 1$	$Fr \geq 1$
Degré de chargement	$f < 0,1$	$f > 0,1$	$f < 0,1$	$f > 0,1$		$f > 0,2$	
Coeff. de frottement de la paroi	$\mu_W < \mu_{W,c}$	$\mu_W \geq \mu_{W,c}$	$\mu_W > \mu_{W,c}$			$\mu_W > \mu_{W,c}$	
Application	Pas d'application		Sécheurs, mélangeurs, réacteurs chimiques			Broyeurs à boulets	Pas d'application

TAB. 1.1 – Régimes d'écoulement transversal en l'absence de releveurs [Mellmann 2001]

### Angle de repos statique

Lorsque l'on cherche à incliner un empilement de grains secs, un angle limite d'inclinaison de la surface du tas par rapport à l'horizontale apparaît, appelé angle de repos statique ou angle de talus. Un écoulement en nappe se produit dès que l'on cherche à donner au tas de grains une inclinaison supérieure. Le tas s'écroule jusqu'à présenter une pente d'inclinaison égale à l'angle de talus (généralement proche de  $35^\circ$ ). [Bagnold 1954] a remarqué l'existence d'un second angle : l'angle de stabilité maximale, de quelques degrés supérieur, correspondant à l'inclinaison maximale pouvant être atteinte lorsque l'on ajoute avec précaution de nouveaux grains. L'expérience et l'analyse montrent qu'en fait il existe plusieurs angles de talus, dépendant entre autres de la méthode d'empilement. La physique des milieux granulaires sous-jacente à la détermination de ces angles est un domaine où de nombreuses recherches sont en cours. Des études expérimentales ont montré par exemple que ces angles dépendaient de l'humidité, de l'empilement et des condi-

tions limites, mais aussi de la forme et de la distribution en taille des particules. La densité du lit intervient également : plus elle est élevée plus l'angle de repos est grand [Grasseli et Herrmann 1997].

### Angle de repos dynamique

Lorsque la vitesse de rotation du tambour est progressivement augmentée, on constate que l'angle du talus croît jusqu'à une valeur que l'on appelle angle de mouvement, puis une avalanche se produit, ramenant l'inclinaison du talus à un angle plus faible, appelé angle de cisaillement. La différence entre ces deux angles est appelée angle de relaxation et la valeur de l'angle de mouvement est peu différente de l'angle de repos dynamique. En cas d'absence de toute information sur la manière dont a été construit l'empilement de grains en situation d'avalanche, la valeur de l'angle de repos dynamique est indéterminée à l'angle de relaxation près (de l'ordre de 2° pour des milieux granulaires secs). En augmentant la vitesse de rotation, l'écoulement précédent devient continu, le temps de roulement des particules étant de l'ordre de grandeur de l'apport de solide induit par la rotation, la surface du talus devient alors relativement plane et présente une inclinaison égale à l'angle de repos dynamique. Le régime de roulement est le type de mouvement transversal le plus souvent rencontré dans les fours tournants dépourvus de releveurs car il est le plus favorable aux échanges de matière et de chaleur. On assiste alors à un mouvement continu des grains en surface du lit (la couche dite active) constamment alimenté par le solide venant du sein du lit. Les grains situés au sein du lit ont un mouvement circulaire solidaire de celui de la paroi.

### 1.2.2 Historique

Il existe deux types de modèles décrivant l'écoulement et le mélange de particules dans un four tournant. Le premier considère que la phase solide peut être assimilée à un fluide idéal (modèle de distribution axiale : Axial Distribution Model). Le second modèle s'intéresse aux trajectoires des particules (Particle Trajectory Model) et considère la phase solide comme une structure granulaire.

[Danckwerts 1953] a été le premier à développer un modèle piston à dispersion axiale avec un nombre de Peclet adéquat mesuré expérimentalement. Par la suite, [Fan et Ahn 1961] utilisèrent le modèle ADM pour déterminer la distribution du temps de séjour et le coefficient de dispersion de la phase solide dans des tambours rotatifs. [Rutgers 1965] a vérifié la validité du modèle ADM dans le cas d'un mélange radial uniforme et a déterminé les coefficients axiaux de dispersion dans différentes configurations (chargement, vitesse de rotation, inclinaison du cylindre, régimes d'écoulement, conditions limites en entrée ou en sortie de four, caractéristiques morphologiques du solide). Dans leur étude, [Abouzeid et Fuerstenau 1980] utilisent un modèle identique et tentent de définir son domaine d'application. Ils notent trois conditions préalables : une vitesse axiale constante, un mélange radial assez important pour lisser la concentration quelle que soit

l'abscisse du cylindre et un coefficient de dispersion constant pour des conditions opératoires fixées. [Wes et al. 1976] ont amélioré le modèle ADM pour des systèmes de fours tournants avec des nombres de Peclet très importants. Une variante du modèle ADM a été proposée par [Mu et Perlmutter 1980]. Ce modèle considère que l'écoulement du solide peut être assimilé à N cascades, chacune de ces cascades étant constituée par une combinaison d'un réacteur piston et d'un réacteur parfaitement agité, reliés entre eux par dérivation et recyclage. Trois paramètres sont alors nécessaires et un de ces paramètres peut être accessible par des mesures expérimentales de distributions de temps de séjour. De même, [Sai et al. 1990] et [Groen et al. 1986] ont utilisé une série de N réacteurs parfaitement agités pour ajuster des distributions de temps de séjour expérimentales.

[Saeman 1951] fut le premier à proposer un modèle géométrique basé sur la trajectoire des particules afin de calculer le temps de séjour moyen dans un four tournant. L'idée de base de ce modèle est de considérer qu'en régime de roulement, les particules roulent en surface du talus en suivant la ligne de plus grande pente tandis que les particules au sein du lit tournent solidairement avec la paroi. Ce modèle permet de calculer la vitesse axiale moyenne des grains (fonction de l'inclinaison du four et de la pente locale du talus), le débit volumique du solide et le temps de séjour. [Vahl et Kigma 1952] et [Kramers et Croockewit 1952] ont validé ce modèle pour, respectivement, des fours horizontaux et inclinés. Leurs travaux s'intéressent également au calcul du temps de séjour moyen et de la rétention solide par le modèle PTM. [Rogers et Gardner 1979] ont, quant à eux, adapté le modèle de [Saeman 1951] et, à partir d'une simulation de type Monte Carlo, obtenu un bon accord des temps de séjour moyens avec l'expérience pour un tambour rotatif horizontal avec un taux de chargement variable. [Hehl et al. 1978] furent les premiers à combiner les modèles ADM et PTM, le modèle ADM étant utilisé afin d'évaluer les coefficients de dispersion à partir de l'expérience, alors que le temps de séjour moyen et le taux de chargement étaient calculés à partir d'une amélioration du modèle de [Vahl et Kigma 1952]. Le principal désavantage de cette méthode réside dans le fait que les deux modèles ne sont pas couplés. Les travaux de [Das Gupta et al. 1991] apparaissent comme une réelle avancée dans la modélisation par PTM. À partir de la cinématique des particules, ils déduisent une évaluation de la distance probable de leur roulement dans la couche active qui est introduite dans le modèle de [Saeman 1951]. De façon similaire, [Kohav et al. 1995] ont développé différents algorithmes stochastiques afin d'évaluer la position latérale ou radiale d'une particule à chaque cycle de roulement afin de déterminer la distribution de temps de séjour et la dispersion axiale. Ce modèle présente de plus l'avantage de prendre en compte la ségrégation de la phase solide, mais est limité au four horizontaux avec un taux de chargement constant. De nombreux autres travaux basés sur les PTM ont été réalisés ces dernières années, on peut citer par exemple [Das Gupta et al. 1991, Kohav et al. 1995, Langrish 1993, Lebas et al. 1995, Spurling et al. 2000] ou [Afacan et Masliyah 1990]. Enfin, plus récemment, [Wightman et al. 1998] ont cherché à introduire la dynamique des particules discrètes et les interactions dues aux collisions de particules à l'aide de la méthode des éléments discrets (DEM) pour simuler l'écoulement et le mélange des particules dans un cylindre rotatif.

Pour conclure, il est important de garder à l'esprit les limites des modèles évoqués précédemment :

- la trajectoire des particules est basée sur l'analyse géométrique de [Saeman 1951] et non pas sur la cinématique des milieux granulaires ;
- l'extrapolation des modèles de particules homogènes à des particules irrégulières a été peu traitée ;
- la modification des modèles pour prendre en compte les structures internes (chicanes...) est rarement considérée ;
- peu de modèles prennent en compte le rôle de la ségrégation (c'est-à-dire la percolation (petites particules tombant entre les grosses) et la cohésion (petites particules s'agglutinant les unes aux autres et sur les grosses)) ;
- l'optimisation de la conception géométrique de fours tournants à l'aide des relations empiriques donnant le temps de séjour moyen et l'écoulement n'est pas possible et demanderait des modèles plus sophistiqués.

## 1.3 Cas des fours tournants munis de releveurs

### 1.3.1 Transport des particules dans un four tournant muni de releveurs

De nombreux fours tournants sont équipés de releveurs (en forme de cornières, d'ailettes, *etc.*) dans le but de favoriser le brassage du solide. La poudre prise dans un releveur va être progressivement amenée par la rotation du four à une position à partir de laquelle elle va être déchargée et traverser le gaz. La charge solide peut ainsi être divisée en deux phases distinctes : une phase dense et une phase dispersée. La phase dispersée est composée des particules chutant dans le gaz et se déplaçant ainsi axialement grâce à l'inclinaison du four. La phase dense est constituée de la charge solide présente dans les releveurs et dans le fond du lit (dans le cas d'un four suffisamment chargé). Le déplacement axial de la phase dense s'explique par le roulement des particules dans les releveurs ou au fond du four dû à l'inclinaison du four, comme dans le modèle de [Saeman 1951]. D'après la figure 1.1, une particule partant de A est typiquement relevée par un releveur jusqu'à B, position à laquelle elle est déchargée.

À partir de B, cette particule chute jusqu'à atteindre le fond du four et la position C. Le déplacement axial (AC) est dû au déplacement en phase dispersée entre B et C et dépend à la fois de l'inclinaison du four et de l'existence d'un co- ou contre-courant gazeux qui entraîne la particule. Le four étant légèrement incliné, la particule se déplace ensuite axialement en phase dense de C vers D, position à laquelle la particule débute un nouveau cycle.



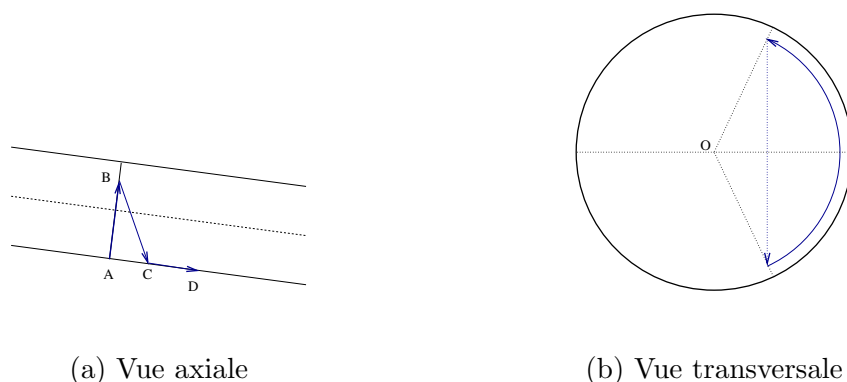


FIG. 1.1 – Transport d'une particule solide dans un four tournant muni de releveurs

### 1.3.2 Historique

De nombreux auteurs ont cherché de décrire le transport des particules dans les fours tournants à l'aide de modèles mécanistiques [Matchett et Sheikh 1990], [Baker 1992, Sherritt et Caple 1993, Sherritt et Caple 1994, Wang et al. 1994]. Ces modèles se basent sur un bilan de forces appliqué à une particule ou à un ensemble de particules chutant sous la forme d'un rideau de poudre afin de calculer le déplacement axial des particules. Ils sont basés sur la détermination de l'instant à partir duquel les particules quittent les releveurs et débutent leur chute. La conception d'un four tournant et donc des releveurs est en effet étroitement liée à leur capacité à mettre en contact les particules solides avec le courant gazeux. [Kelly et O'Donnell 1968] donnent les équations reliant le taux de chargement d'un four et le taux de chargement d'un releveur. [Baker 1988] a montré que l'angle de repos dynamique pouvait être utilisé pour calculer le chargement des releveurs quelle que soit leur position angulaire et a proposé des relations pour calculer le chargement de releveurs de géométrie classique. Il présente également une méthode permettant d'estimer le nombre optimal de releveurs afin de maximiser le taux de chargement. Cette méthode donne des résultats proches de la relation empirique de [Perry et Chilton 1974] qui indiquent que le nombre de releveurs généralement rencontré dans les fours tournants est compris entre  $6,6D$  et  $9,8D$ , avec  $D$  le diamètre du four<sup>2</sup>. [Kelly et O'Donnell 1992] ont complété ces travaux en proposant une méthode permettant d'obtenir une géométrie optimale du releveur à l'aide de la « distribution horizontale homogène » (EHD : « Equal Horizontal Distribution »). Cette distribution déchargerait la poudre de manière uniforme sur une surface plane introduite au milieu du four tournant. La géométrie des releveurs influe également sur la distribution de temps de séjour du solide dans le four. [Hatzilyberis et Androutsopoulos 1999] ont ainsi obtenu des temps de séjour différents pour des géométries de releveurs différentes. [Cao et Langrish 1999] proposent un inventaire des modèles de prédiction des distributions de temps de séjour du solide. [Revol et al. 2001] ont quant à eux développé un modèle permettant de calculer le

<sup>2</sup>Cette relation donne par exemple un nombre de releveurs de 3 pour un four FBFC de diamètre 350 mm, de 5 à 7 pour un four COGEMA de diamètre 750 mm, pour un nombre effectif de respectivement 4 et 6 releveurs.

chargement de relevours composés de trois segments.

Parmi ces modèles, celui de [Sherritt et Caple 1994], développé à l'origine pour simuler l'écoulement dans les fours de séchage de copeaux de bois, nous est apparu comme à la fois le plus général et le plus précis et c'est sur la base de ce modèle que nous avons mis au point la modélisation dynamique du four tournant de pyrohydrolyse présentée dans le Chapitre 2.

### 1.3.3 Définition de la nomenclature utilisée

#### 1.3.3.1 Généralités

Par la suite, les indices 1 et 2 désigneront respectivement les phases solides dispersée et dense. Ainsi, la rétention solide totale, quelle que soit la position axiale, est la somme des rétentions solides des deux phases :

$$M = M_1 + M_2, \quad (1.2)$$

$M$  : rétention solide totale (kg m<sup>-1</sup> de four)

$M_1$  : rétention solide de la phase dispersée (kg m<sup>-1</sup>)

$M_2$  : rétention solide de la phase dense (kg m<sup>-1</sup>)

De même, le flux massique solide total s'écrit :

$$F = F_1 + F_2 \quad (1.3)$$

$F$  : flux massique solide total (kg s<sup>-1</sup>)

$F_1$  : flux massique solide de la phase dispersée (kg s<sup>-1</sup>)

$F_2$  : flux massique solide de la phase dense (kg s<sup>-1</sup>)

La figure 1.2 représente un relevour du type cornière en déchargement, dont la position angulaire  $\theta$  est définie par le sommet de la face du relevour parallèle à la paroi du four. Les positions angulaires sont définies dans le sens direct. L'origine  $\theta = 0$  est placée comme l'indique la figure 1.2. Nous reprenons ici les notations et la méthodologie proposées par [Sherritt et Caple 1993].

#### 1.3.3.2 Définition de l'angle d'avalanche

La poudre présente dans un relevour forme, de la même façon que dans le fond du four, un talus. L'inclinaison de ce talus par rapport à l'horizontale définit l'angle d'avalanche. La poudre sera déversée du relevour si la position angulaire de celui-ci est supérieure à l'angle d'avalanche, appelé aussi angle de repos cinétique,  $\theta_{cin}$ .

[Schofield et Glikin 1962] ont montré qu'un bilan de forces appliqué à une particule quelconque de la surface libre permettait de déterminer théoriquement la valeur de l'angle d'avalanche :

$$\theta_{cin} = \arctan \left( \frac{\mu + Fr(\cos \theta - \mu \sin \theta)}{1 - Fr(\mu \cos \theta + \sin \theta)} \right) \quad (1.4)$$

$\theta_{cin}$  : angle d'avalanche, ou angle de repos cinétique (rad)

$\theta$  : position angulaire (rad)

$\mu$  : coefficient cinétique de frottement particule - particule

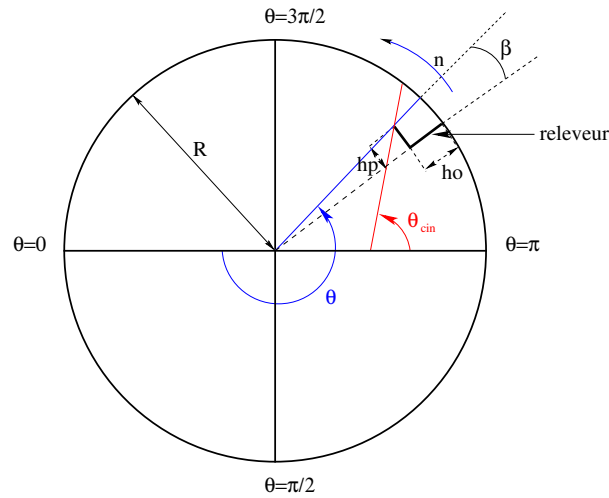


FIG. 1.2 – Nomenclature utilisée pour la modélisation

L'hypothèse faite que trois forces (centrifuge, gravitationnelle et de friction) sont à l'équilibre a été validée jusqu'à une valeur du coefficient cinétique de frottement,  $\mu$ , de 0,4. Dans la relation (1.4), seul le coefficient  $\mu$  définit les propriétés d'écoulement de la poudre. De la même façon que pour les angles de repos précédemment définis, la valeur de l'angle de repos cinétique semble être influencée par de nombreuses variables notamment les propriétés morphologiques telles que la taille, la forme et la densité des particules. La relation (1.4) ne peut être utilisée ici pour déterminer l'angle de repos cinétique puisque les coefficients de friction sont inconnus. Une détermination expérimentale de ce coefficient a été proposée par [Kelly et O'Donnell 1968] et consiste à fixer autour d'un tambour rotatif à intervalles réguliers des petits cylindres transparents à moitié remplis de poudre et de diamètre égal aux dimensions du releveur. Des photographies du tambour à différentes vitesses de rotation et positions angulaires permettent de déterminer l'angle de repos dynamique dans les cylindres puis, en considérant que l'angle d'avalanche et l'angle de repos dynamique sont identiques, le coefficient de friction à l'aide de la relation (1.4).

### 1.3.3.3 Degré de chargement et angle initial de déchargement

Contrairement au cas des fours dépourvus de releveurs dans lesquels le degré de chargement (ou taux de remplissage) est défini simplement comme la fraction de section transversale occupée par le lit de poudre, le degré de chargement des fours avec releveurs dépend de ces derniers de manière complexe, puisqu'il faut considérer la poudre piégée dans les releveurs, la poudre chutant des releveurs et, éventuellement, la poudre formant un lit dans la partie inférieure du four.

La figure 1.3 définit les différents degrés de chargement possibles. Elle montre également le comportement de la poudre dans une section du four. Les releveurs en déchargement remplissent

progressivement les releveurs vides, entraînant ainsi le transport de la poudre dans une section du four. Ainsi, un releveur vide à  $\theta = 0$  est rempli progressivement par la poudre se déversant des releveurs présents au-dessus de lui jusqu'à atteindre une position angulaire,  $\theta_{init}$ , à laquelle la poudre présente dans le releveur se déversera à son tour. L'inclinaison, par rapport à l'horizontale, de la surface des talus en déchargement est ici considérée égale à l'angle de repos cinétique.

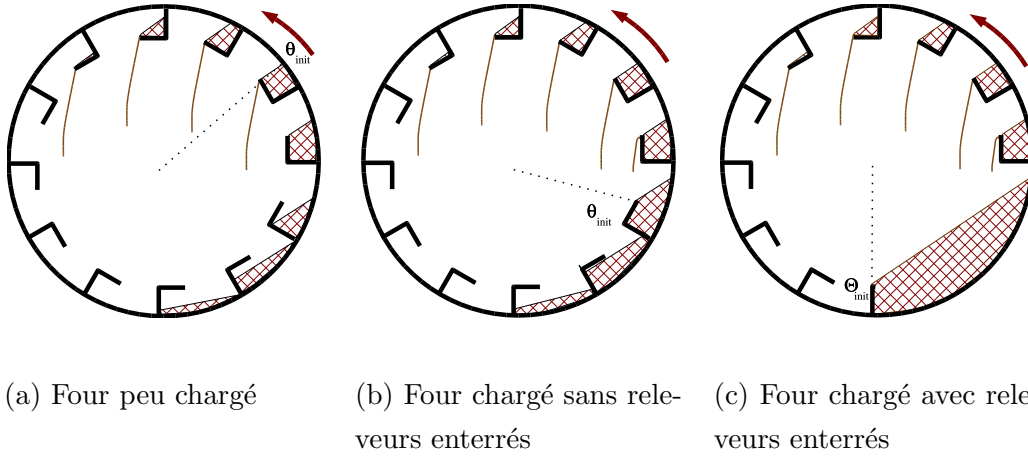


FIG. 1.3 – Degrés de chargement possibles pour un four tournant équipé de releveurs

L'angle initial de déchargement  $\theta_{init}$ , que nous emploierons comme une des variables principales du modèle dynamique, n'est pas une caractéristique de la poudre, mais doit plutôt être considéré comme un indicateur du degré de chargement du four :

- Pour  $\pi < \theta_{init} < 2\pi$ , l'angle initial de déchargement se trouve dans la moitié supérieure du four, le four est peu chargé ;
- pour  $0 < \theta_{init} < \pi$ , l'angle initial de déchargement se trouve dans la moitié inférieure du four, le four est chargé.
- pour  $0 < \theta_{init} < \theta_{cin} + \frac{\pi}{2}$ , le four tournant est extrêmement chargé.

La limite  $\theta_{cin} + \frac{\pi}{2}$  correspond à la position angulaire d'un releveur dont la face interne (parallèle à la paroi) est parallèle à la pente du lit de poudre. Par conséquent, seuls des angles de déchargement inférieurs à  $\theta_{cin} + \frac{\pi}{2}$  peuvent entraîner l'enterrement de certains des releveurs. Soit  $\theta_D$  la position angulaire atteinte par le talus du premier releveur en déchargement. [Sherritt et Caple 1993] proposent de considérer que les releveurs se trouvant à une position angulaire comprise entre  $\theta_{init} + \frac{2\pi}{N}$  ( $N$  étant le nombre de releveurs) et  $\theta_D$  seront enterrés par la poudre présente dans le premier releveur en déchargement.  $\theta_{init} + \frac{2\pi}{N}$  correspond à la position angulaire du releveur situé immédiatement après le premier releveur en déchargement. La figure 1.3-(c) représente ainsi schématiquement une situation avec un  $\theta_{init}$  tel que plusieurs releveurs soient enterrés. D'après la figure 1.4-a, on peut écrire, en première approximation, quand  $2R \gg h_o$  ( $h_o$  étant la hauteur du releveur dans la direction orthogonale à la paroi du four) :

$$\theta_D = 2\theta_{cin} + \pi - \theta_{init}. \quad (1.5)$$

Il existe au moins un releveur enterré par le talus du premier releveur en déchargement si et seulement si :

$$\underbrace{\theta_{init} + \frac{2\pi}{N}} < \theta_D \quad (1.6)$$

position angulaire du releveur  
situé à la suite du 1<sup>er</sup> releveur  
en déchargement

soit

$$\theta_{init} < \theta_{cin} + \left( \frac{\pi}{2} - \frac{\pi}{N} \right) \quad (1.7)$$

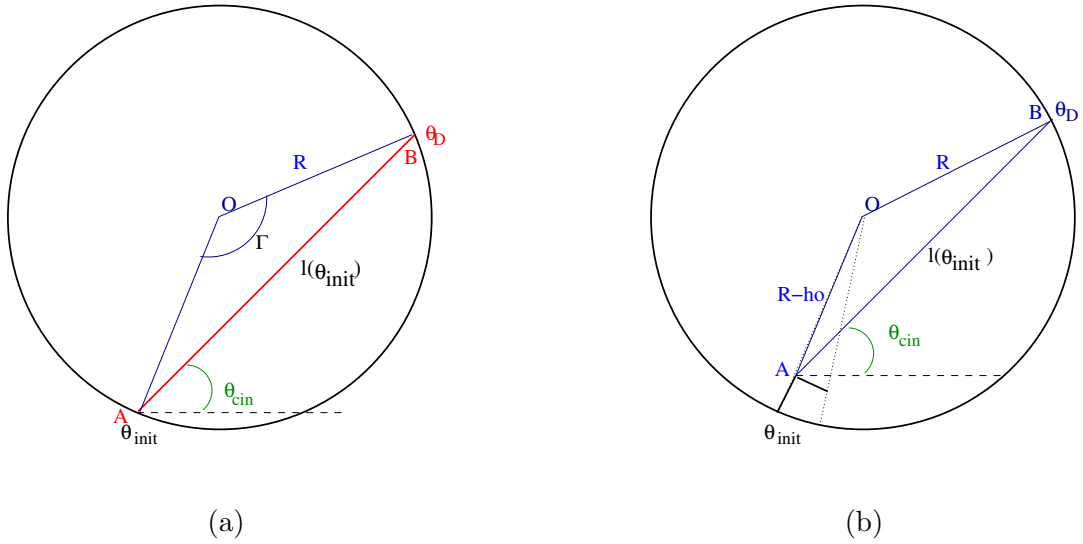


FIG. 1.4 – Détermination de  $\theta_D$  ( $\Gamma$  : angle de remplissage)

Pour un nombre de releveurs égal à quatre (four FBFC) et un angle d'avalanche égal à 45 degrés, on trouve par exemple que  $\theta_{init}$  doit être inférieur à 90 degrés pour qu'un releveur soit enterré d'après l'équation 1.7.

La détermination de la position angulaire  $\theta_D$  atteinte par le premier releveur en déchargement peut être précisée en fonction de  $l_{\theta_{init}}$  ( $l_{\theta_{init}}$  désignant la longueur du talus d'un releveur à la position angulaire  $\theta_{init}$ ) en prenant en compte la hauteur du releveur. D'après la figure 1.4-b, on a en effet :

$$l_{\theta_{init}}^2 = R^2 + (R - h_0)^2 - 2(R - h_0)R \cos(\theta_D - \theta_{init}) \quad (1.8)$$

d'où :

$$\theta_D = \theta_{init} + \arccos \left( \frac{R^2 + (R - h_0)^2 - l_{\theta_{init}}^2}{2(R - h_0)R} \right) \quad (1.9)$$

### 1.3.4 Vitesse de déchargement

On appelle loi de déchargement la relation entre la fraction de poudre chutant d'un releveur et sa position angulaire. Cette information est généralement la première qu'il est nécessaire d'obtenir pour être capable de prédire la répartition moyenne de la poudre dans une section du four. De nombreux auteurs se sont intéressés à la détermination expérimentale de cette loi.

En supposant que le talus de poudre d'un releveur en déchargement garde une inclinaison constante (égale à  $\theta_{cin}$ ) par rapport à l'horizontale lors du déchargement, on peut calculer la masse de poudre (par unité de longueur de four),  $dm$ , déchargée par-dessus le releveur quand celui-ci tourne d'un angle  $d\theta$  (cf. Fig. 1.5) :

$$dm = \rho_b \frac{(l \cdot l d\theta)}{2}, \quad (1.10)$$

$dm$  : masse de poudre par unité de longueur ( $\text{kg m}^{-1}$ )

$\rho_b$  : masse volumique apparente du lit de poudre ( $\text{kg m}^{-3}$ )

$l$  : longueur du talus de poudre présent dans le releveur (m)

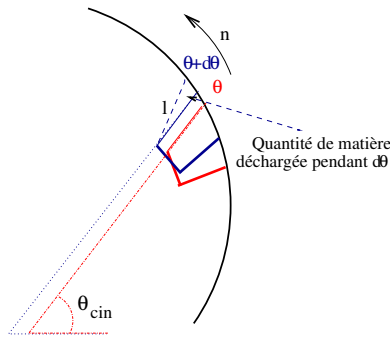


FIG. 1.5 – Exemple de releveur en déchargement

D'où la vitesse de déchargement pour  $\theta \in [\theta_{init}, 2\pi]$ , en  $\text{kg s}^{-1} \text{ m}^{-1}$  de four :

$$r_{\text{déch}} = \frac{dm}{dt} = \pi n \rho_b l^2 \quad (1.11)$$

$n$  : vitesse de rotation du four ( $\text{tr.s}^{-1}$ )

$t$  : temps (s)

Cette vitesse est, par l'intermédiaire de  $l$ , fonction de la position radiale  $\theta$  du releveur. La longueur de talus  $l(\theta)$  peut être entièrement calculée à partir des données géométriques du four ( $R$ ), des releveurs ( $h_o$  et  $h_p$ ) et de l'angle  $\theta_{cin}$ . Ce point sera expliqué en détail au § 3.4.1.2

### 1.3.5 Vitesse de roulement

D'après la gamme des vitesses de rotation des fours de pyrohydrolyse, on suppose que le mouvement des particules dans les releveurs est comparable au mode dit « de roulement » des fours

tournants sans équipements internes. Ainsi, le mouvement peut être décomposé de la manière suivante : les grains roulent sur la surface du lit de poudre du releveur, puis ré-intègrent le lit de poudre et ont alors un mouvement solidaire du releveur et donc de la paroi du four. En considérant que le chemin parcouru sur le talus par une particule est égal en moyenne à la moitié de la longueur de ce talus (*cf.* Fig. 1.6), le flux de particules qui roulent sur le talus est pour  $\theta \in [0, \theta_{init}]$  et en  $\text{kg s}^{-1} \text{ m}^{-1}$  de four :

$$r_{\text{roul}} = \pi n \rho_b \left( \frac{c}{2} \right)^2, \quad (1.12)$$

$c$  : longueur de talus dans un releveur ne déchargeant pas de poudre (m)

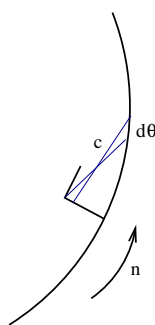


FIG. 1.6 – Exemple de releveur ne déchargeant pas de poudre

La détermination de la longueur  $c$  est relativement difficile dans la mesure où celle-ci, contrairement à  $l$ , dépend à la fois du degré de chargement et de la position angulaire. Afin de simplifier le modèle, [Sherritt et Caple 1993] proposent d'utiliser les approximations suivantes :

$$\begin{aligned} c(\theta) &\simeq 0 \text{ pour } \theta \in [0, \theta_f - \frac{2\pi}{N}] \\ c(\theta) &\simeq l(\theta_{init}) \text{ pour } \theta \in [\theta_f - \frac{2\pi}{N}, \theta_{init}] \end{aligned} \quad (1.13)$$

avec  $\theta_f = 2\pi - \theta_{init}$  dans le cas de fours peu chargés et  $\theta_f = \theta_{init}$  dans les fours chargés.

## 1.4 Conclusion

Afin d'étudier la dynamique du transport de la poudre dans un four tournant, nous avons rappelé les différents régimes de fonctionnement d'un four tournant dépourvu de releveurs, puis dans le cas du régime de roulement, nous avons proposé une étude bibliographique des modèles existant pour décrire le transport de la poudre dans ce type de four. Ces rappels sont nécessaires pour mieux appréhender le mouvement de la poudre tel qu'il existe dans les fours pourvus d'équipements internes et en particulier pourvus de releveurs. En effet, la phase solide se décompose alors en une phase dispersée et une phase dense qui a des propriétés de transport similaires à celles rencontrées dans les fours sans releveurs. Nous avons également défini les différentes variables dynamiques qui seront utilisées dans la modélisation mathématique présentée dans le chapitre suivant.





# Présentation du modèle dynamique

## Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>43</b>
<b>2.2</b>	<b>Mise en équation pour un taux de chargement donné</b>	<b>43</b>
2.2.1	Débits massiques solides	43
2.2.2	Rétentions massiques solides	55
2.2.3	Amélioration du modèle dynamique	59
<b>2.3</b>	<b>Évolution des variables dynamiques le long du four tournant</b>	<b>60</b>
2.3.1	Différentiation des équations	60
2.3.2	Intégration des équations	64
2.3.3	Calcul du profil de chargement et du temps de séjour	66
<b>2.4</b>	<b>Conclusion</b>	<b>67</b>

---

## 2.1 Introduction

Le but de ce chapitre est de déterminer les variables dynamiques décrivant le mouvement transversal et axial de la poudre pour les phases dense et dispersée et d'exprimer l'évolution de ces variables le long du four.

## 2.2 Mise en équation pour un taux de chargement donné

### 2.2.1 Débits massiques solides

#### 2.2.1.1 Débit massique solide de la phase dispersée

Les modèles mécanistiques de transport de solide cherchent à déterminer l'avance axiale de la phase dispersée à l'aide d'un bilan de forces appliqué aux particules lorsqu'elles chutent des releveurs. Dans cette approche, le plus difficile est de quantifier l'action du gaz sur le transport des particules.

### 2.2.1.1.1 Equation du mouvement

**Modèle de la sphère isolée (« Isolated Sphere Model »)** Les particules solides chutant des releveurs se déplacent axialement grâce au courant gazeux et à l'inclinaison du four. Si l'on considère que la traînée verticale est négligeable et que l'on peut assimiler la poudre chutant d'un releveur à un ensemble de particules sphériques isolées, les forces s'exerçant sur les particules sont :

- la force de gravité qui agit verticalement ;
- la force de traînée qui agit parallèlement à l'axe du four.

Si l'on écrit le principe fondamental de la dynamique projeté sur l'axe (Oz) du four (l'origine O de l'axe étant prise à l'entrée solide du four), on obtient pour une particule chutant à travers un contre-courant gazeux :

$$\rho_p \left(\frac{\pi}{6}\right) d_p^3 \frac{du_z}{dt} = \underbrace{\rho_p \left(\frac{\pi}{6}\right) d_p^3 g \sin \alpha}_{\text{force de pesanteur}} - \underbrace{\left(\frac{\pi}{4}\right) d_p^2 \rho_g (u_g - u_z)^2 \frac{C_D}{2}}_{\text{force de traînée}} \quad (2.1)$$

$\rho_p$  : masse volumique de la particule solide (kg m<sup>-3</sup>)

$\rho_g$  : masse volumique du gaz (kg m<sup>-3</sup>)

$d_p$  : diamètre de la particule solide (m)

$u_z$  : vitesse suivant  $z$  de la particule solide (m s<sup>-1</sup>)

$\alpha$  : inclinaison du four (rad)

$g$  : accélération de la pesanteur (m s<sup>-2</sup>)

$u_g$  : vitesse suivant  $z$  du contre-courant gazeux (m s<sup>-1</sup>)

$C_D$  : coefficient de traînée (-)

qui s'écrit de manière simplifiée :

$$\frac{du_z}{dt} = g \sin \alpha - K_{ISM} (u_g - u_z)^2 \quad (2.2)$$

$$K_{ISM} = \frac{3C_D \rho_g}{4d_p \rho_p} : \text{fonction de traînée (m}^{-1}\text{)}$$

Le coefficient de traînée  $C_D$  peut être déterminé dans le cas d'une sphère isolée à partir de la relation de SHILLER & NAUMANN :

$$C_D = \frac{24}{Re_p} \text{ pour } Re_p < 0,2 \quad (2.3)$$

$$C_D = \frac{24}{Re_p} (1 + 0,15 Re_p^{0,687}) \text{ pour } 0,2 < Re_p < 100 \quad (2.4)$$

$$Re_p = \frac{\rho_g d_p |u_g - u_z|}{\mu_g} : \text{nombre de Reynolds de la particule (-)}$$

$\mu_g$  : viscosité dynamique du gaz (Pa s)

Ce modèle a été utilisé par [Kelly et O'Donnell 1968] et comparé à des résultats expérimentaux. Les résultats obtenus montrent que le modèle théorique ne rend pas compte correctement du déplacement des particules. L'entraînement des particules par le gaz est en effet largement surestimé. Cette faiblesse du modèle peut être attribuée au fait que les particules chutent des releveurs sous forme de rideau. Une particule est partiellement protégée du gaz en contre-courant par le rideau de poudre dans lequel elle chute. C'est pourquoi la vitesse du gaz dans le rideau tend à être inférieure à la valeur moyenne dans le four. [Kelly et O'Donnell 1968] proposent ainsi de calculer la vitesse du gaz dans le rideau de poudre en égalisant les pertes de charge axiales calculées d'une part à travers le rideau et d'autre part, en dehors du rideau par friction sur les parois du four. [Kamke 1984] puis [Langrish 1989] ont, cependant, incorporé le modèle de sphère isolée sans correction dans leur modélisation de four tournant.

**Modèle proposé par [Sherritt et Caple 1994]** Conscients eux aussi du fait que la résolution des équations du modèle de la sphère isolée surestime l'effet du contre-courant gazeux sur le déplacement des particules, [Sherritt et Caple 1994] proposent de distinguer la vitesse du gaz dans le rideau de poudre de la vitesse superficielle  $u_g$ . A partir d'expérimentations dans une soufflerie, ils déterminent une corrélation empirique donnant la vitesse du gaz dans le rideau de poudre  $u_r$  en fonction de la vitesse de déchargement définie par l'équation 1.11 et de la hauteur de chute.

$$u_r = 1,546 u_g y(\theta)^{0,76} \left( \frac{dm}{dt} \right)^{-0,86} L^{-1,44} \quad (2.5)$$

$y(\theta)$  : hauteur de chute à partir d'une position angulaire  $\theta$  (m)

$L$  : longueur du four (m)

Le déplacement axial des particules est alors déterminé à partir de l'équation de mouvement pour une sphère isolée 2.2 mais en utilisant comme vitesse de gaz non pas la vitesse de gaz superficielle  $u_g$  mais la vitesse apparente dans le rideau  $u_r$  définie par l'équation 2.5. Cette corrélation n'est pas applicable dans le cas du four tournant de pyrohydrolyse du fait qu'elle a été déterminée empiriquement pour des matériaux aux propriétés physico-chimiques très différentes des poudres d'oxydes d'uranium.

**Modèle de chute en rideau (« Flat Plate Model ») [Baker 1992]** Le modèle proposé par [Baker 1992] tente d'améliorer la modélisation des interactions gaz-solide dans un four tournant par rapport au modèle de sphère isolée. Dans cette approche, les rideaux de poudre chutant des releveurs sont assimilés à des plaques planes poreuses.

Les forces s'exerçant sur un élément de rideau sont (*cf.* Fig. 2.1) :

- la force de pesanteur dont la composante suivant  $z$  s'écrit

$$F_{gz} = L_r \Delta Y e_r (1 - \varepsilon_r) \rho_p g \sin \alpha \quad (2.6)$$

$L_r$  : Longueur axiale (suivant  $z$ ) du rideau (m)  
 $e_r$  : épaisseur du rideau (m)  
 $\varepsilon_r$  : porosité du rideau ( - )  
 $\Delta Y$  : hauteur de l'élément de rideau considéré (m)

– la force de traînée qui peut s'écrire

$$F_{d_z} = -2L_r \Delta Y \rho_g (u_g - u_z)^2 \frac{C_D}{2} \quad (2.7)$$

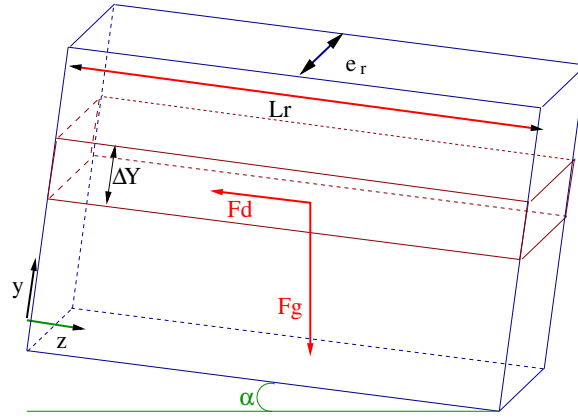


FIG. 2.1 – Représentation schématique du rideau de poudre

Le facteur 2 de l'équation 2.7 exprime le fait que la force de traînée s'exerce des deux côtés de la plaque. Toujours grâce au principe fondamental de la dynamique, on obtient :

$$\frac{du_z}{dt} = g \sin \alpha - K_{FPM} (u_g - u_z)^2 \quad (2.8)$$

$$K_{FPM} = \frac{C_D \rho_g}{e_r (1 - \varepsilon_r) \rho_p} : \text{fonction de traînée (m}^{-1}\text{)}$$

Le coefficient de traînée  $C_D$  peut être déterminé à partir des corrélations standards utilisées pour les disques [Baker 1992] :

$$C_D = \frac{1,328}{Re_r^{0,5}} \quad (2.9)$$

$$Re_r = \frac{\rho_g L_r |u_g - u_z|}{\mu_g} : \text{nombre de Reynolds d'une plaque de longueur } L_r.$$

**Utilisation du modèle de chute en rideau** L'intégration des équations de mouvement 2.2 ou 2.8 permet d'obtenir le déplacement axial des particules chutant depuis un releveur situé à une position angulaire  $\theta$  donnée.

L'intégration de l'équation de mouvement est faite entre  $t = 0$  et  $t_1(\theta)$ , temps de chute d'une particule de la position angulaire  $\theta$ . Le calcul de  $t_1(\theta)$  est développé en § 2.2.2.1. Cette intégration suppose comme conditions limites une vitesse et un déplacement nuls initialement.

Le déplacement axial de la phase dispersée effectué pendant un temps égal au temps de chute s'écrit :

$$\delta_1(\theta) = z(t_1(\theta)) - z(t = 0) \quad (2.10)$$

Dans le four de pyrohydrolyse, le mélange gazeux circule à contre-courant, il tend donc à diminuer le déplacement axial induit par l'inclinaison du four. Le déplacement axial positif maximum s'obtient pour une vitesse de gaz nulle et donc une force de traînée nulle soit

$$\delta_{1_{max}}(\theta) = \frac{g \sin \alpha}{2} t_1^2(\theta) \quad (2.11)$$

À partir des débits moyens de gaz pour une abscisse donnée, et connaissant la géométrie des fours et le taux de remplissage, la vitesse du gaz peut être calculée à cette abscisse. La figure 2.2 compare les termes de droite des relations 2.2 et 2.8 et donc l'effet sur le déplacement axial des particules. Cette figure illustre le fait que, dans notre cas (à savoir un contre-courant gazeux relativement faible), le modèle de sphère isolée ne peut être utilisé pour calculer le déplacement axial des particules, puisque la valeur de la force de traînée est alors beaucoup plus importante que la contribution de la pesanteur. Cette situation entraînerait un déplacement axial des particules dans le sens du contre-courant gazeux, situation qui ne semble pas se produire industriellement, même si cet effet pourrait exister de façon ponctuelle. En revanche, l'utilisation du modèle « Flat plate » permet d'inverser cette tendance. On observe alors que la contribution de la force de traînée est bien plus faible qu'avec le modèle de sphère isolée et généralement plus faible que l'effet de la pesanteur. On note enfin sur la figure 2.2 l'importance des paramètres du rideau,  $\varepsilon_r$  et  $e_r$ . Selon leurs valeurs, ceux-ci peuvent influencer ou non (traînée négligeable) le déplacement de la phase dispersée. La détermination de ces paramètres sera abordée dans le Chapitre 3.

Les modèles basés sur le calcul de la traînée d'une particule ou d'un rideau afin de déterminer le déplacement axial ont été comparés à l'expérience par [Earner 1994]. Ces résultats montrent que ces modèles sont peu fiables, les prédictions données par les modèles étant généralement éloignées des valeurs expérimentales. Une meilleure compréhension des facteurs influençant le déplacement des particules s'avère nécessaire.

**2.2.1.1.2 Application au cas du four tournant muni de releveurs** Le flux massique axial de la phase dispersée dû au déchargement d'un releveur à une position angulaire donnée s'écrit comme étant le produit de la vitesse de déchargement 1.11 par le déplacement axial  $\delta_1(\theta)$  :

$$f_1(\theta) = \pi n \rho_b l^2(\theta) \delta_1(\theta) \quad (2.12)$$

ce qui correspond en moyenne pour une révolution complète à

$$\bar{f}_1(\theta_{init}) = \frac{n\rho_b}{2} \int_{\theta_{init}}^{2\pi} l^2(\theta)\delta_1(\theta) d\theta \quad (2.13)$$

Le flux massique total de la phase dispersée correspond donc au produit du flux moyen par releveur par le nombre de releveurs  $N$  :

$$F_1(\theta_{init}) = \frac{n\rho_b N}{2} \int_{\theta_{init}}^{2\pi} l^2(\theta)\delta_1(\theta) d\theta \quad (2.14)$$

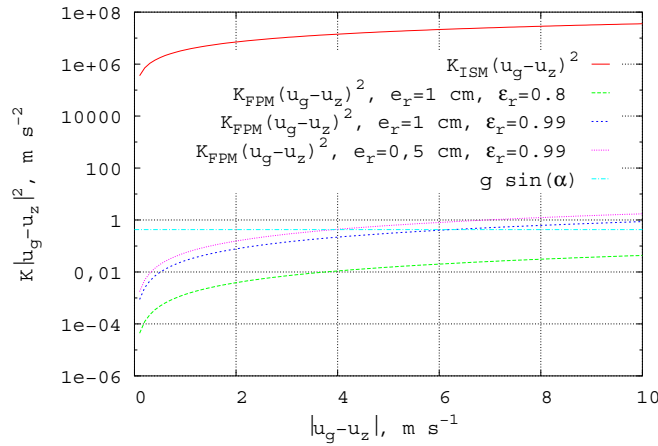


FIG. 2.2 – Évolution des fonctions de traînée multipliées par la vitesse relative au carré en fonction de la vitesse relative gaz-solide

### 2.2.1.2 Débit massique solide de la phase dense

**2.2.1.2.1 Cas des fours tournants dépourvus d'équipements internes** Comme il a été mentionné au § 1.2.2, de nombreux auteurs ont cherché à modéliser le mouvement axial de la charge solide dans un four tournant dépourvu de releveurs afin d'établir des relations donnant le temps de séjour en fonction des paramètres opératoires et des propriétés physico-chimiques du solide. La description du mouvement d'une particule solide à l'aide d'une approche géométrique a été utilisée par la plupart de ces auteurs. Cette description s'appuie sur la trajectoire typique d'une particule qui est supposée avoir lieu uniquement dans une couche fine à la surface du lit. Les particules avancent vers la sortie grâce à une série de cycles, composés d'un mouvement circulaire au sein du lit, sans composante axiale, et d'un mouvement linéaire en surface (Fig. 2.3). Le sein du lit n'a pas de mouvement relatif par rapport au tube tournant, ainsi une particule à une distance  $r$  de l'axe du tube décrit un arc de cercle dans le plan perpendiculaire à l'axe à la même vitesse angulaire que le tube. Lorsque cette particule atteint la surface du lit, elle dévale la pente du lit selon un angle par rapport à l'horizontale correspondant à l'angle de talus du solide.

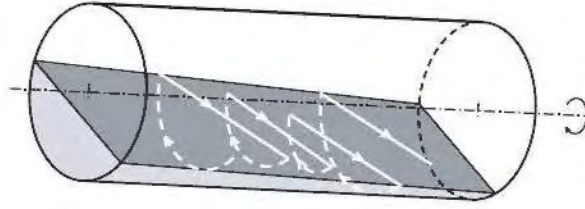


FIG. 2.3 – Chemin typique d'une particule selon l'approche géométrique [Debacq 2001]

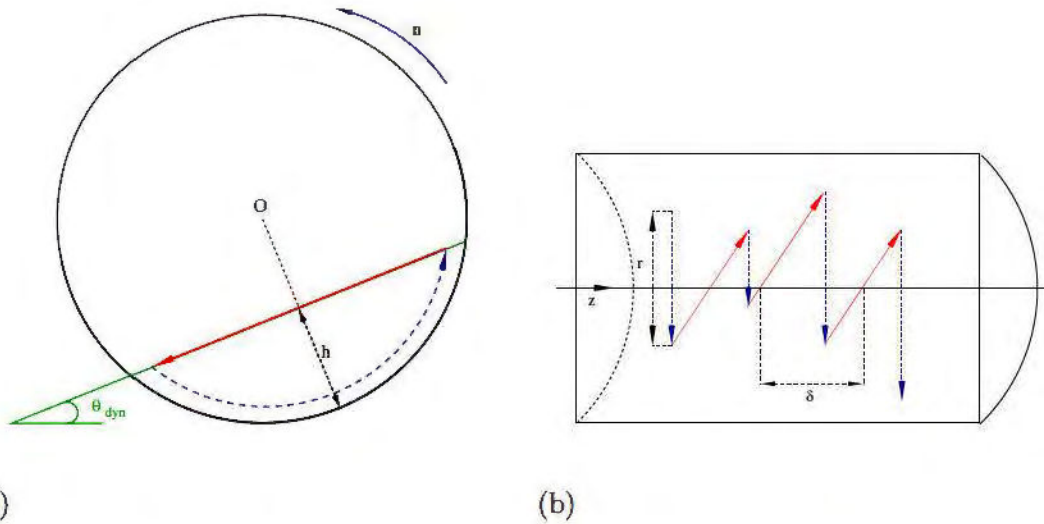


FIG. 2.4 – Vue schématique de la trajectoire d'une particule selon [Saeman 1951] (a) : Coupe transversale du four ; (b) : Coupe axiale du four (lit de poudre vu du dessus)

À partir de considérations géométriques et statistiques, [Saeman 1951] a montré que le déplacement axial moyen parcouru par une particule pendant un cycle s'écrivait (cf. FIG.2.4)

$$\delta = 2r \left( \frac{\tan \alpha}{\sin \theta_{dyn}} - \cot \theta_{dyn} \frac{dh}{dz} \right) = 2r \left( \frac{\tan \alpha}{\sin \theta_{dyn}} + \cot \theta_{dyn} \tan \gamma \right) \quad (2.15)$$

$h$  : hauteur du lit (m)

$r$  : déplacement transversal (m)

$\tan \gamma = -\frac{dh}{dz}$  avec  $\gamma$  : pente du lit par rapport à l'axe du four (rad)

Dans cette expression, le premier terme correspond au déplacement engendré par l'inclinaison de l'axe du four par rapport à l'horizontale (angle  $\alpha$ ), et le second à l'effet de l'inclinaison locale de la surface du lit par rapport à l'axe du four. Notons que [Li et al. 2002] ont abouti à une relation similaire en se basant non pas sur des considérations géométriques mais sur la cinématique des milieux granulaires :

$$\delta = 2r \cos^2 \gamma \left( \frac{\tan \alpha}{\sin \theta_{dyn}} + \cot \theta_{dyn} \tan \gamma \right), \quad (2.16)$$

or  $\cos \gamma \simeq 1$  dans la pratique. À partir de la relation 2.15, on peut déterminer la vitesse moyenne axiale des particules et par intégration, le débit massique. [Kramers et Croockewit 1952] proposent ainsi l'équation générale suivante (reprise par [Afacan et Masliyah 1990]) pour le débit massique total dans un four tournant :

$$F_{Kramers} = \frac{4\pi n R^3 \rho_b}{3 \sin \theta_{dyn}} \left( \tan \alpha - \cos \theta_{dyn} \frac{dh}{dz} \right) \left( \frac{2h}{R} - \left( \frac{h}{R} \right)^2 \right)^{\frac{3}{2}} \quad (2.17)$$

Si  $\alpha$  est petit et  $\tan \gamma \simeq \gamma$ , cette équation s'écrit sous la forme originale donnée par [Saeman 1951]

$$F_{Saeman} = \frac{4\pi n R^3 \rho_b}{3} \left( \frac{\alpha + \gamma \cos \theta_{dyn}}{\sin \theta_{dyn}} \right) \left( \frac{2h}{R} - \left( \frac{h}{R} \right)^2 \right)^{\frac{3}{2}} \quad (2.18)$$

Le débit massique réellement observé peut varier du cas idéal prévu par les modèles décrivant les trajectoires des particules, notamment lorsque le four tournant est équipé de structures internes telles que des chicanes. Ainsi, les travaux d'[Afacan et Masliyah 1990] ont montré que si les résultats expérimentaux étaient bien décrits par le modèle de [Saeman 1951] dans la plupart des cas, ils tendaient cependant à s'en éloigner lorsqu'un diaphragme était placé en bout de four. En effet, les modèles de trajectoires de particules prennent en compte uniquement les interactions particules-particules à l'aide de l'angle de repos dynamique. En revanche, ils ignorent les interactions existant entre les particules de la couche active et les équipements internes. [Li et al. 2002] proposent d'introduire un facteur de correction dans le calcul du débit massique et de l'évaluer par ajustement grâce à la méthode des moindres carrés appliquée aux résultats expérimentaux et théoriques :

$$F_{Saeman,correc} = \frac{4\varepsilon_F \pi n R^3 \rho_b}{3} \left( \frac{\alpha + \gamma \cos \theta_{dyn}}{\sin \theta_{dyn}} \right) \left( \frac{2h}{R} - \left( \frac{h}{R} \right)^2 \right)^{\frac{3}{2}} \quad (2.19)$$

$\varepsilon_F$  : facteur de correction, -

**2.2.1.2.2 Cas des fours tournants munis de releveurs** Dans le cas d'un four muni de releveurs, le déplacement axial de la phase dense peut être décomposé en deux contributions :

- le déplacement axial des particules présentes *dans les releveurs en déchargement* ;
- le déplacement axial des particules présentes *dans les releveurs ne se déchargeant pas* et le déplacement de *la charge solide en fond de four* si le four est extrêmement chargé (*i.e*  $0 < \theta_{init} < \theta_{cin} + \frac{\pi}{2}$ ).

**Déplacement axial des particules présentes dans les releveurs ne se déchargeant pas** Dans les releveurs ne se déchargeant pas, comme pour la charge au fond du four, le talus peut ne pas être parallèle à l'axe du four. Par conséquent, le déplacement axial des particules



pourra avoir pour origine l'inclinaison du four et la pente du talus par rapport à l'axe du four. Ces deux contributions sont en fait les mêmes que celles responsables du déplacement axial dans un four dépourvu d'équipements internes (*cf.* 2.2.1.2.1).

[Das Gupta et al. 1991] ont proposé de modifier le modèle de [Saeman 1951] en incluant des déviations aléatoires, dues aux collisions entre les particules, par rapport au chemin le plus probable. À l'aide de densités de probabilités, ils calculent un déplacement *moyen* égal à :

$$\langle \delta \rangle = \frac{4}{3} r_R \left( \frac{\tan \alpha}{\sin \theta_{cin}} - \cot \theta_{cin} \frac{dh}{dz} \right) \quad (2.20)$$

En supposant  $\alpha$  petit,  $r_R = \frac{c}{2}$  et  $\gamma = -\frac{dh}{dz}$ , on obtient le déplacement axial *moyen* dans un releveur, parcouru pendant un cycle, égal à :

$$\delta_2 = \frac{2c(\alpha + \gamma \cos \theta_{cin})}{3 \sin \theta_{cin}} \text{ pour } \theta \in [0, \theta_{init}] \quad (2.21)$$

$c$  : longueur de talus dans un releveur ne déchargeant pas de poudre (m)

Le flux massique pour un releveur ne déchargeant pas de poudre à une position angulaire  $\theta$  donnée s'écrit comme étant le produit du flux de particules qui roulent sur le talus du releveur 1.12 par le déplacement axial 2.21 :

$$f_2 = \pi n \rho_b c^3 \frac{(\alpha + \gamma \cos \theta_{cin})}{6 \sin \theta_{cin}} \text{ pour } \theta \in [0, \theta_{init}] \quad (2.22)$$

Dans ces équations et celles qui suivent, l'angle de repos cinétique est utilisé, conformément à [Sherritt et Caple 1993] qui assimile l'angle de repos dynamique et cinétique. Nous introduirons au § 2.2.3 la possibilité de prendre en compte également l'angle de repos dynamique.

### Déplacement axial des particules présentes dans les releveurs en déchargement

Les particules émergent à la surface du lit, roulent sur la surface, et se déchargent par dessus le bord du releveur parallèle à la paroi. En conséquence, si le four est horizontal, le déplacement axial sera nul et, si le four est incliné, les particules roulant sur le talus auront une composante de déplacement axial non nulle. Le déplacement axial peut donc s'écrire de manière similaire à l'équation 2.21 mais sans la contribution due à la pente du lit de poudre dans le releveur, *i.e.*

$$\delta'_2 = \frac{2\alpha l}{3 \sin \theta_{cin}} \text{ pour } \theta \in [\theta_{init}, 2\pi] \quad (2.23)$$

En effet, dans ce cas, la poudre s'échappe du releveur et il n'y a donc pas d'inclinaison entre la pente du lit et l'axe du four. Le flux massique pour un releveur en déchargement à une position angulaire  $\theta$  donnée s'écrit comme étant le produit de la vitesse de déchargement 1.11 par le déplacement axial 2.23 :

$$f'_2 = \frac{2\pi n \rho_b l^3 \alpha}{3 \sin \theta_{cin}} \text{ pour } \theta \in [\theta_{init}, 2\pi] \quad (2.24)$$

À partir de ces informations, [Sherritt et Caple 1993] proposent une expression du débit massique total de la phase dense en considérant séparément les cas « four chargé » et « four peu chargé ».

– Cas des fours peu chargés ( $\pi \leq \theta_{init} \leq 2\pi$ )

D'après [Sherritt et Caple 1993], le comportement de la poudre dans un releveur pendant une révolution est le suivant (*cf.* Fig. 2.5) :

1. A  $\theta = 0$ , le releveur considéré est vide. Il est ensuite rempli progressivement par la poudre se déversant des releveurs présents au-dessus de lui.
2. Jusqu'à atteindre la position  $\theta_f - \frac{2\pi}{N}$ , la poudre présente dans le releveur n'est pas déchargée et la pente du lit de poudre par rapport à l'axe du four est considérée comme nulle. Le flux massique peut donc être calculé par l'équation 2.22 avec  $\gamma = 0$ .
3. Puis, entre la position  $\theta_f - \frac{2\pi}{N}$  et l'angle de déchargement  $\theta_{init}$ , la poudre présente dans le releveur n'est toujours pas déchargée, mais une pente de lit non nulle par rapport à l'axe du four peut exister. L'expression 2.22 décrit le flux massique pour cet intervalle.
4. Enfin, entre la position  $\theta_{init}$  et  $2\pi$ , la poudre est déchargée par le releveur. On utilisera l'équation 2.24 pour calculer le flux massique.

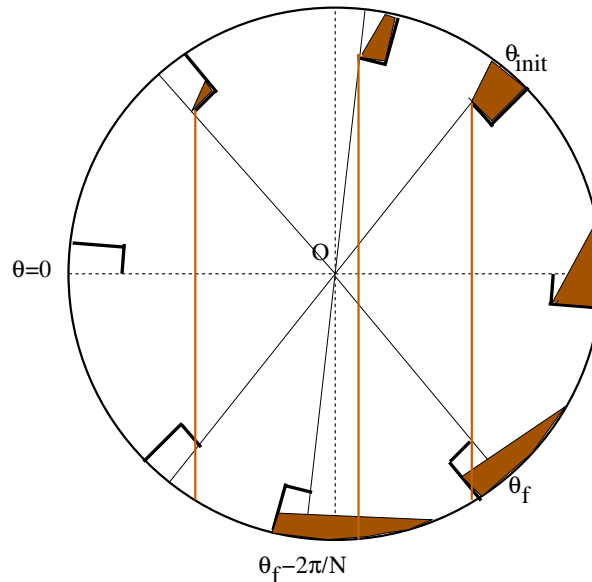


FIG. 2.5 – Comportement de la poudre dans un releveur pendant une révolution.  $\theta_{init}$  angle de déchargement initial,  $\theta_f = 2\pi - \theta_{init}$  : position angulaire à la verticale de  $\theta_{init}$

Connaissant donc l'histoire du chargement d'un releveur pendant une révolution, le débit massique total de la phase dense s'écrit en moyennant sur une révolution et en multipliant

par le nombre de releveurs :

$$F_{2,Sherritt}(\theta_{init}) = \frac{n\rho_b N}{12} \left( \frac{\alpha}{\sin \theta_{cin}} \int_0^{\theta_f - \frac{2\pi}{N}} c^3 d\theta + \frac{(\alpha + \gamma \cos \theta_{cin})}{\sin \theta_{cin}} \int_{\theta_f - \frac{2\pi}{N}}^{\theta_{init}} c^3 d\theta \right. \\ \left. + \frac{4\alpha}{\sin \theta_{cin}} \int_{\theta_{init}}^{2\pi} l^3 d\theta \right) \text{ si } \pi \leq \theta_{init} \leq 2\pi \quad (2.25)$$

On peut supposer que la pente des lits de poudre dans les releveurs est identique quelle que soit la position angulaire *i.e.*  $\gamma$  n'est pas fonction de  $\theta$ . En notant  $N_s$  le nombre de releveurs ne déchargeant pas de poudre et ayant un lit de poudre dont la pente est non nulle par rapport à l'axe,  $J$  l'intégrale de  $l^3$  et en approximant  $c(\theta)$  au moyen des équations 1.13, on obtient l'expression du débit massique total de la phase dense :

$$F_{2,Sherritt}(\theta_{init}) = \frac{n\rho_b}{6 \sin \theta_{cin}} (\pi N_s(\theta_{init})(\alpha + \gamma \cos \theta_{cin})l^3(\theta_{init}) + 2\alpha N J(\theta_{init})) \quad (2.26)$$

si  $\pi \leq \theta_{init} \leq 2\pi$ , avec

$$N_s(\theta_{init}) = \frac{N}{2\pi} (\theta_{init} - \theta_f) + 1 \\ J(\theta_{init}) = \int_{\theta_{init}}^{2\pi} l^3 d\theta$$

– Cas des fours chargés ( $0 < \theta_{init} < \pi$ )

En suivant le même raisonnement que dans le paragraphe précédent, on obtient, pour des fours chargés, une expression du débit massique total de la phase dense similaire à l'équation 2.26. Seules les expressions de  $J$  et de  $N_s$  sont différentes. Comme ( $0 < \theta_{init} < \pi$ ), on doit considérer que  $\theta_f = \theta_{init}$  et donc que

$$N_s = 1 \quad (2.27)$$

et

$$F_{2,Sherritt}(\theta_{init}) = \frac{n\rho_b}{6 \sin \theta_{cin}} (\pi (\alpha + \gamma \cos \theta_{cin})l^3(\theta_{init}) + 2\alpha N J(\theta_{init})) \text{ si } 0 \leq \theta_{init} \leq \pi \quad (2.28)$$

L'expression de  $J$  reste valable tant qu'il n'existe pas de releveur enterré. En revanche, pour les fours extrêmement chargés dans lesquels certains releveurs sont enterrés (entre  $\theta_{init} + \frac{2\pi}{N}$  et  $\theta_D$ ) il n'y a aucun déplacement axial dû à ces releveurs, d'où

$$J(\theta_{init}) = \int_{\theta_{init}}^{\theta_{init} + \frac{2\pi}{N}} l^3(\theta) d\theta + \int_{\theta_D}^{2\pi} l^3(\theta) d\theta \text{ pour } \theta_{init} \in \left[0, \theta_{cin} + \frac{\pi}{2}\right] \quad (2.29)$$

**2.2.1.2.3 Cas limite et similitude des expressions** Lorsqu'un four tournant équipé de releveurs est extrêmement chargé et que la taille des releveurs est négligeable devant le rayon ( $h_o \ll R$ ), le mouvement axial du lit de poudre se rapproche de celui observé dans les fours tournants dépourvus d'équipements internes. Il faut donc s'assurer de la cohérence des expressions décrivant le débit massique de la phase dense et vérifier que l'équation 2.28 décrit correctement

le débit massique d'un four dépourvu de releveurs. D'après la figure 2.6 et en faisant l'hypothèse que  $\theta_{dyn} \simeq \theta_{cin}$ , on peut écrire :

$$l(\theta_{init}) = 2\sqrt{2hR - h^2} \quad (2.30)$$

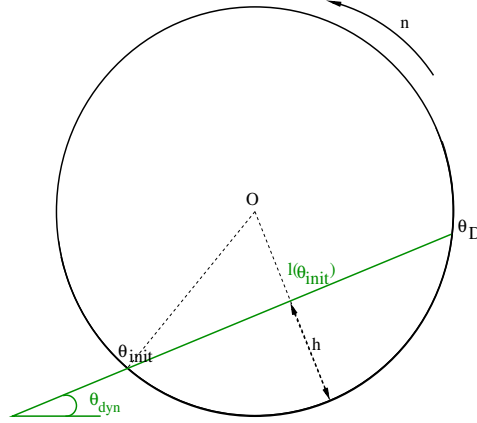


FIG. 2.6 – Représentation schématique du cas limite

En combinant les équations 2.30 et 2.28, on obtient :

$$F_{2,Sherritt}(\theta_{init}) = \frac{n\rho_b}{8 \sin \theta_{cin}} (\pi(\alpha + \gamma \cos \theta_{cin}) (2hR - h^2)^{\frac{3}{2}} + 2\alpha N J(\theta_{init})) \quad (2.31)$$

soit par comparaison à 2.18,

$$F_{2,Sherritt}(\theta_{init}) = F_{Saeman} + \underbrace{\frac{2\alpha n \rho_b N J(\theta_{init})}{6 \sin \theta_{cin}}}_{\text{terme additionnel représentant l'action des releveurs}} \quad (2.32)$$

La figure 2.7, qui compare les flux massiques,  $F_{2,Sherritt}$  et  $F_{Saeman}$ , illustre l'effet des releveurs sur le transport axial dans les fours LCU et FBFC exprimé par l'intermédiaire de l'angle  $\theta_{init}$  (plus  $\theta_{init}$  est petit, plus le four est chargé). On constate que quelque soit le four considéré (LCU ou FBFC), pour des angles de premier déchargement inférieurs à environ  $80^\circ$ , le flux massique  $F_{Saeman}$  est supérieur à  $F_{2,Sherritt}$ . La tendance s'inverse pour des angles de premier déchargement supérieur à  $80^\circ$ . Cette évolution s'explique par la longueur de talus,  $l(\theta_{init})$ . L'effet de la longueur du releveur orthogonal, plus grande dans le cas du four FBFC, se répercute sur les valeurs de  $F_{2,Sherritt}$  et  $F_{Saeman}$ . Une valeur plus importante de  $h_o$  accentue la différence entre  $F_{2,Sherritt}$  et  $F_{Saeman}$ .

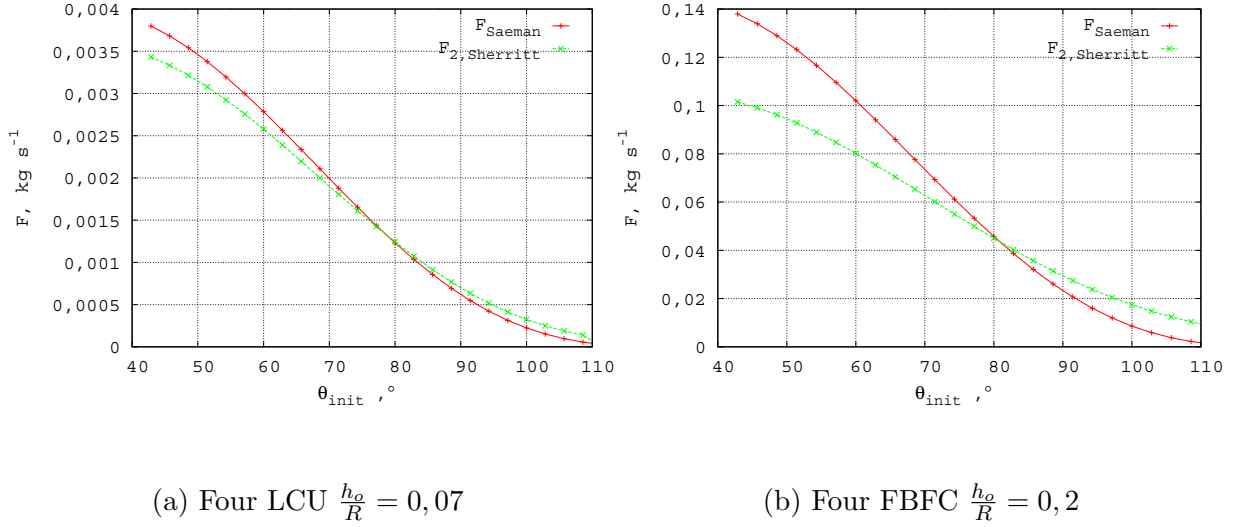


FIG. 2.7 – Évolution des flux massiques solides  $F_{2,Sherritt}$  et  $F_{Saeman}$  en fonction de l'angle de premier déchargement pour les fours LCU et FBFC (poudre d' $UO_2$ ,  $\theta_{cin}=32,5^\circ$ ,  $\gamma = 0^\circ$ )

## 2.2.2 Réentions massiques solides

### 2.2.2.1 Réention solide de la phase dispersée

La réention solide de la phase dispersée a pour origine le déchargement des releveurs. La contribution à cette réention d'un releveur en déchargement à la position angulaire  $\theta$  peut s'écrire comme étant le produit de la vitesse de déchargement du releveur par le temps de chute  $t_1$

$$m_1(\theta) = \pi n \rho_b l^2 t_1 \text{ pour } \theta \in [\theta_{init}, 2\pi] \quad (2.33)$$

Ainsi, la réention solide moyenne ayant pour origine le déchargement de ce même releveur sur une révolution complète s'écrit

$$\bar{m}_1(\theta_{init}) = \frac{n \rho_b}{2} \int_{\theta_{init}}^{2\pi} l^2 t_1 d\theta \quad (2.34)$$

La réention totale moyenne de la phase dispersée correspond au produit de la réention solide moyenne pour un releveur par le nombre de releveurs :

$$M_1(\theta_{init}) = \frac{N n \rho_b}{2} \int_{\theta_{init}}^{2\pi} l^2 t_1 d\theta \quad (2.35)$$

Le temps de chute est calculé en faisant l'hypothèse que seule la gravité influe sur le temps de chute :

$$t_1(\theta) = \left( \frac{2y(\theta)}{g} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (2.36)$$

$y(\theta)$  : hauteur de chute à partir du bord d'un releveur situé à une position angulaire  $\theta$  (m)

Les calculs détaillés de la hauteur de chute sont présentés en Annexe . Le tableau 2.1 présente un récapitulatif des expressions de la hauteur de chute à partir d'une position angulaire.

Domaine de validité pour $\theta$	Expression de la hauteur de chute
$[\beta, \frac{\pi}{2} + \beta]$	$y(\theta) = 0$
$[\frac{\pi}{2} + \beta, \pi + \beta]$	$y(\theta) = -(R - h_o) \sin(\theta - \theta_{cin}) + (R^2 - (R - h_o)^2 \cos^2(\theta - \theta_{cin}))^{\frac{1}{2}}$
$[\pi + \beta, 2\pi]$	$y(\theta) = -l_t \sin(\theta) + (R^2 - l_t^2 \cos^2 \theta)^{\frac{1}{2}}$

TAB. 2.1 – Récapitulatif des hauteurs de chute suivant la position angulaire  $\theta$ .  $\beta = \arctan\left(\frac{h_p}{R-h_o}\right)$

### 2.2.2.2 Rétenion solide de la phase dense

**2.2.2.2.1 Cas des fours tournants munis de releveurs** La rétenion solide d'un releveur *déchargeant de la poudre* à une position angulaire  $\theta$  donnée correspond à la quantité de poudre qui sera déchargée entre  $\theta$  et l'angle  $2\pi$  pour lequel le releveur est vide. En intégrant l'équation 1.10, on obtient la rétenion solide d'un releveur à la position angulaire  $\theta$  :

$$m_2(\theta) = \frac{\rho_b}{2} \int_{\theta}^{2\pi} l^2 d\theta \text{ pour } \theta \in [\theta_{init}, 2\pi] \quad (2.37)$$

La rétenion solide dans un releveur *ne déchargeant pas de poudre* est composée de la poudre que ce même releveur a reçu entre la position  $\theta = 0$  où il est vide et sa position  $\theta$  actuelle. Cette quantité de matière reçue est calculée à partir de la quantité déchargée par les releveurs situés verticalement au-dessus. Pour un four peu chargé ( $\theta_{init} \in [\pi, 2\pi]$ ), un releveur va recevoir de la poudre entre  $\theta = 0$  et  $\theta = \theta_f$ ,

$$m_2(\theta) = \frac{\rho_b}{2} \int_{2\pi-\theta}^{2\pi} l^2 d\theta \text{ pour } \theta \in [0, \theta_f] \quad (2.38)$$

En revanche, ce même releveur ne recevra pas de poudre entre  $\theta = \theta_f$  et  $\theta = \theta_{init}$ , et la quantité de poudre reçue entre  $\theta_{init}$  et  $2\pi$  est :

$$m_2 = \frac{\rho_b}{2} \int_{\theta_{init}}^{2\pi} l^2 d\theta \text{ pour } \theta \in [\theta_f, \theta_{init}] \quad (2.39)$$

La rétenion solide totale de la phase dense s'écrit alors, en additionnant les contributions 2.37, 2.38, 2.39 au cours d'une révolution et en multipliant par le nombre de releveurs :

$$M_{2,Sherritt}(\theta_{init}) = \frac{N\rho_b}{4\pi} \left( \int_{\theta_{init}}^{2\pi} \int_{\theta}^{2\pi} l^2(\theta) d\theta d\theta + \int_0^{\theta_f} \int_{2\pi-\theta}^{2\pi} l^2(\theta) d\theta d\theta + (\theta_{init} - \theta_f) \int_{\theta_{init}}^{2\pi} l^2(\theta) d\theta \right) \quad (2.40)$$

Signalons ici que l'équation équivalente donnée par [Sherritt et Caple 1993] comporte une erreur de signe.

Pour un four chargé,  $\theta_{init} < \pi$ , donc un releveur ne déchargeant pas de poudre sera rempli de celle reçue entre  $\theta = 0$  et  $\theta$ , soit

$$m_2(\theta) = \frac{\rho_b}{2} \int_{2\pi-\theta}^{2\pi} l^2 d\theta \text{ pour } \theta \in [0, \theta_{init}] \quad (2.41)$$

La rétention solide totale de la phase dense s'écrit alors, en additionnant les contributions 2.37 et 2.41 :

$$M_{2,Sherritt}(\theta_{init}) = \frac{N\rho_b}{4\pi} \left( \int_{\theta_{init}}^{2\pi} \int_{\theta}^{2\pi} l^2(\theta) d\theta d\theta + \int_0^{\theta_{init}} \int_{2\pi-\theta}^{2\pi} l^2(\theta) d\theta d\theta \right) \quad (2.42)$$

**2.2.2.2.2 Cas des fours tournants dépourvus d'équipements internes** La rétention solide de la phase dense s'exprime de manière simple dans le cas d'un four tournant dépourvu d'équipements internes. En effet, la poudre forme un lit au fond du four, dont le volume est fonction de la hauteur du lit  $h$ . Ainsi, la rétention massique solide, par unité de longueur de four, s'écrit :

$$M = \rho_b A(h) \quad (2.43)$$

$A$  : section du lit ( $m^2$ )

avec

$$A(h) = R^2 \arccos\left(\frac{R-h}{R}\right) - (R-h)(2Rh - h^2)^{\frac{1}{2}} \quad (2.44)$$

**2.2.2.2.3 Cas limite et cohérence des expressions des rétentions** Ici encore, il est intéressant de vérifier la cohérence entre les expressions de rétention totale pour les fours avec et sans releveurs. En exprimant l'équation 2.44 en fonction de  $l(\theta_{init})$  grâce à 2.30, on obtient pour  $h_o = 0$

$$\begin{aligned} M_{Saeman} &= \rho_b A(\theta_{init}, h_o = 0) \\ &= \rho_b \left( R^2 \arccos \sqrt{1 - \left(\frac{l(\theta_{init})}{2R}\right)^2} - \frac{Rl(\theta_{init})}{2} \sqrt{1 - \left(\frac{l(\theta_{init})}{2R}\right)^2} \right) \end{aligned} \quad (2.45)$$

Ici, contrairement au cas du débit massique solide, la rétention massique solide donnée par 2.42 ne tend pas vers la rétention solide dans le cas d'un four dépourvu de releveurs 2.45 lorsque le four devient très chargé, *i.e.*  $\theta_{init}$  devient petit. Ce comportement n'est pas physiquement réaliste et nous avons cherché à améliorer le modèle de [Sherritt et Caple 1993] sur ce point. Nous avons tout d'abord identifié l'expression suivante de la rétention, qui assure la continuité entre les cas avec et sans releveurs quand  $\theta_{init}$  et  $N$  tendent vers 0 :

$$M_{2,lit+rel.}(\theta_{init}) = \rho_b A(\theta_{init}) + \left(\frac{N\rho_b}{4\pi}\right) \left( \int_0^{\theta_{init}} \int_{2\pi-\theta}^{2\pi} l^2(\theta) d\theta d\theta + \int_{\theta_D}^{2\pi} \int_{\theta}^{2\pi} l^2(\theta) d\theta d\theta \right) \quad (2.46)$$

Cette expression sépare la contribution du lit au fond du four (premier terme représentant le volume de poudre présent à la position  $\theta_{init}$ ) de la contribution des releveurs au-delà de l'angle

$\theta_D$  (cf. équation 2.42 avec  $\theta_D$  au lieu de  $\theta_{init}$ ). Cette expression combine l'expression de rétention solide typique des fours sans releveurs grâce au premier terme avec l'expression de la rétention solide proposée par [Sherritt et Caple 1993] à partir de la position  $\theta_D$ .

Nous avons ensuite cherché à définir une limite pour laquelle le calcul de la rétention solide bascule de l'expression 2.42 à 2.46. Cette limite peut être définie en comparant le volume de poudre relevé lorsque le releveur passe de la position  $\theta_{init}$  à  $\theta_D$  avec le volume de poudre présent dans le releveur à  $\theta_{init}$  (cf. Fig. 2.8).

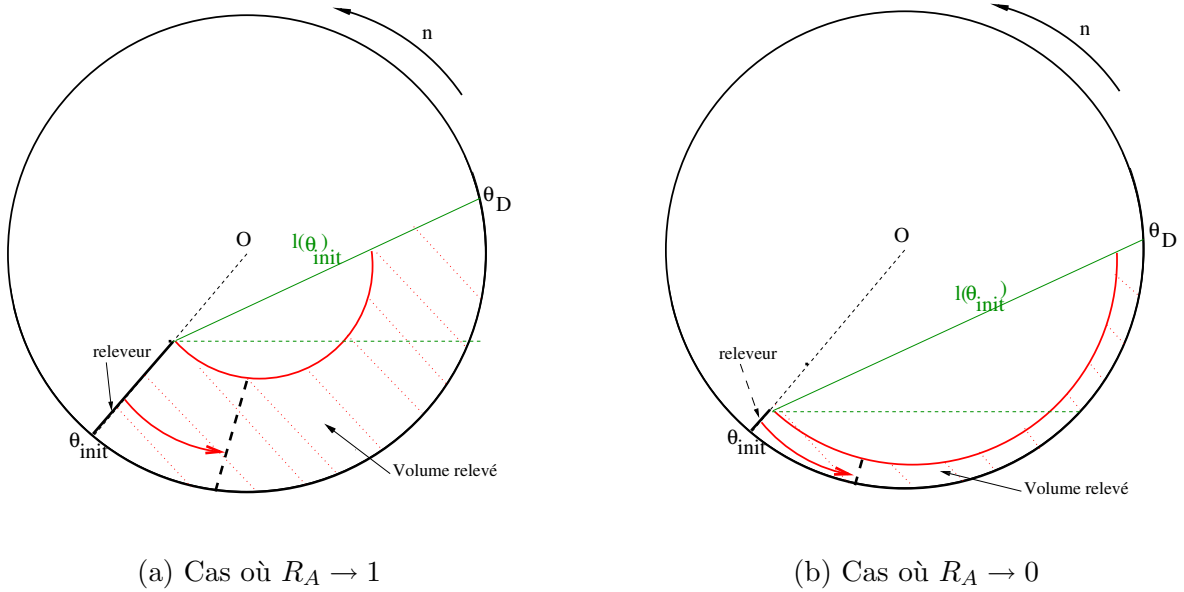


FIG. 2.8 – Illustration de la signification physique de  $R_A$  : (a) la poudre a tendance à être en majorité relevée, (b) une « faible proportion » de poudre sera en définitive relevée

Le rapport de ces deux volumes est donné par :

$$R_A(\theta_{init}, h_o) = \left( 1 - 2 \frac{(l_{\theta_{init}}^2 - h_o^2) \left( (R^2 + (R - h_o)^2 - l_{\theta_{init}}^2) \right)}{(R^2 - h_o^2) (\theta_D - \theta_{init})} \right)^{-1} \quad (2.47)$$

En effet, les figures 2.8 (a) et (b) montrent que dans le cas où  $R_A \rightarrow 1$ , l'action du releveur est importante, la poudre a tendance à être majoritairement relevée et la rétention solide de la phase dense tend vers l'expression 2.42. Alors que dans le cas où  $R_A \rightarrow 0$ , l'action du releveur est faible, peu de poudre sera en définitive relevée et le mouvement transversal de la poudre s'approchera d'un four sans releveur. Afin de conserver la continuité entre les différentes expressions de la rétention solide suivant le  $R_A$  considéré, nous proposons une relation les combinant :

$$M_2 = R_A M_{2,Sherritt} + (1 - R_A) M_{2,lit+rel}. \quad (2.48)$$

La rétention solide est calculée à la manière d'un barycentre, en utilisant comme poids  $R_A$  et  $1 - R_A$ . Les figures 2.9 (a) et (b) illustrent l'effet du releveur sur la valeur du paramètre  $R_A$ .



Elles montrent l'évolution des rétentions solides massiques calculées à partir des équations 2.46, 2.42 et 2.48 en fonction de l'angle de premier déchargement. L'évolution du paramètre  $R_A$  est également représentée. Au regard des valeurs de  $\frac{h_o}{R}$ , les releveurs du four LCU ont tendance à moins relever de poudre que ceux du four FBFC. Cette réalité physique se retrouve dans le calcul de la rétention solide de la phase dense tel que nous le proposons. Ainsi, la valeur de  $R_A$  dans le four LCU est toujours inférieure à celle du four FBFC ayant pour conséquence une rétention solide  $M_2$  plus proche de  $M_{2,lit+rel.}$  que de  $M_{2,Sherritt}$ . Alors que pour le four FBFC, l'effet est inverse : la taille plus importante des releveurs a tendance à privilégier le calcul de rétention solide d'après le modèle de [Sherritt et Caple 1994].

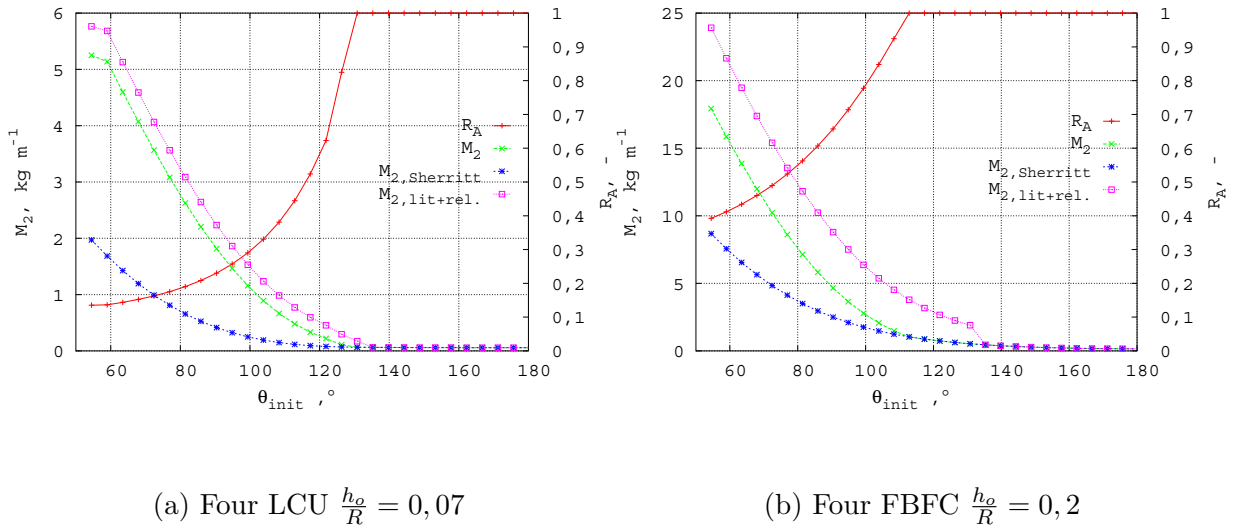


FIG. 2.9 – Évolution des rétentions solides d'après les différents modèles et évolution du paramètre  $R_A$  en fonction de l'angle de premier déchargement

La définition de cette limite  $R_A$  est bien sûr arbitraire même si elle repose sur une réalité physique. On pourrait imaginer d'autres formulations pertinentes de l'effet des releveurs sur le calcul de la rétention solide. De la même façon, une répartition différente des poids dans le calcul de la rétention solide, pour favoriser par exemple, un cas limite par rapport à l'autre pourrait être proposée.

### 2.2.3 Amélioration du modèle dynamique

L'hypothèse faite précédemment sur la quasi-égalité des angles dynamiques de repos et des angles d'avalanche n'est pas toujours une hypothèse réaliste (*cf.* Partie I - Chapitre 3). Afin de s'affranchir de cette hypothèse, le débit massique et la rétention massique solide de la phase dense peuvent être réécrits afin de prendre en compte le cas où les angles diffèrent fortement. L'utilisation du paramètre adimensionnel  $R_A$  précédemment introduit permet de prendre en compte le cas où le comportement du four tournant est proche d'un four sans releveur. La

relation 2.28 peut donc être réécrite de la façon suivante :

$$F_{2,lit+rel.} = \underbrace{\frac{n\rho_b}{6 \sin \theta_{dyn}} \left( \pi(\alpha + \gamma \cos \theta_{dyn}) l_{lit,dyn}^3 \right)}_{F_{lit,dyn}} + \frac{\alpha N J(\theta_{init}) n \rho_b}{3 \sin(\theta_{cin})} \quad (2.49)$$

où  $l_{lit,dyn}^3$  représente la longueur du talus calculée en utilisant l'angle dynamique de repos comme angle d'équilibre de la poudre. Une nouvelle relation donnant le débit massique de la phase dense, similaire à 2.48 peut donc s'écrire :

$$F_2 = R_A F_{2,Sherritt} + (1 - R_A) F_{2,lit+rel.} \quad (2.50)$$

De même, la rétention solide de la phase dense,  $M_{2,lit+rel.}$ , peut être réécrite afin de prendre en compte l'angle d'avalanche et l'angle de repos dynamique dans le cas où le comportement de la phase dense tend vers celui d'un four sans releveurs. Pour cela, il faut réécrire le terme représentant la poudre dans le fond du four tel que

$$M_{2,lit+rel.} = \rho_b A(\theta_{init}) + \underbrace{\left[ \text{rétention solide correspondant à la poudre présente dans les releveurs} \right]}_{=2^{nd} \text{ Terme de droite de l'équation 2.46}} \quad (2.51)$$

avec

$$A(\theta_{init}) = \frac{R^2}{2} (\theta_D - \theta_{init}) - \sqrt{s(s-a)(s-b)(s-c)} \quad (2.52)$$

où

$$a = R, b = R - h_0, c = l_{lit+rel.} \text{ et } s = \frac{a+b+c}{2} \text{ et } \theta_D = \theta_{init} + \arccos \left( \frac{R^2 + (R-h_0)^2 - l_{lit+rel.}^2}{2(R-h_0)R} \right)$$

Finalement, on obtient des expressions des débits et des rétentions massiques solides prenant en compte à la fois l'effet plus ou moins important des releveurs et les angles de talus différents qui coexistent dans une section de four.

## 2.3 Évolution des variables dynamiques le long du four tournant

### 2.3.1 Différentiation des équations

On dénombre 9 variables :  $\theta_{init}$ ,  $\gamma$ ,  $\frac{M}{\rho_b}$ ,  $\frac{M_1}{\rho_b}$ ,  $\frac{M_2}{\rho_b}$ ,  $\frac{F}{\rho_b}$ ,  $\frac{F_1}{\rho_b}$ ,  $\frac{F_2}{\rho_b}$ ,  $R_A$ , dont on cherche à connaître l'évolution le long du four. Pour avoir un système fermé, il faut donc disposer de neuf équations. Le paragraphe 2.2 a permis d'écrire sept équations pour calculer les variables suivantes :  $M$  (1.2),  $F$  (1.3),  $F_1$  (2.14),  $F_2$  (2.50),  $M_1$  (2.35),  $M_2$  (2.48) et  $R_A$  (2.47). Toutes ces équations dépendent de manière explicite de  $\theta_{init}$  et non pas de  $z$ . De plus, en se fixant un profil de conversion et en supposant connue  $\rho_b(z)$ , on obtient une équation de plus :  $\frac{F}{\rho_b} = f(z)$ . Pour résoudre le système, plusieurs méthodes numériques sont possibles. Nous avons décidé de travailler sur un système d'équations qui soient toutes différentielles, ce qui simplifie la résolution en évitant notamment le calcul des intégrales doubles. Une dernière équation est nécessaire pour fermer le système. Il s'agit de l'équation différentielle décrivant l'évolution de la rétention solide totale. Ici encore, afin

de rester cohérent dans la description proposée, il faut introduire le paramètre adimensionnel  $R_A$  dans le calcul de la rétention solide totale tel que :

$$\begin{aligned}
 M &= M_1 + M_2 \\
 &= M_1 + (R_A M_{2,Sherritt} + (1 - R_A) M_{2,lit+rel.}) \\
 &= R_A \underbrace{(M_1 + M_{2,Sherritt})}_{M_{Sherritt}} + (1 - R_A) \underbrace{(M_1 + M_{2,lit+rel.})}_{M_{Afacan}}
 \end{aligned} \tag{2.53}$$

D'où,

$$\begin{aligned}
 \frac{dM}{dz} &= R_A \frac{dM_{Sherritt}}{dz} + (1 - R_A) \frac{dM_{Afacan}}{dz} + \underbrace{\frac{dR_A}{dz}}_{(M_{Sherritt} - M_{Afacan})} \\
 &= \frac{dR_A}{d\theta_{init}} \cdot \frac{d\theta_{init}}{dM} \cdot \frac{dM}{dz}
 \end{aligned} \tag{2.54}$$

soit en utilisant la relation 2.53 :

$$\frac{dM}{dz} = \frac{R_A \frac{dM_{Sherritt}}{dz} + (1 - R_A) \frac{dM_{Afacan}}{dz}}{1 - \frac{dR_A}{d\theta_{init}} \cdot \frac{d\theta_{init}}{dM} \cdot \frac{M - M_{Afacan}}{R_A}} \tag{2.55}$$

[Sherritt et Caple 1994] proposent de décrire l'évolution de la rétention solide en fonction de l'abscisse du four de la façon suivante :

$$\frac{d}{dz} \left( \frac{M_{Sherritt}}{\rho_b} \right) \simeq -\gamma \cdot l(\theta_{init}) \cdot N_s \tag{2.56}$$

Cette équation suppose que seuls les releveurs ne déchargeant pas de poudre et contenant un lit de poudre ayant une pente avec l'axe du four non nulle vont contribuer à l'évolution de la rétention solide totale. On peut par ailleurs noter que cette équation est équivalente, pour  $N_S = 1$  à l'équation 2.86 (*cf.* plus loin), qui représente l'évolution du taux de remplissage dans un four dépourvu de releveurs :

$$\frac{d}{dz} \left( \frac{M_{lit+rel.}}{\rho_b} \right) = -\gamma \cdot l_{lit,dyn}(\theta_{init}) \tag{2.57}$$

Dans un premier temps, la différentiation de ces équations par rapport à  $\theta_{init}$  permet d'obtenir les équations différentielles suivantes :

– évolution de la rétention solide massique totale par rapport à  $\theta_{init}$  :

$$\frac{d}{d\theta_{init}} \left( \frac{M}{\rho_b} \right) = \frac{d}{d\theta_{init}} \left( \frac{M_1}{\rho_b} \right) + \frac{d}{d\theta_{init}} \left( \frac{M_2}{\rho_b} \right) \tag{2.58}$$

– évolution du débit solide massique total par rapport à  $\theta_{init}$  :

$$\frac{d}{d\theta_{init}} \left( \frac{F}{\rho_b} \right) = \frac{d}{d\theta_{init}} \left( \frac{F_1}{\rho_b} \right) + \frac{d}{d\theta_{init}} \left( \frac{F_2}{\rho_b} \right) \tag{2.59}$$

- évolution du débit solide massique de la phase dispersée 2.14 par rapport à  $\theta_{init}$  :

$$\frac{d}{d\theta_{init}} \left( \frac{F_1}{\rho_b} \right) = -\frac{nN}{2} \cdot l^2(\theta_{init}) \cdot \delta_1(\theta_{init}) \forall \theta_{init} \quad (2.60)$$

- évolution du débit solide massique de la phase dense 2.50 par rapport à  $\theta_{init}$  ( $F_2$  est une fonction de  $\theta_{init}$  et de  $\gamma$ )

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \theta_{init}} \left( \frac{F_2}{\rho_b} \right) &= R_A \frac{\partial}{\partial \theta_{init}} \left( \frac{F_{2,Sherritt}}{\rho_b} \right) + (1 - R_A) \frac{\partial}{\partial \theta_{init}} \left( \frac{F_{2,lit+rel.}}{\rho_b} \right) \\ &+ \frac{dR_A}{d\theta_{init}} \underbrace{\left( \frac{F_{2,Sherritt}}{\rho_b} - \frac{F_{2,lit+rel.}}{\rho_b} \right)}_{= \frac{F_2 - F_{2,lit+rel.}}{\rho_b R_A}} \end{aligned} \quad (2.61)$$

avec

- comme évolution du débit solide massique de la phase dense par rapport à  $\theta_{init}$  d'après [Sherritt et Caple 1993] 2.26 :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \theta_{init}} \left( \frac{F_{2,Sherritt}}{\rho_b} \right) &= \left( \frac{n}{6 \sin \theta_{dyn}} \right) \cdot \left( \pi \cdot (\alpha + \gamma \cos \theta_{dyn}) \right) \\ &\cdot \left( l_{lit,dyn}^3(\theta_{init}) \frac{dN_s}{d\theta_{init}} + 3N_s(\theta_{init}) \cdot l_{lit,dyn}^2(\theta_{init}) \frac{dl_{lit,dyn}}{d\theta_{init}} \right) \\ &+ 2\alpha N \frac{dJ}{d\theta_{init}} \end{aligned} \quad (2.62)$$

- comme évolution du débit solide massique de la phase dense par rapport  $\theta_{init}$  d'après [Afacan et Masliyah 1990] 2.49 :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \theta_{init}} \left( \frac{F_{2,lit+rel.}}{\rho_b} \right) &= \left( \frac{n}{6 \sin \theta_{dyn}} \right) \cdot \left( \pi \cdot (\alpha + \gamma \cos \theta_{dyn}) \right) \\ &\cdot \left( l_{lit,dyn}^3(\theta_{init}) \frac{dN_s}{d\theta_{init}} + 3N_s(\theta_{init}) \cdot l_{lit,dyn}^2(\theta_{init}) \frac{dl_{lit,dyn}}{d\theta_{init}} \right) \\ &+ \frac{\alpha N n}{3 \sin \theta_{cin}} \frac{dJ}{d\theta_{init}} \end{aligned} \quad (2.63)$$

- comme évolution du paramètre adimensionnel  $R_A$  par rapport à  $\theta_{init}$  :

$$\frac{dR_A}{d\theta_{init}} \text{ obtenu numériquement à l'aide de la relation 2.47} \quad (2.64)$$

- évolution de la rétention solide massique de la phase dispersée 2.35 par rapport à  $\theta_{init}$  :

$$\frac{d}{d\theta_{init}} \left( \frac{M_1}{\rho_b} \right) = -\frac{nN}{2} \cdot l^2(\theta_{init}) \cdot t_1(\theta_{init}) \forall \theta_{init} \quad (2.65)$$

- évolution de la rétention solide massique de la phase dense 2.48 par rapport à  $\theta_{init}$  :

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\theta_{init}} \left( \frac{M_2}{\rho_b} \right) &= R_A \frac{d}{d\theta_{init}} \left( \frac{M_{2,Sherritt}}{\rho_b} \right) + (1 - R_A) \frac{d}{d\theta_{init}} \left( \frac{M_{2,lit+rel.}}{\rho_b} \right) \\ &+ \frac{dR_A}{d\theta_{init}} \underbrace{\left( \frac{M_{2,Sherritt}}{\rho_b} - \frac{M_{2,lit+rel.}}{\rho_b} \right)}_{= \frac{M_2 - M_{2,lit+rel.}}{\rho_b R_A}} \end{aligned} \quad (2.66)$$

avec

- comme évolution de la rétention solide massique de la phase dense (2.40 ou 2.42) par rapport à  $\theta_{init}$  d'après [Sherritt et Caple 1993] :

$$\frac{d}{d\theta_{init}} \left( \frac{M_{2,Sherritt}}{\rho_b} \right) = - \left( \frac{N}{4\pi} \right) \cdot l^2(\theta_{init}) \cdot (\theta_{init} - \theta_f) \text{ pour } \theta_{init} \in [\pi, 2\pi] \quad (2.67)$$

ou

$$\frac{d}{d\theta_{init}} \left( \frac{M_{2,Sherritt}}{\rho_b} \right) = - \left( \frac{N}{4\pi} \right) \cdot \left( \int_{2\pi}^{2\pi-\theta_{init}} l^2 d\theta + \int_{\theta_{init}}^{2\pi} l^2 d\theta \right) \text{ pour } \theta_{init} \in [0, \pi] \quad (2.68)$$

- comme évolution de la rétention solide massique de la phase dense par rapport à  $\theta_{init}$  d'après l'expression de  $M_{2,lit+rel.}$  2.46 :

$$\frac{d}{d\theta_{init}} \left( \frac{M_{2,lit+rel.}}{\rho_b} \right) = \frac{dA}{d\theta_{init}} - \left( \frac{N}{4\pi} \right) \cdot \left( \int_{2\pi}^{2\pi-\theta_{init}} l^2 d\theta + \frac{d\theta_D}{d\theta_{init}} \int_{\theta_D}^{2\pi} l^2 d\theta \right) \quad (2.69)$$

pour  $\theta_{init} \in [0, \pi]$

Il est ensuite possible d'obtenir les évolutions des variables en fonction de  $z$  :

- évolution de l'angle de premier déchargement  $\theta_{init}$  par rapport à  $z$  :

$$\begin{aligned} \frac{d\theta_{init}}{dz} &= \frac{1}{\frac{d}{d\theta_{init}} \left( \frac{M}{\rho_b} \right)} \cdot \frac{d}{dz} \left( \frac{M}{\rho_b} \right) \\ &= \frac{1}{\frac{d}{d\theta_{init}} \left( \frac{M_1}{\rho_b} \right) + \frac{d}{d\theta_{init}} \left( \frac{M_2}{\rho_b} \right)} \cdot \frac{d}{dz} \left( \frac{M}{\rho_b} \right) \end{aligned} \quad (2.70)$$

- évolution de la rétention solide de la phase dispersée  $M_1$  par rapport à  $z$  :

$$\frac{d}{dz} \left( \frac{M_1}{\rho_b} \right) = \frac{d}{d\theta_{init}} \left( \frac{M_1}{\rho_b} \right) \cdot \left( \frac{d\theta_{init}}{dz} \right) \quad (2.71)$$

- évolution de la rétention solide de la phase dense  $M_2$  par rapport à  $z$  :

$$\frac{d}{dz} \left( \frac{M_2}{\rho_b} \right) = \frac{d}{d\theta_{init}} \left( \frac{M_2}{\rho_b} \right) \cdot \left( \frac{d\theta_{init}}{dz} \right) \quad (2.72)$$

- évolution du débit solide de la phase dispersée  $F_1$  par rapport à  $z$  :

$$\frac{d}{dz} \left( \frac{F_1}{\rho_b} \right) = \frac{d}{d\theta_{init}} \left( \frac{F_1}{\rho_b} \right) \cdot \left( \frac{d\theta_{init}}{dz} \right) \quad (2.73)$$

- évolution du débit solide de la phase dense  $F_2$  par rapport à  $\gamma$  :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \gamma} \left( \frac{F_2}{\rho_b} \right) &= R_A \frac{\partial}{\partial \gamma} \left( \frac{F_{2,Sherritt}}{\rho_b} \right) + (1 - R_A) \frac{\partial}{\partial \gamma} \left( \frac{F_{2,Afacan}}{\rho_b} \right) \\ &\quad + \underbrace{\frac{\partial R_A}{\partial \gamma}}_{=0} \left( \frac{F_{2,Sherritt}}{\rho_b} - \frac{F_{2,Afacan}}{\rho_b} \right) \end{aligned} \quad (2.74)$$

avec, d'après 2.26

$$\frac{\partial}{\partial \gamma} \left( \frac{F_{2,Sherritt}}{\rho_b} \right) = \left( \frac{n}{6 \sin \theta_{cin}} \right) \cdot (\pi N_s (\theta_{init}) \cos \theta_{cin} \cdot l^3(\theta_{init})) \quad (2.75)$$

et avec, d'après 2.49

$$\frac{\partial}{\partial \gamma} \left( \frac{F_{2,lit+rel.}}{\rho_b} \right) = \left( \frac{n}{6 \sin \theta_{dyn}} \right) \cdot (\pi N_s (\theta_{init}) \cos \theta_{dyn} \cdot l_{lit+rel.}^3(\theta_{init})) \quad (2.76)$$

– évolution du débit solide de la phase dense  $F_2$  par rapport à  $z$  :

$$\frac{d}{dz} \left( \frac{F_2}{\rho_b} \right) = \frac{\partial}{\partial \gamma} \left( \frac{F_2}{\rho_b} \right) \cdot \frac{d\gamma}{dz} + \frac{\partial}{\partial \theta_{init}} \left( \frac{F_2}{\rho_b} \right) \cdot \frac{d\theta_{init}}{dz} \quad (2.77)$$

mais aussi

$$\frac{d}{dz} \left( \frac{F_2}{\rho_b} \right) = \frac{d}{dz} \left( \frac{F}{\rho_b} \right) - \frac{d}{dz} \left( \frac{F_1}{\rho_b} \right) \quad (2.78)$$

d'où l'évolution de la pente du lit  $\gamma$  par rapport à  $z$  :

$$\frac{d\gamma}{dz} = \frac{\frac{d}{dz} \left( \frac{F_2}{\rho_b} \right) - \frac{\partial}{\partial \theta_{init}} \left( \frac{F_2}{\rho_b} \right) \cdot \frac{d\theta_{init}}{dz}}{\frac{\partial}{\partial \gamma} \left( \frac{F_2}{\rho_b} \right)} \quad (2.79)$$

L'équation 2.79 est utilisée pour calculer  $\gamma$  et l'évolution du débit de la phase dense s'obtient par différence 2.78. Nous avons ainsi obtenu huit équations différentielles (2.55), (2.70), (2.71), (2.72), (2.73), (2.79), (2.78) et (2.64) décrivant chacune l'évolution d'une variable le long du four auxquelles il faut ajouter l'équation différentielle obtenue à partir du profil de conversion et décrivant l'évolution du débit solide total avec  $z$ .

## 2.3.2 Intégration des équations

### 2.3.2.1 Données nécessaires

**Conditions limites** Cette modélisation permet le choix des conditions limites. En tenant compte des contraintes et des relations existant entre les variables, on peut fixer :

- soit l'angle de premier déchargement à l'entrée ou à la sortie du four ;
- soit l'inclinaison du lit par rapport à l'axe du four en entrée ou en sortie ;
- soit la rétention solide totale *i.e.* le taux de remplissage en entrée ou en sortie de four.

**Profil de conversion** L'évolution du flux massique total  $F(z)$  et celle de la masse volumique apparente du lit de poudre  $\rho_b(z)$ , qui résultent de la conversion  $UO_2F_2 \rightarrow U_3O_8 \rightarrow UO_2$ , sont des données nécessaires au modèle dynamique. Ces variables se calculent facilement si l'on connaît les profils de composition du solide le long du four par :

$$F(z) = \rho_b(z)(x_{UO_2F_2}(z)M_{UO_2F_2} + x_{UO_{8/3}}(z)M_{UO_{8/3}} + x_{UO_2}(z)M_{UO_2})n_{UO_2F_2}(z=0) \quad (2.80)$$

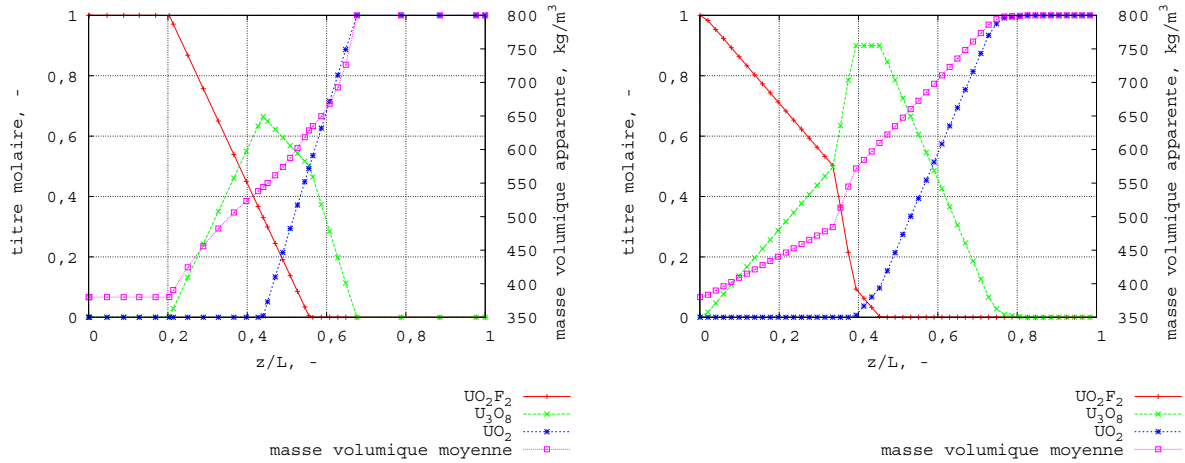
$n_{UO_2F_2}(z=0)$  : débit molaire d' $UO_2F_2$  en entrée de four (mol s<sup>-1</sup>)

$x_{UO_2F_2}(z), x_{UO_{8/3}}(z)$  et  $x_{UO_2}(z)$  : titres molaires à l'abscisse  $z$

et

$$\rho_b(z) = \frac{x_{UO_2F_2}(z)M_{UO_2F_2} + x_{UO_{8/3}}(z)M_{UO_{8/3}} + x_{UO_2}(z)M_{UO_2}}{x_{UO_2F_2}(z)\frac{M_{UO_2F_2}}{\rho_{b,UO_2F_2}} + x_{UO_{8/3}}(z)\frac{M_{UO_{8/3}}}{\rho_{b,U_3O_8}} + x_{UO_2}(z)\frac{M_{UO_2}}{\rho_{b,UO_2}}} \quad (2.81)$$

Les profils de conversion n'ayant pas été déterminés dans le cadre de cette étude, nous utiliserons comme données les profils de conversion supposés pour un four de pyrohydrolyse utilisés par [Debacq 2001], pour calculer le profil de chargement. Deux types de profils chimiques correspondant à des hypothèses différentes, représentés sur la figure 2.10, ont été retenus.



(a) Profil chimique 1

(b) Profil chimique 2

FIG. 2.10 – Exemples de profils de conversion d'après [Debacq 2001]

### 2.3.2.2 Méthode numérique

Le calcul des différentes dérivées doit être fait en suivant un ordre précis, les variables étant dépendantes les unes des autres. Cet ordre est explicité dans l'énumération qui suit :

1. Calcul de  $\frac{dR_A}{d\theta_{init}}$  par 2.64
2. Calcul de  $\frac{\partial}{\partial \gamma} \left( \frac{F_{2,Sherritt}}{\rho_b} \right)$ ,  $\frac{\partial}{\partial \gamma} \left( \frac{F_{2,Afacan}}{\rho_b} \right)$  et  $\frac{\partial}{\partial \gamma} \left( \frac{F_2}{\rho_b} \right)$  par 2.75 et 2.76 et 2.74
3. Calcul de  $\frac{\partial}{\partial \theta_{init}} \left( \frac{F_{2,Sherritt}}{\rho_b} \right)$ ,  $\frac{\partial}{\partial \theta_{init}} \left( \frac{F_{2,Afacan}}{\rho_b} \right)$  et  $\frac{\partial}{\partial \theta_{init}} \left( \frac{F_2}{\rho_b} \right)$  par 2.62, 2.63 et 2.61
4. Calcul de  $\frac{d}{d\theta_{init}} \left( \frac{M_1}{\rho_b} \right)$  et  $\frac{d}{d\theta_{init}} \left( \frac{F_1}{\rho_b} \right)$  par 2.65 et 2.60
5. Calcul de  $\frac{d}{d\theta_{init}} \left( \frac{M_{2,Sherritt}}{\rho_b} \right)$ ,  $\frac{d}{d\theta_{init}} \left( \frac{M_{2,lit+rel.}}{\rho_b} \right)$  et  $\frac{d}{d\theta_{init}} \left( \frac{M_2}{\rho_b} \right)$  par 2.67, 2.68 et 2.66
6. Calcul de  $\frac{d}{d\theta_{init}} \left( \frac{M}{\rho_b} \right)$  par 2.58 et  $\frac{d\theta_{init}}{dz}$  par 2.70
7. Calcul de  $\frac{d}{dz} \left( \frac{M_2}{\rho_b} \right)$ ,  $\frac{d}{dz} \left( \frac{M_1}{\rho_b} \right)$  et  $\frac{d}{dz} \left( \frac{F_1}{\rho_b} \right)$  par 2.72, 2.71 et 2.73
8. Calcul de  $\frac{d}{dz} \left( \frac{F_2}{\rho_b} \right)$ ,  $\frac{d\theta_{init}}{dz}$  et  $\frac{d\gamma}{dz}$  par 2.78, 2.70 et 2.79

Pour la résolution du système d'équations différentielles, nous avons utilisé le solveur standard odeint de [Press et al. 1992]. L'intégration de chaque équation fait appel à une méthode de RUNGE-KUTTA du quatrième ordre avec adaptation automatique du pas d'intégration.

### 2.3.3 Calcul du profil de chargement et du temps de séjour

#### 2.3.3.1 Profil de chargement des fours tournants dépourvus d'équipements internes

Il existe dans la littérature de nombreuses corrélations permettant de calculer le profil de chargement dans un four tournant dépourvu d'équipements internes. Nous allons nous intéresser plus précisément aux modèles utilisant l'approche géométrique du mouvement de la particule solide dans le lit. L'équation 2.18 établit ainsi une relation entre le débit massique solide et la hauteur du lit en fond de four. Connaissant les profils de conversion dans le four,  $\frac{F}{\rho_b}$  est connu en tout point, l'équation suivante peut alors être utilisée pour en déduire l'évolution de la hauteur du lit [Afacan et Masliyah 1990]

$$\frac{dh}{dz} = \frac{\alpha}{\cos \theta_{dyn}} - \frac{3 \tan \theta_{dyn}}{4\pi n R^3} \left( \frac{F}{\rho_b} \right) \left( \frac{2h}{R} - \left( \frac{h}{R} \right)^2 \right)^{-\frac{3}{2}} \quad (2.82)$$

[Das Gupta et al. 1991] ont proposé d'améliorer l'équation 2.82 en prenant en compte des déviations aléatoires des particules par rapport au chemin le plus probable :

$$\frac{dh}{dz} = \frac{\alpha}{\cos \theta_{dyn}} - \frac{3 \tan \theta_{dyn}}{4\pi n R^3} \left( \frac{F}{\rho_b} \right) \left( \frac{2h}{R} - \left( \frac{h}{R} \right)^2 \right)^{-\frac{3}{2}} \cdot \frac{\sqrt{\frac{2h}{R} - \left( \frac{h}{R} \right)^2} - \left( 1 - \frac{h}{R} \right)^2 \ln \left( \frac{1 + \sqrt{\frac{2h}{R} - \left( \frac{h}{R} \right)^2}}{1 - \frac{h}{R}} \right)}{\arccos \left( 1 - \frac{h}{R} \right) - \left( 1 - \frac{h}{R} \right) \sqrt{\frac{2h}{R} - \left( \frac{h}{R} \right)^2}} \quad (2.83)$$

La résolution de ces équations différentielles nécessite comme condition limite une hauteur de lit en entrée ou sortie de four.

A partir des profils de hauteur de lit ainsi calculés, le profil de chargement correspondant peut être obtenu. En effet, le taux de chargement,  $Z$ , s'écrit :

$$Z = \frac{A}{\pi R^2} = \frac{\text{section du lit de poudre}}{\text{section totale disponible}} \quad (2.84)$$

où la section du lit de poudre s'écrit en fonction de la hauteur de chargement (cf. équation 2.44). On peut aussi décrire l'évolution du taux de chargement sous forme différentielle, en écrivant que :

$$\frac{dZ}{dz} = \frac{1}{\pi R^2} \cdot \frac{dA}{dh} \cdot \frac{dh}{dz} \quad (2.85)$$

*i.e.*

$$\frac{dZ}{dz} = \frac{2(2Rh - h^2)^{\frac{1}{2}}}{\pi R^2} \cdot \frac{dh}{dz} \quad (2.86)$$



### 2.3.3.2 Profil de chargement des fours tournants munis de releveurs

Le taux de chargement s'écrit simplement dans le cas des fours munis de releveurs comme étant le rapport de la rétention solide totale,  $M$ , sur la rétention solide d'un four rempli de poudre :

$$Z = \frac{M}{\rho_b \pi R^2} \quad (2.87)$$

d'où d'après l'équation 2.56 ,

$$\frac{dZ}{dz} = - \frac{\gamma \cdot l(\theta_{init}) \cdot N_s(\theta_{init})}{\pi R^2} \quad (2.88)$$

Ici encore, la cohérence entre les expressions des profils de chargement pour les fours avec et sans releveurs est respectée, puisque pour un four extrêmement chargé,  $N_s(\theta_{init})$  est égal à un et que l'équation 2.30 est vérifiée.

### 2.3.3.3 Temps de séjour moyen

Le temps de séjour moyen de la poudre est une autre grandeur caractéristique de l'écoulement dans le four tournant, qui présente par ailleurs l'avantage d'être mesurable expérimentalement. Il est souvent estimé à l'aide de relations empiriques dépendant des conditions opératoires du four. Notre modèle dynamique permet d'accéder au temps de séjour à partir des variables dynamiques calculées lors de la résolution des équations différentielles présentées précédemment. Ainsi, le temps de séjour s'exprime simplement à partir du rapport de la rétention solide massique totale et du débit massique total comme :

$$\tau_s = \int_0^L \frac{M(z)}{F(z)} dz \quad (2.89)$$

Cette expression est valide que le four soit ou non équipé de releveurs. Puisqu'on suppose connue l'évolution du débit massique total  $F$ , cette expression montre que si le temps de séjour donné par le modèle est supérieur au temps de séjour expérimental, cela signifie que l'évaluation par le modèle de la rétention massique totale est surestimée par rapport à la valeur expérimentale.

De nombreux auteurs ont comparé les valeurs expérimentales aux valeurs issues de la modélisation et tenté d'expliquer les différences observées. Rappelons que ces travaux se sont limités aux fours tournants sans releveurs. [Kramers et Croockewit 1952] ont montré une déviation systématique entre l'expérience et la modélisation : les rétentions solides calculées par la modélisation pour des fours peu chargés étaient trop faibles et trop importantes pour des fours chargés. De plus, ils ont observé une meilleure adéquation du modèle pour des fours munis de diaphragmes en sortie que pour les fours sans diaphragme.

## 2.4 Conclusion

Nous avons dérivé l'ensemble des équations différentielles permettant de décrire le transport de la poudre dans un four tournant équipé de releveurs. On distingue le transport en phase dispersée (pluie de poudre chutant des releveurs) et en phase dense (lits de poudre dans les releveurs

et au fond du four). L'originalité de notre modèle, basé sur les travaux de [Sherritt et Caple 1994], consiste à prendre en compte l'effet des releveurs en fonction de leurs caractéristiques techniques et du taux de remplissage du four. Le modèle est applicable à tous types de fours et de releveurs. Il permet aussi, contrairement à celui de [Sherritt et Caple 1994], de retrouver les résultats des modèles classiques de four tournant sans releveur dans le cas limite où la taille des releveurs est négligeable devant le rayon du four. On peut en outre tenir compte d'angles d'avalanche différents des angles dynamiques de repos dans le calcul des variables.

Après résolution numérique des équations, on obtient l'évolution le long de l'axe du four des variables suivantes : débits massiques solides (total, de la phase dense, de la phase dispersée), rétentions solides (totale, de la phase dense, de la phase dispersée), angle de premier déchargement, pente axiale du lit de poudre, taux de remplissage et temps de séjour.

Il convient néanmoins de garder à l'esprit que ce modèle repose sur un certain nombre d'hypothèses. Rappelons notamment que l'angle d'avalanche est pris constant quelle que soit la position angulaire d'un releveur en déchargement, que la détermination de la longueur et de la pente du talus des releveurs qui ne déchargent pas de poudre est approchée, et surtout que le calcul du déplacement axial de la phase dispersée est délicat.

# 3

## Détermination des paramètres du modèle dynamique

### Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>69</b>
<b>3.2</b>	<b>Présentation des essais expérimentaux</b>	<b>70</b>
3.2.1	Description du dispositif expérimental	70
3.2.2	Présentation du plan d'essais	71
<b>3.3</b>	<b>Paramètres dynamiques classiques</b>	<b>72</b>
3.3.1	Détermination des régimes d'écoulement	72
3.3.2	Détermination des angles de repos statiques	75
3.3.3	Détermination des angles de repos dynamiques	75
3.3.4	Détermination des angles d'avalanche	77
<b>3.4</b>	<b>Paramètres dynamiques spécifiques</b>	<b>78</b>
3.4.1	Longueur de talus	78
3.4.2	Caractéristiques du rideau de poudre	80
<b>3.5</b>	<b>Conclusion</b>	<b>82</b>

---

### 3.1 Introduction

Comme nous l'avons vu précédemment, le modèle dynamique suppose connu un certain nombre de paramètres dynamiques. De manière simplifiée, il s'agit de paramètres décrivant la poudre dans sa phase dense (angles de stabilité) et dans sa phase dispersée (caractéristiques géométriques du rideau de poudre déchargé par les releveurs). Des essais dynamiques en maquette froide ont donc été réalisés afin d'obtenir ces paramètres de manière expérimentale. Des essais en maquette froide similaires avaient été effectués lors de la thèse de [Debacq 2001] pour étudier l'écoulement dans les fours COGEMA et FBFC. Une nouvelle série d'essais était néanmoins nécessaire. En effet, les dimensions des fours et leurs équipements internes, notamment les crinolines, changent

suivant le four considéré. Il a donc été décidé d'étendre l'étude du mouvement transversal de la poudre au cas du four tournant de Cadarache avec l'équipement interne qui lui est spécifique en construisant une maquette froide représentative de ce four.

Deux maquettes froides courtes avaient été construites pour la thèse de [Debacq 2001], l'une, représentant une tranche du four COGEMA avec une crinoline type W2 et l'autre, une tranche de four FBFC avec une crinoline type four 7, toutes deux à l'échelle 1. Une troisième maquette avait été construite, représentant à l'échelle 1 une plus longue tranche du four FBFC, avec la crinoline du four 7. Ces essais en maquette froide avaient pour objectifs :

- de mesurer les angles de talus de différentes poudres en fonction du taux de remplissage, de la vitesse de rotation et du rayon du tube ;
- d'étudier le mouvement transversal des poudres dans les maquettes froides courtes en fonction du taux de remplissage et de la vitesse de rotation ;
- d'étudier le mouvement longitudinal d' $\text{UO}_2$  dans le four FBFC à l'aide de la maquette longue ;
- d'étudier la vitesse de mélange de différentes poudres dans les fours COGEMA et FBFC.

Les maquettes sont transparentes et l'écoulement des poudres est visualisé par vidéo. Des clichés extraits des séquences vidéo ont fait l'objet d'analyse d'image quantitative. Il est utile de rappeler certains des résultats issus de ces essais :

- seul le type de poudre ( $\text{UO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$ ,  $\text{UO}_2$ ) semble avoir une influence sur l'angle de talus ;
- les cornières de relevage de la poudre se déchargent progressivement,
- $\text{UO}_2$  et  $\text{U}_3\text{O}_8$  tombent des cornières par mottes et irrégulièrement,  $\text{UO}_2\text{F}_2$  tombe des cornières sous forme de pluie fine,
- dans chaque cas, la chute de la poudre assure un contact gaz/solide efficace ;
- les essais de mélange ont montré que deux à trois tours suffisent à obtenir un mélange homogène ;
- l'étude du mouvement longitudinal a révélé une influence des chicane sur l'écoulement du solide.

Ces essais ont en outre fourni les lois de déchargement des cornières (quantité de poudre présente dans une cornière en fonction de la position angulaire). Nous comparerons par la suite les résultats obtenus par [Debacq 2001] à ceux issus de la présente campagne d'essais.

## 3.2 Présentation des essais expérimentaux

### 3.2.1 Description du dispositif expérimental

Une nouvelle maquette froide a été construite, représentant à l'échelle 1 une tranche du four tournant de Cadarache. Cette maquette a été montée, à COGEMA Pierrelatte, à l'aide d'un « réhausse galet », sur le même châssis que celui utilisé pour les essais de [Debacq 2001]. Ce châssis est muni d'un moteur équipé d'un variateur de fréquence qui permet de faire varier la vitesse de rotation de la cuve. Le mouvement des poudres est filmé à l'aide d'un caméscope

numérique à travers la paroi en verre. Pour chaque essai, deux séquences sont réalisées : une première séquence pendant laquelle l'ensemble de la cuve est filmé et une deuxième pendant laquelle la caméra focalisée sur un releveur suit son parcours pendant plusieurs rotations de la cuve.

### 3.2.2 Présentation du plan d'essais

Les essais réalisés pendant la campagne sont présentés dans le tableau 3.1.

Essai	Poudre	Taux de remplissage	Vitesse de rotation (tr/min)
MF2	UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	10 %	2
MF3	UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	10 %	4
MF4	UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	25 %	2
MF5	UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	25 %	4
MF6	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	10 %	2
MF7	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	10 %	4
MF8	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	25 %	2
MF9	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	25 %	4
MF10	UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	25 %	6
MF11	UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	40 %	4
MF12	UO <sub>2</sub>	10 %	2
MF13	UO <sub>2</sub>	10 %	4

TAB. 3.1 – Grille d'essais sur la maquette du four tournant de Cadarache

La rotation de la maquette froide se fait dans le sens inverse des aiguilles d'une montre (représentatif du four de Cadarache). Le chargement de la maquette pour un taux de remplissage donné a été réalisé en remplissant progressivement la maquette pour obtenir la hauteur de lit correspondant à ce taux de remplissage. À partir des quantités de poudre introduites dans la maquette, il est possible de calculer une masse volumique apparente du lit dans la maquette froide (Tab. 3.2) :

Taux de remplissage, %	masses volumiques apparentes, kg/m <sup>3</sup>		
	UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	UO <sub>2</sub>
10	245	942	1161
25	234	616	-
40	220	-	-

TAB. 3.2 – Masses volumiques apparentes calculées à partir de la quantité de poudre et du volume occupé

La quantité de poudre introduite a été prise de telle façon que le taux de remplissage corresponde au volume de poudre sur le volume *libre* soit le volume total du cylindre moins le volume qu'occupe le cylindre interne. Or, dans notre modèle dynamique, le taux de remplissage est basé sur le volume total. Les taux de remplissage correspondant au volume total sont les suivants : 10 % correspondent à 8,5 %, 25 % correspondent à 21 % et 40 % correspondent à 33,5 %. Cette précision a son importance pour la suite de cette étude et pour la comparaison des valeurs expérimentales aux valeurs issues de la modélisation. D'autre part, la valeur de la masse volumique calculée pour  $U_3O_8$  et un taux de remplissage de 10 % ne paraît pas réaliste. Cette impression est confirmée par les images issues des films video des essais MF6 et 7 pour lesquels la quantité de poudre paraît trop importante pour un taux de remplissage de 10 %. Si on utilise une masse volumique de  $616 \text{ kg m}^{-3}$ , la même quantité de poudre est équivalente à un taux de remplissage de 18 % (soit un taux de remplissage basé sur le volume total de 13 %).

A titre de comparaison, les masses volumiques apparentes des poudres mesurées par le Laboratoire Principal de Cogema Pierrelatte selon une méthode normalisée et les masses volumiques apparentes des lits mesurées par [Debacq 2001] à l'aide d'éprouvettes graduées sont présentées dans le tableau 3.3. On remarque une bonne adéquation des valeurs, mis à part pour  $UO_2F_2$ .

	masses volumiques apparentes, $\text{kg m}^{-3}$			
	$UO_2F_2$	$U_3O_8$ COGEMA	$U_3O_8$ FBFC	$UO_2$
Mesures Cogema	380	1140	590	800
Mesures [Debacq 2001]	440	1620	680	1280

TAB. 3.3 – Masses volumiques apparentes moyennes des poudres utilisées pendant les essais maquette froide de [Debacq 2001]

### 3.3 Paramètres dynamiques classiques

#### 3.3.1 Détermination des régimes d'écoulement

Nous avons cherché à déterminer le régime d'écoulement pour chaque essai à partir du nombre de FROUDE (*cf.* Partie I - Chapitre 1) dont les valeurs sont indiquées dans le tableau 3.4.

Essais	Vitesse de rotation, $\text{tr.min}^{-1}$	Nombre de Froude, -
MF 2,4,6,8,12	2	$3,6 \cdot 10^{-4}$
MF 3,5,7,9,11,13	4	$1,4 \cdot 10^{-3}$
MF 10	6	$3,2 \cdot 10^{-3}$

TAB. 3.4 – Nombre de FROUDE pour les essais MF2 à MF13 ( $R = 8 \text{ cm}$ )

Ce calcul donne une première indication sur les régimes d'écoulement pour les divers essais : ils seront d'avalanche, de roulement ou de cascade. Il convient de rappeler que le nombre de Froude a été initialement introduit pour les fours tournants dépourvus de releveurs. Néanmoins, son utilisation dans le cadre de la plupart de ces essais peut être justifiée dans la mesure où l'équipement interne présent dans le four de Cadarache ne perturbe pas sensiblement le mouvement transversal aux taux de remplissage étudiés.

Pour les essais réalisés, des surfaces de talus réellement planes n'ont pas été observées. [Mellmann 2001] et [Ding et al. 2002b] ont proposé un certain nombre de relations afin de calculer un nombre de Froude critique correspondant à la transition entre les régimes d'écoulement. Ces relations se basent sur des modèles mathématiques simples représentant l'écoulement de la poudre. La relation proposée par [Ding et al. 2002b] nécessite néanmoins de connaître avec précision le temps d'avalanche lors du régime d'écoulement éponyme. [Mellmann 2001] propose les relations suivantes :

- transition avalanche → roulement si  $Fr > Fr_c$  :

$$Fr_c = \frac{3}{2} (\theta_{\text{stat}} - \theta_{\text{dyn}})^2 \frac{\sin \theta_{\text{dyn}} - \tan(2\theta_{\text{dyn}} - \theta_{\text{stat}}) \cos \theta_{\text{dyn}}}{\sin \varepsilon} \quad (3.1)$$

avec  $\varepsilon$  tel que

$$Z = \frac{1}{\pi} (\varepsilon - \sin \varepsilon \cos \varepsilon) \quad (3.2)$$

$Fr_c$  : nombre de Froude critique

$\theta_{\text{dyn}}$  : angle de repos dynamique, rad

$\theta_{\text{stat}}$  : angle de repos statique, rad

$\varepsilon$  : demi-angle au centre occupé par le lit, rad

$Z$  : taux de remplissage, -

- transition roulement → cascade si  $\varepsilon > \varepsilon_c$  :

$$\varepsilon_c = \frac{\pi}{2} - \theta_{\text{dyn}} \quad (3.3)$$

Le tableau 3.5 présente les valeurs des paramètres de transition proposés par [Mellmann 2001] pour des fours sans releveurs et calculées en fonction du taux de remplissage et de la nature de la poudre pour les différents essais. Les angles de repos statiques et dynamiques utiles au calcul de  $Fr_c$  seront explicités plus loin. Le tableau 3.6 récapitule les régimes d'écoulement observés et prédits pour les différents essais effectués. Il est à noter qu'il est difficile d'observer les régimes d'écoulement au cours de ces essais tels qu'ils ont été définis ci-dessus. Les critères de changement de régime ont été déterminés pour des milieux granulaires sans cohésion. La cohésion de la poudre joue ici un rôle important et modifie considérablement le mouvement transversal, ce qui explique les différences entre les corrélations et les mesures. On remarque que globalement les corrélations surestiment les transitions.

Taux de remplissage, %	$\varepsilon$ en degrés calculé à partir de (3.2)	$\varepsilon_c$ en degrés calculé à partir de (3.3)			$Fr_c$ calculé à partir de (3.1)		
		UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	UO <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	UO <sub>2</sub>
10	46	53	53	57,5	$2,73 \cdot 10^{-3}$	$3,24 \cdot 10^{-2}$	$2,26 \cdot 10^{-2}$
25	66,2				$2,19 \cdot 10^{-3}$	$2,57 \cdot 10^{-2}$	
40	80,9				$2,03 \cdot 10^{-3}$		

TAB. 3.5 – Calculs des paramètres de transition proposés par [Mellmann 2001]

Essai	Régime d'écoulement	Régime d'écoulement prédit par [Mellmann 2001]
MF 2	roulement	avalanche
MF 3	roulement	avalanche
MF 4	cascade	cascade
MF 5	transition roulement-cascade	cascade
MF 6	roulement	avalanche
MF 7	roulement	avalanche
MF 8	transition avalanche-roulement	cascade
MF 9	roulement	cascade
MF 10	transition roulement-cascade	cascade
MF 11	cascade	cascade
MF 12	roulement (action importante des re- leveurs)	avalanche
MF 13	roulement (action importante des re- leveurs)	avalanche

TAB. 3.6 – Régimes d'écoulement observés pour les essais MF2 à MF13

La figure Fig. 3.1-(a) montre la géométrie des releveurs du four de Cadarache. Les films réalisés lors des essais montrent qu'en général ces releveurs remplissent leur fonction (Fig. 3.1-(b)). Bien qu'il existe un vide entre la base du releveur et la paroi du four, la poudre est chargée dans le releveur et, du fait d'un effet de voûte, ne se déverse pas par cet espace. Signalons cependant un comportement différent lors des essais MF7 et MF9 : un déchargement très rapide a lieu au niveau de la base du releveur (*cf.* Fig. 3.1-(c)). On note également quelques essais pour lesquels un effet de voûte empêche le chargement complet des releveurs (*cf.* Fig. 3.2 plus loin).





(a) géométrie du releveur      (b) déchargement classique d'un releveur      (c) déchargement à la base du releveur

FIG. 3.1 – Comportement des releveurs du four de Cadarache

### 3.3.2 Détermination des angles de repos statiques

Dans le cadre de la thèse de [Debacq 2001], les angles de repos statiques ont été mesurés avec la méthode du cône d'éboulement, c'est-à-dire après écoulement de la poudre à travers un entonnoir et formation d'un talus. Les résultats sont rappelés dans le tableau 3.7.

	UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> type COGEMA	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> type FBFC	UO <sub>2</sub>
Angle de repos statique (en degrés)	43	50	51	45

TAB. 3.7 – Angle de repos statiques mesurés par [Debacq 2001]

De telles mesures n'ont pas été répétées dans le cadre de cette étude.

### 3.3.3 Détermination des angles de repos dynamiques

Rappelons ici que, même si les essais que nous avons analysés sont représentatifs de l'écoulement au sein de la maquette froide pour les poudres étudiées, il est difficile de se prononcer sur leur transposition à l'échelle du four tournant de pyrohydrolyse. L'influence de facteurs tels que la température, le mélange de poudres de caractéristiques différentes, l'existence de forces de cohésions plus ou moins importantes, l'évolution morphologique le long du four est difficile à évaluer, même qualitativement.

**Rappels des résultats obtenus par [Debacq 2001]**

Les angles de repos dynamiques avaient été mesurés<sup>3</sup> à l'aide des maquettes COGEMA et FBFC dépourvues de leurs équipements internes et sont rappelés dans le tableau 3.8.

	UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> type COGEMA	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> type FBFC	UO <sub>2</sub>
Angle de repos dynamique (en degrés)	42	33	39	33

TAB. 3.8 – Angles de repos dynamiques mesurés par [Debacq 2001]

**Angles de repos dynamiques observés dans cette étude**

Lors des essais, les angles de repos dynamiques ont été mesurés au moment où la surface du talus est la plus plane. Le tableau 3.9 regroupe les mesures effectuées. On constate que les valeurs des angles de repos dynamique sont proches de celles mesurées par [Debacq 2001], bien que la morphologie (forme et distribution des particules) soit vraisemblablement différente et malgré la présence des releveurs. Les angles de repos dynamiques ont été délibérément mesurés en présence des releveurs. En effet, ces angles étant les paramètres du modèle dynamique précédemment présenté doivent être mesurés dans les mêmes conditions de garnissage.

Poudre	Essai	$\theta_{dyn}$ observé (en degrés)	Moyenne (en degrés)
UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	MF 2	22	37 avec MF2 40 sans MF2
	MF 3	45	
	MF 4	45	
	MF 5	43	
	MF 10	35	
	MF 11	32	
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	MF 6	35	37
	MF 7	37	
	MF 8	32	
	MF 9	44	
UO <sub>2</sub>	MF 12	32	32,5
	MF 13	33	

TAB. 3.9 – Angles de repos dynamique mesurés pendant les essais MF2 à MF13

Pour la suite de l'étude, nous retiendrons les valeurs suivantes des angles de repos dynamiques :

<sup>3</sup>Les mesures d'angles et de distances ont été réalisées grâce au logiciel VisionExplorer MA (Ed. Graftek).

$\theta_{dyn,UO_2F_2} = 40^\circ$ ,  $\theta_{dyn,U_3O_8} = 37^\circ$ ,  $\theta_{dyn,UO_2} = 32,5^\circ$  pour les simulations du four de Cadarache.

### 3.3.4 Détermination des angles d'avalanche

L'angle d'avalanche avait été mesuré par [Debacq 2001] pour chaque poudre dans les maquettes COGEMA et FBFC, pour différents taux de remplissage et vitesses de rotation. Cet angle d'avalanche montre une très forte dispersion. La valeur moyenne calculée était de  $68^\circ$  et ne semblait pas affectée par le type de poudre considéré. 92 % des valeurs mesurées étaient comprises entre  $40^\circ$  et  $90^\circ$  et 30 % entre  $63^\circ$  et  $73^\circ$ .

La détermination des angles d'avalanche à partir des séquences vidéo est plus délicate que celle des angles de repos dynamiques. En effet, d'une part le déchargement des releveurs a tendance à facilement dévier d'un comportement moyen idéal et d'autre part, le nombre de séquences réellement exploitables (*i.e.* images visibles et représentatives) s'est révélé limité.

Ainsi, par exemple, les essais MF7 et MF9 n'ont pu être retenus. En effet, comme montré précédemment Fig. 3.1 (b), la poudre s'échappe par le fond de la cornière en raison de la rotation plus forte que pour MF6 et en raison de la bonne coulabilité de la poudre d' $U_3O_8$  étudiée. Lors des essais avec  $UO_2$  (MF12 et MF13), du fait des effets de voûte observés, seules quelques images ont pu être exploitées. La voûte s'appuyant sur le haut du releveur, la poudre est déchargée en paquet en une seule fois (*cf.* Fig. 3.2 (b)). Pour les essais MF10 et MF11, la poudre d' $UO_2F_2$  étant très cohésive, elle forme un paquet de poudre qui bloque le chargement du releveur, rendant par la suite la mesure de l'angle d'avalanche délicate (*cf.* Fig. 3.2 (a)). La présence de la face en verre semble être responsable des nombreux effets de voûte observés au cours des essais.

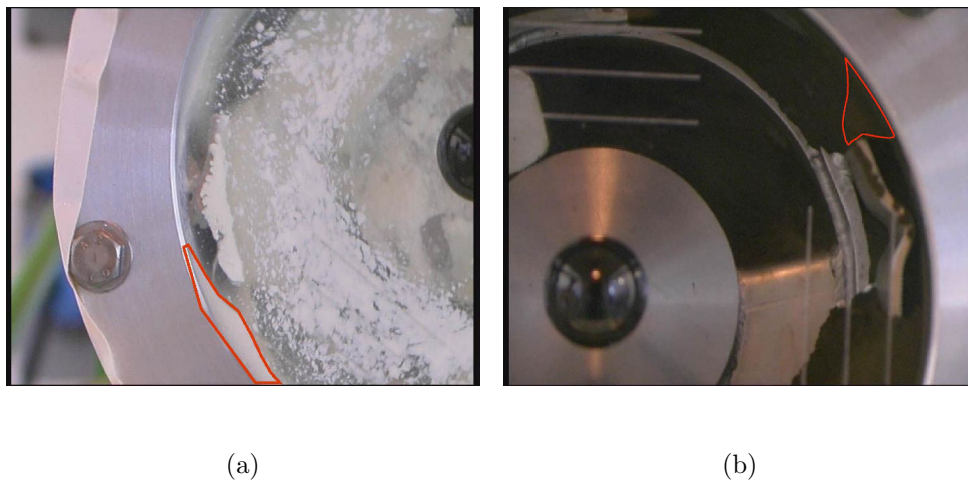


FIG. 3.2 – (a) Poudre accumulée à l'entrée du releveur rendant le déchargement difficile (Essais MF10 et 11) (b) Effet de voûte empêchant le chargement complet du releveur (Essais MF12 et 13)

À partir des séquences et des images sélectionnées, il a cependant été possible d'obtenir les

résultats reportés sur la figure Fig. 3.3. La valeur moyenne calculée pour ces essais est de  $67^\circ$ . On retrouve, comme [Debacq 2001], une très forte dispersion des angles d’avalanche et un angle d’avalanche qui ne semble pas fonction du type de poudre. De plus, cette valeur moyenne est nettement supérieure aux angles de repos dynamique, confirmant la pertinence d’un modèle dynamique faisant la différence entre angle dynamique de repos et angle d’avalanche. Nous retiendrons pour la suite un angle d’avalanche ou angle de repos cinétique  $\theta_{cin} = 55^\circ$  pour les trois poudres pour les raisons abordées au § 3.4.1.2

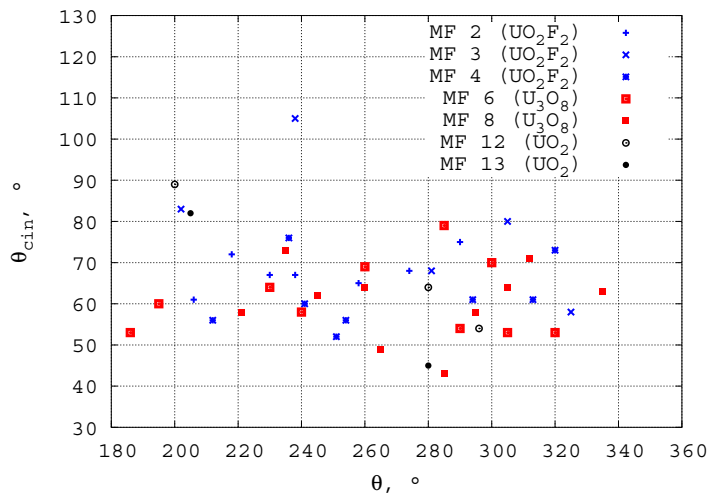


FIG. 3.3 – Valeurs de l’angle d’avalanche pour les essais MF2 à MF13

## 3.4 Paramètres dynamiques spécifiques

### 3.4.1 Longueur de talus

La longueur du talus de poudre présent dans un releveur est une donnée importante du modèle dynamique. Cette longueur peut être déterminée à la fois expérimentalement et géométriquement.

#### 3.4.1.1 Détermination expérimentale

Une détermination expérimentale n’a pas été effectuée dans le cadre de cette étude. Elle est néanmoins réalisable, comme l’a montré [Debacq 2001], grâce à des techniques d’analyse d’image et permet d’obtenir pour les poudres étudiées la fraction de poudre contenue dans un releveur. À partir de cette fraction de poudre, on peut déterminer la longueur du talus en supposant qu’il forme une surface plane.

### 3.4.1.2 Détermination géométrique

Il est également possible de déterminer la longueur de talus à une position angulaire donnée en supposant que le talus forme un angle par rapport à l'horizontale égal à l'angle d'avalanche. Les détails des calculs géométriques sont fournis dans l'Annexe A. Le tableau 3.10 présente un récapitulatif des expressions de longueur de talus employées dans les calculs.

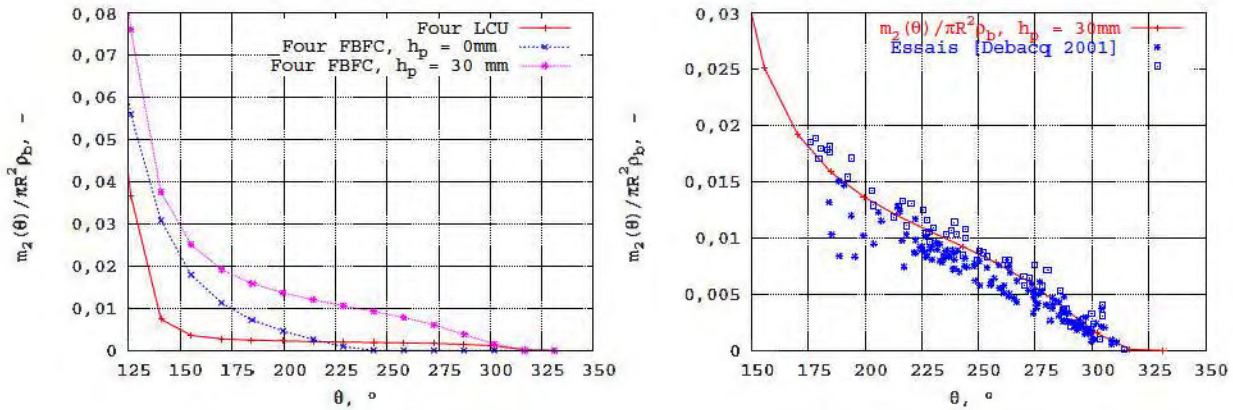
Domaine de validité pour $\theta$	Expression de la longueur de talus
$[\beta, \frac{\pi}{2} + \theta_{cin}]$	$l(\theta) = (R - h_o) \cos(\theta - \theta_{cin} - \beta) + (R^2 - (R - h_o)^2 \sin^2(\theta - \theta_{cin} - \beta))^{1/2}$
$[\frac{\pi}{2} + \theta_{cin}, \pi + \beta + \theta_2]$	$l(\theta) = l_t \cos(\theta - \theta_{cin}) + (R^2 - l_t^2 \sin^2(\theta - \theta_{cin}))^{1/2}$
$[\pi + \beta + \theta_2, \theta_{cin} + \frac{3\pi}{2} - \beta]$	$l(\theta) = -\frac{h_p}{\sin(\theta_{cin} - \theta + \beta)}$
$[\theta_{cin} + \frac{3\pi}{2} - \beta, 2\pi]$	$l(\theta) = 0$

TAB. 3.10 – Expressions de la longueur de talus pour un releveur en déchargement en fonction de la position angulaire, avec  $\beta = \arctan\left(\frac{h_p}{R - h_o}\right)$ ,  $\theta_2 = \theta_{cin} + \arctan\left(\frac{h_p}{h_o}\right)$ ,  $l_t = \frac{R - h_o}{\cos \beta}$

La figure 3.4 (a) permet de comparer l'effet des releveurs en représentant la fraction de poudre relevée par un releveur en fonction de sa position angulaire. La fraction de poudre dans un releveur est définie comme le rapport de la rétention solide d'un releveur,  $m_2$ , sur la rétention solide maximale,  $\rho_b \pi R^2$ . Les releveurs du four LCU relèvent naturellement moins de poudre que ceux des fours FBFC qu'il y ait ou non une partie parallèle à la paroi. En revanche, la forme particulière des releveurs du four LCU permet d'obtenir une fraction de poudre plus stable pour  $\theta \in [\pi, 2\pi]$  que pour le four FBFC entraînant par conséquent un déchargement régulier de la poudre.

Les caractéristiques géométriques des releveurs utilisées dans les calculs sont les suivantes. Les releveurs des fours FBFC sont des cornières de hauteur  $h_o = 35$  mm (orthogonale à la paroi) et  $h_p = 30$  mm (parallèle à la paroi). Comme ces cornières sont montées à l'envers dans les fours FBFC (la concavité tournée dans le sens opposé à la rotation), la partie parallèle à la paroi ne jouent aucun rôle de relevage, c'est pourquoi, on peut considérer pour ces releveurs que  $h_p = 0$  mm. Rappelons néanmoins que les releveurs ont été montés à l'endroit dans les essais en maquette froide de [Debacq 2001] et que les calculs représentés figure 3.4 (b) utilisent cette hypothèse. Les releveurs du four LCU, de forme complexe (*cf.* Fig. 3.1 ont été assimilés à des cornières de hauteur  $h_o = 5,5$  mm (égale à la distance radiale entre la paroi du four et la face interne du releveur parallèle à la paroi) et  $h_p = 15$  mm (calculée pour obtenir un volume maximal de poudre équivalent). Le calcul géométrique de la longueur de talus a également été utilisé par [Debacq 2001] et comparé à l'expérience. Compte tenu de la forte dispersion de l'angle d'avalanche, plusieurs valeurs ont été testées; la valeur de  $55^\circ$  permettant le meilleur accord avec les mesures expérimentales a été retenue. La figure 3.4 (b) rappelle les résultats des

essais expérimentaux de [Debacq 2001] et les compare avec les fractions de poudre obtenues par calcul géométrique dans la cas du four FBFC. Cette figure montre que le calcul géométrique permet de représenter tout à fait correctement l'expérience.



(a) Comparaison des fractions de poudre pour les différents fours (b) Comparaison détermination géométrique/experiences, four FBFC

FIG. 3.4 – Fraction de poudre présente dans un releveur à une position angulaire  $\theta$ ,  $\theta_{cin} = 55^\circ$

### 3.4.2 Caractéristiques du rideau de poudre

#### Longueur du rideau de poudre

La longueur (snivant l'axe du four) du rideau de poudre chutant des relevelurs n'a pas pu être mesurée expérimentalement. Néanmoins, une hypothèse réaliste consiste à supposer que cette longueur correspond à l'espace entre deux chicanes. Le tableau 3.11 donne les valeurs de l'espace entre deux chicanes et donc la longueur de rideau qui sera utilisée dans la modélisation pour les deux fours étudiés.

	Longueur du rideau de poudre, $L_r$
Four LCU	20 cm
Four FBFC	40 cm

TAB. 3.11 – Longueur de rideau de poudre,  $L_r$

#### Epaisseur du rideau de poudre

Il est difficile de proposer une mesure fiable de l'épaisseur du rideau de poudre chutant des relevelurs. L'épaisseur du rideau de poudre tend à augmenter entre le releveur et la fin de la chute, le rideau s'élargissant progressivement. Le tableau 3.12 donne une estimation de l'épaisseur du rideau de poudre prise à mi-hauteur de chute pour les deux fours à partir d'images extraites des films video.

	Épaisseur du rideau de poudre, $e_r$
Four LCU	0,5 cm
Four FBFC	1 cm

 TAB. 3.12 – Épaisseur du rideau de poudre,  $e_r$ 

### Volume du rideau de poudre

Comme nous l'avons vu Partie I - Chapitre 2, le rideau de poudre est assimilé à un parallépipède. Le volume du rideau peut être obtenu à partir des données précédentes et de la hauteur de chute. La hauteur de chute varie en fonction de la position radiale  $\theta$ . La hauteur du rideau, égale à la hauteur de chute moyenne, vaut :

$$h_r = \frac{1}{\theta_f - \theta_{init}} \int_{\theta_{init}}^{\theta_f} y(\theta) d\theta \quad (3.4)$$

$h_r$  : hauteur du rideau (m)

$\theta_f$  : angle de fin de déchargement (rad)

Le volume de rideau est alors

$$V_r = [\text{hauteur du rideau}] \cdot [\text{longueur du rideau}] \cdot [\text{épaisseur du rideau}] = \frac{L_r e_r}{\theta_f - \theta_{init}} \int_{\theta_{init}}^{\theta_f} y(\theta) d\theta \quad (3.5)$$

$V_r$  : volume du rideau de poudre ( $\text{m}^3$ )

Nous utiliserons également par la suite la grandeur  $V'_r$ , volume total de la phase dispersée (sous forme de rideaux) par mètre de longueur de four, calculée comme le produit du volume d'un rideau par le nombre de releveurs en déchargement,  $N(\theta_f - \theta_{init})/2\pi$  soit

$$V'_r = \frac{N e_r}{2\pi} \int_{\theta_{init}}^{\theta_f} y(\theta) d\theta \quad (3.6)$$

$V'_r$  : volume du rideau de poudre par m de four ( $\text{m}^3 [\text{m de four}]^{-1}$ )

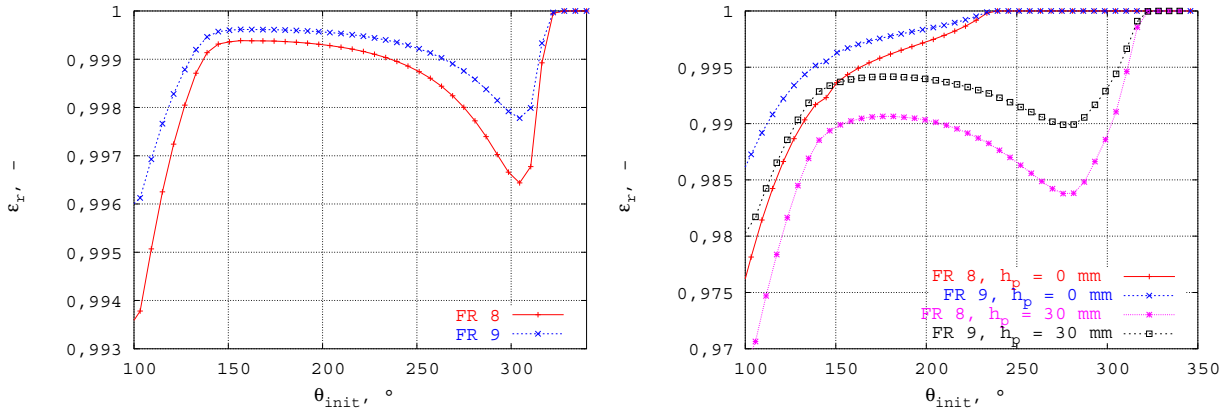
### Porosité du rideau de poudre

À partir des données géométriques précédentes, il est possible d'exprimer la porosité du rideau de poudre à un angle initial de déchargement donné. En effet, on connaît la masse de poudre dans la phase dispersée et donc le volume occupé par les agglomérats (si on suppose une distribution monodispersée d'agglomérats de volume  $v_a$  et leur masse volumique égale à  $\rho_a$ . D'où :

$$\begin{aligned} \varepsilon_r(\theta_{init}) &= 1 - \frac{\left[ \text{Volume total occupé par les agglomérats} \right. \\ &\quad \left. \text{dans le rideau de poudre} \right]}{\left[ \text{Volume du rideau de poudre} \right]} \\ &= 1 - \frac{M_1(\theta_{init})}{\rho_a V'_r(\theta_{init})} \end{aligned} \quad (3.7)$$

avec  $\rho_a = \rho_p \left(\frac{d_a}{d_p}\right)^{D_f-3}$ . Les valeurs moyennes des tailles des agglomérats (durs) et des particules primaires ainsi que leurs masses volumiques sont issues des caractérisations des lots d'UO<sub>2</sub> FR8 et FR9 obtenus lors de la campagne CVS1 (*cf.* Introduction). Elles permettent de calculer la dimension fractale de masse à partir de l'expression de  $\rho_a$ .

Les figure 3.5 (a) et (b) décrivent l'évolution de la porosité du rideau de poudre par rapport à l'angle de premier déchargement pour les fours LCU et FBFC. La porosité des rideaux de poudre est toujours supérieure à 0,9 et évolue différemment suivant la configuration du releveur. Dans le cas où il n'y a pas de partie parallèle à la paroi du four, la porosité du rideau croît jusqu'à atteindre la valeur 1. Inversement pour de releveurs en forme de cornière, le porosité du rideau décroît à partir de 180 ° pour réaugmenter à partir de 270 °. Cette évolution est directement liée à l'évolution de la longueur de talus : en effet, pour  $h_p = 0$ , le releveur est vide à partir de  $\theta = 270^\circ$  et la porosité reste constante et égale à 1.



(a) Four LCU ( $e_r = 0,5$  cm)

(b) Four FBFC ( $e_r = 1$  cm)

FIG. 3.5 – Porosités des rideaux de poudre d'UO<sub>2</sub> pour les deux fours de conversion avec les poudres FR8 et FR9 de la campagne CVS1,  $D_f = 2,63$  pour FR8 et  $D_f = 2,85$  pour FR9

### 3.5 Conclusion

Les essais dynamiques réalisés à COGEMA Pierrelatte avaient notamment pour objectif de caractériser l'écoulement transversal des poudres dans une maquette froide représentative du four de pyrohydrolyse de Cadarache. Ils ont montré qu'aux taux de remplissage considérés, le régime d'écoulement se situe entre le régime d'avalanche et de cascade, l'action des releveurs sur le mouvement de la poudre au fond du four étant la plupart du temps négligeable. A partir d'images extraites des films vidéo, les angles de repos dynamiques moyens des poudres d'UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, d'U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> et d'UO<sub>2</sub> ont été mesurés. De même, il a été possible de mesurer un angle moyen d'avalanche égal à 67° bien que celui-ci montre une forte dispersion. L'ensemble de ces paramètres reste



proche des résultats obtenus par [Debacq 2001], alors que les morphologies des poudres utilisées sont vraisemblablement différentes.

Ces essais ont également permis de préciser les paramètres caractéristiques des rideaux de poudre chutant des releveurs.



## 4

# Confrontation à l'expérience et discussion

## Sommaire

---

<b>4.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>85</b>
<b>4.2</b>	<b>Confrontation à l'expérience</b>	<b>86</b>
4.2.1	Comparaison des angles de premier déchargement	86
4.2.2	Temps de séjour	89
<b>4.3</b>	<b>Discussion</b>	<b>91</b>
4.3.1	Profil de chargement	91
4.3.2	Résultats et sensibilité du modèle aux paramètres pour un fonctionnement nominal	95
<b>4.4</b>	<b>Conclusion</b>	<b>100</b>

---

## 4.1 Introduction

Pour juger de la validité du modèle dynamique développé, nous avons cherché à confronter les résultats des calculs aux données expérimentales disponibles. La comparaison directe à l'expérience n'est naturellement pas possible pour toutes les variables calculées (ex. : profil de chargement, débits massiques des phases denses et dispersées) du fait de la difficulté de mesurer les valeurs de ces variables au sein du four.

Grâce aux essais en maquette froide précédemment décrits, nous avons pu comparer les valeurs des angles de premier déchargement données par la modélisation et par l'expérience. Les mesures de Distributions de Temps de Séjour (D.T.S.) par traçage radioactif réalisées sur le four FBFC par [Debaq 2001] donnant accès au temps de séjour moyen de la poudre ont également été confrontées aux résultats du modèle.

Enfin, nous avons étudié les profils de chargement calculés, puis nous les avons comparés aux modèles classiques adaptés aux fours tournants sans relevés. Nous avons en outre cherché à dégager les paramètres les plus sensibles de notre modèle.

## 4.2 Confrontation à l'expérience

### 4.2.1 Comparaison des angles de premier déchargement

Rappelons que l'angle de premier déchargement correspond à la position angulaire du premier releveur qui se décharge et que cet angle est directement lié au taux de remplissage  $Z$ .

Dans le cas d'un four dépourvu de releveurs, on peut définir et calculer un angle de premier déchargement équivalent correspondant à la position angulaire de la base du talus :

$$\theta_{init_{\text{Kramers}}} = \arcsin\left(1 - \frac{h}{R}\right) + \theta_{\text{dyn}} \quad (4.1)$$

et la hauteur du lit peut être déduite de la relation implicite suivante :

$$Z\pi R^2 - R^2 \arccos\left(1 - \frac{h}{R}\right) + R^2 \left(1 - \frac{h}{R}\right) \left(\frac{2h}{R} - \left(\frac{h}{R}\right)^2\right)^{1/2} = 0 \quad (4.2)$$

L'angle de premier déchargement équivalent n'est donc fonction que du taux de remplissage et du diamètre du four et non de la vitesse de rotation.

Dans le cas des fours munis de releveurs, il est également possible de déterminer la valeur théorique de l'angle de premier déchargement à partir du taux de chargement et des caractéristiques techniques du four.  $\theta_{init}$  est tel que :

$$\rho_b Z\pi R^2 = M_1(\theta_{init}) + M_2(\theta_{init}) \quad (4.3)$$

Avec ou sans releveur, d'après les relations 4.3 et 4.1, l'angle,  $\theta_{init}$  obtenu par le calcul ne dépend pas de la vitesse de rotation du tube si on fait l'hypothèse que l'angle de repos dynamique est constant pour un type de poudre donné (en toute rigueur  $M_1$  est fonction de la vitesse de rotation, mais cette variation est négligeable du fait des faibles variations de vitesse de rotation et des taux de remplissage relativement importants).

Les essais en maquette froide décrits dans le chapitre précédent permettent d'accéder aux angles de premier déchargement expérimentaux. Ces angles ont été mesurés, avec une incertitude de quelques degrés, sur les images vidéo en respectant la définition de la Partie I - Chapitre 2. Tous les essais effectués montrent des fours chargés *i.e.*  $\theta_{init} \in [0, \pi]$  et parmi ces essais, seuls les essais à un taux de remplissage de 10 % pour  $\text{UO}_2\text{F}_2$  et  $\text{UO}_2$  ne présentent pas de releveur enterré (MF2, MF3, MF12 et MF13).

Le tableau 4.1 indique l'angle de premier déchargement mesuré sur la maquette froide pour chaque essai, ainsi que l'angle formé par le talus de la poudre au fond du four par rapport à l'horizontale à cette position angulaire. Cet angle peut être différent de l'angle de repos dynamique moyen utilisé dans notre modèle dynamique puisqu'il s'agit d'une valeur instantanée et que les releveurs et le frottement paroi/poudre ont tendance à déformer le talus de poudre. On constate que pour un taux de remplissage donné, l'angle de premier déchargement augmente avec la vitesse de rotation de même que l'angle d'équilibre (à l'exception des essais  $\text{UO}_2$ ). C'est d'ailleurs cette variation de l'angle d'équilibre avec la vitesse de rotation qui explique que l'angle

de premier déchargement mesuré varie avec celle-ci (un angle d'équilibre supérieur conduisant à un angle de premier déchargement supérieur). D'autre part, les essais à un taux de remplissage de 25 % et plus ont tendance à déformer le talus de poudre et donc à diminuer l'angle d'équilibre et par conséquence l'angle de premier déchargement. Ainsi, pour un taux de remplissage de 10 %, les angles d'équilibre du talus sont proches des angles de repos dynamique moyens proposés dans le chapitre précédent à l'exception d' $\text{UO}_2$  dont l'angle d'équilibre semble plus proche de l'angle de repos cinétique. Pour les taux de remplissage de 25 et 40 %, malgré un talus déformé, les angles d'équilibre restent proches des angles de repos dynamique moyens proposés.

Poudre	Essai	Z, %	n, tr min <sup>-1</sup>	$\theta_{init}$ observé, en degrés	angle d'équilibre du talus de poudre à $\theta_{init}$ , en degrés
$\text{UO}_2\text{F}_2$	MF 2	10	2	88	39 (talus plat)
	MF 3	10	4	91	43 (talus plat)
	MF 4	25	2	55	27 (talus très déformé)
	MF 5	25	4	62	35 (talus déformé)
	MF 10	25	6	71	40 (talus déformé)
	MF 11	40	4	57	35 (talus déformé)
$\text{U}_3\text{O}_8$	MF 6	10	2	71	39 (talus plat)
	MF 7	10	4	72	40 (talus plat)
	MF 8	25	2	61	40 (talus légèrement déformé)
	MF 9	25	4	65	40 (talus déformé)
$\text{UO}_2$	MF 12	10	2	86	53 (talus plat)
	MF 13	10	4	83	50 (talus plat)

TAB. 4.1 – Angles de premier déchargement et angles d'équilibre du talus mesurés pendant les essais MF2 à MF13

Le tableau 4.2 compare les angles de premier déchargement obtenus par l'expérience, par notre modèle dynamique ( $\theta_{init_{\text{Sherritt}}}$  avec équation 4.2) et à l'aide de la relation 4.1 ( $\theta_{init_{\text{Kramers}}}$ ). On note une bonne adéquation entre modèle et expérience pour la quasi-totalité des essais même si les angles de premier déchargement calculés ont tendance à être légèrement supérieurs aux angles observés. On remarque également que les valeurs des angles de premier déchargement calculés par les deux modèles pour ces taux de chargement sont semblables.

Poudre	Essai	$\theta_{init}$ observé, en degrés	$\theta_{init_{Kramers}}$ , en degrés	$\theta_{init_{Sherritt}}$ avec $\theta_{cin} = 55$ , en degrés
UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	MF 2	88	86,0	87,6
	MF 3	91		
	MF 4	55	68,3	67,9
	MF 5	62		
	MF 10	71		
	MF 11	57	55,2	53,9
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	MF 6	71	77,1	78,0
	MF 7	72		
	MF 8	61	66,8	66,6
	MF 9	65		
UO <sub>2</sub>	MF 12	86	84,6	86,3
	MF 13	83		

TAB. 4.2 – Angles de premier déchargement : mesurés pendant les essais MF2 à MF13, calculés pour un tube sans relevés,  $\theta_{init_{Kramers}}$ , et calculés par le modèle dynamique,  $\theta_{init_{Sherritt}}$  (avec  $\theta_{dyn,UO_2F_2} = 40^\circ$ ,  $\theta_{dyn,U_3O_8} = 37^\circ$ ,  $\theta_{dyn,UO_2} = 32,5^\circ$ )

Les figures 4.1 (a) et (b) montrent la correspondance entre l'angle de premier déchargement et le taux de remplissage. Ces figures permettent de mieux appréhender l'influence des relevés et de l'angle de repos cinétique sur notre modèle dynamique par rapport au modèle sans relevés de [Kramers et Croockewit 1952]. La comparaison avec le modèle sans relevés montre que pour de faibles taux de remplissage, la valeur de l'angle de premier déchargement est plus élevée avec notre modèle dynamique qu'avec le modèle de [Kramers et Croockewit 1952]. En effet, les relevés se chargent de poudre en réduisant la quantité de poudre dans le lit et permettent donc une augmentation de l'angle de premier déchargement. Cette tendance s'inverse pour de forts taux de remplissage, le modèle sans relevés prédit alors un angle de premier déchargement supérieur à celui calculé par notre modèle dynamique. Cette inversion de la tendance s'explique par le calcul de la rétention solide par l'intermédiaire du paramètre  $R_A$ . Aux forts taux de remplissage, la rétention solide calculée tend vers l'expression « lit+relevés » et est donc supérieure à celle du lit seul du modèle de [Kramers et Croockewit 1952].

L'influence de l'angle de repos cinétique, dont on a vu qu'il avait tendance à être plus élevé que l'angle de repos dynamique, est également présentée sur les figures 4.1. De manière générale, notre modèle dynamique donne une valeur de l'angle de déchargement d'autant plus élevée que l'angle de repos cinétique est élevé : les relevés sont alors chargés d'un volume plus important de poudre. Cet effet est plus ou moins fort selon la géométrie des relevés. Ainsi, les courbes  $\theta_{init} = f(Z)$ , quel que soit le modèle utilisé, sont très proches les unes des autres pour le four LCU où l'action des relevés est relativement faible. Pour le four FBFC où la taille des relevés

permet un chargement de poudre plus important, l'influence de l'angle de repos cinétique est significatif sur le calcul de l'angle de premier déchargement à partir du taux de remplissage. C'est dans ce cas qu'apparaissent les différences les plus importantes entre le modèle de [Kramers et Croockewit 1952] et notre modèle, notamment pour les taux de remplissage faibles.

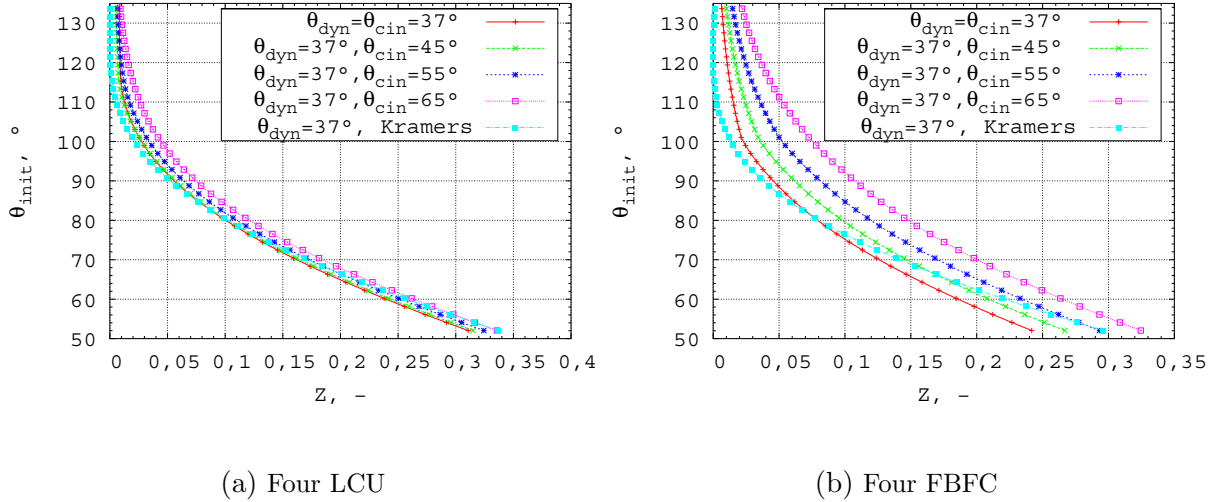


FIG. 4.1 – Correspondance entre l'angle de premier déchargement et le taux de remplissage, pour une géométrie de four donnée et en fonction de l'angle de repos cinétique

## 4.2.2 Temps de séjour

### 4.2.2.1 Temps de séjour du four FBFC

Des mesures de DTS ont été réalisées dans le cadre de la thèse de [Debacq 2001] afin d'évaluer l'influence du débit d'alimentation et de la vitesse de rotation sur le temps de séjour dans le four FBFC. Pour cela, les réponses en entrée et en sortie de four tournant à des injections de types créneau ou impulsion d' $UF_6$  plus enrichi au niveau du réacteur d'hydrolyse ont été suivies à l'aide de sondes mesurant le rayonnement  $\gamma$ . Six essais ont été réalisés en faisant varier les débits d'alimentation entre 60 et 100  $kg_{UF_6} h^{-1}$  et les vitesses de rotation entre 3 et 7  $tr min^{-1}$ . Ces paramètres opératoires ainsi que les temps de séjour moyens observés sont récapitulés dans le tableau 4.3. Ces temps de séjour expérimentaux ont été comparés aux temps de séjour obtenus par la relation de [Kramers et Croockewit 1952] adaptée aux fours tournants dépourvus de relevés et à l'aide de notre modèle *via* la relation 2.89. La longueur de four est prise égale à celle correspondant à l'écartement entre les deux détecteurs lors des essais de DTS, soit 4,30 m. Un des détecteurs est placé à l'entrée du four et le deuxième à 1 m de la sortie du four. Les ordres de grandeurs sont respectés pour les deux modèles dynamiques pour des conditions d'essais très différentes. Seul l'essai 1 donne un temps de séjour moyen calculé sensiblement différent du temps de séjour moyen expérimental. D'après le tableau 4.3, on peut penser que le modèle de [Kramers et Croockewit 1952] donne de meilleures estimations des temps de séjour expérimentaux. Cette

constatation ne remet néanmoins pas en cause notre modélisation dynamique : rappelons, en effet, que le modèle de [Kramers et Croockewit 1952] n'est en principe pas adapté aux fours tournants que nous étudions : il ne prend en compte ni le rôle des releveurs, ni le rôle de la phase dispersée sur le profil de chargement et le temps de séjour. L'effet des équipements internes autres que les releveurs n'est actuellement pas intégré dans la modélisation (quel que soit le modèle) et pourrait jouer un rôle non négligeable sur les paramètres dynamiques. De plus, les profils de composition chimique du solide, *via* la masse volumique apparente influent sur les profils de chargement et donc sur les temps de séjour (comme nous le verrons au § 4.3.2.3). Or, les profils supposés peuvent ne pas représenter la réalité suffisamment précisément.

Essai	Temps de séjour expérimental, min	Temps de séjour d'après KRAMERS, min	Temps de séjour calculé par notre modèle, min
1 $F = 80,0 \text{ kg h}^{-1}$ $\omega = 7 \text{ tr min}^{-1}$	14,5	13,4	11,2
2 $F = 60,0 \text{ kg h}^{-1}$ $\omega = 3 \text{ tr min}^{-1}$	29,5	30,2	29,5
3 $F = 80,3 \text{ kg h}^{-1}$ $\omega = 3 \text{ tr min}^{-1}$	28,9	31,1	33,6
4 $F = 80,4 \text{ kg h}^{-1}$ $\omega = 5 \text{ tr min}^{-1}$	18,4	18,0	16,9
5 $F = 99,7 \text{ kg h}^{-1}$ $\omega = 6 \text{ tr min}^{-1}$	14,9	15,1	14,3

TAB. 4.3 – Temps de séjour moyens expérimentaux et calculés

#### 4.2.2.2 Temps de séjour du four LCU

La corrélation empirique proposée par FRIEDMANN établit que le temps de séjour moyen  $\tau_s$  de la poudre dans un four tournant est proportionnel au rapport de la longueur sur le diamètre du four, inversement proportionnel à l'angle d'inclinaison  $\alpha$  élevé à une certaine puissance et inversement proportionnel à la vitesse de rotation élevée à une autre puissance. [Boutin-Lacombe 1995] a montré, à l'aide de mesures de DTS, que pour le four tournant des ATUE<sup>4</sup> de Cadarache, cette relation rendait compte de manière satisfaisante de l'expérience bien qu'elle ne prenne pas en compte l'influence du débit d'alimentation. Pour le four LCU, aucune campagne de mesures de DTS n'a été réalisée à l'heure actuelle. Un ordre de grandeur a néanmoins pu être estimé à l'aide des effets thermiques identifiés lors du passage de la poudre pendant le remplissage du four [Perrais 2000] (*i.e.* la période transitoire correspondant au chargement du four vide par de

<sup>4</sup>ATUE (Ateliers de Traitements de l'Uranium Enrichi) : unité du CEN Cadarache où étaient menées en parallèle des activités de production et de recherche.



l' $\text{UO}_2\text{F}_2$  issu du réacteur d'hydrolyse). En effet la transition de température entre le régime sans poudre et le régime avec poudre est assez nette, particulièrement au début du four où l'effet de diffusion axiale est moins marqué et les écarts de températures importants. Cette variation permet d'associer un temps à une abscisse du front de remplissage du four. En faisant l'hypothèse que le temps de remplissage de la poudre est équivalent au temps de séjour, la connaissance d'un ensemble de points expérimentaux pour différentes conditions de fonctionnement permet de déterminer les paramètres de la loi de FRIEDMANN [Perrais 2000] :

$$\tau_s = \frac{0,15L}{D\alpha\omega^{0,9}} \quad (4.4)$$

Le tableau 4.4 recense les temps de séjour moyens calculés à l'aide de la relation précédente, du modèle de [Kramers et Croockewit 1952] et de notre modèle dynamique. Les conditions opératoires des essais du tableau 4.4 ne correspondent pas à des conditions d'essais expérimentaux mais sont de simples données de calcul. Ici encore, les ordres de grandeurs sont comparables, mais il est difficile de se prononcer sur la validité et surtout sur la précision des valeurs. Chacun des trois modèles possède ses limites. La relation de FRIEDMANN n'intègre, par exemple, pas l'influence du débit d'alimentation sur le temps de séjour (essais 2 et 3). Une campagne de DTS sur le four LCU serait souhaitable pour obtenir des temps de séjour expérimentaux qui permettent une comparaison.

Essai	Temps de séjour (relation 4.4), min	Temps de séjour d'après KRAMERS, min	Temps de séjour calculé par notre modèle, min
1 $F = 5 \text{ kg}_U \text{ h}^{-1}$ $\omega = 5 \text{ tr min}^{-1}$	16,3	15,0	12,6
2 $F = 5 \text{ kg}_U \text{ h}^{-1}$ $\omega = 2 \text{ tr min}^{-1}$	37,2	33,9	35,2
3 $F = 6 \text{ kg}_U \text{ h}^{-1}$ $\omega = 2 \text{ tr min}^{-1}$	37,2	33,2	35,4
4 $F = 7 \text{ kg}_U \text{ h}^{-1}$ $\omega = 5 \text{ tr min}^{-1}$	16,3	14,5	13,4

TAB. 4.4 – Temps de séjour moyens calculés

## 4.3 Discussion

### 4.3.1 Profil de chargement

#### 4.3.1.1 Conditions limites

Comme nous l'avons vu dans le § 2.3.2.1, les équations différentielles issues de la modélisation nécessitent que l'on se fixe une condition limite. Comme nous allons le voir, l'écriture de cette

condition limite en sortie est un point délicat de la modélisation dans le cas des fours tournants à la fois dépourvus de diaphragme de sortie, munis de releveurs et dont on ne connaît pas la rétention solide en sortie, comme le sont les fours FBFC et LCU.

Pour les fours disposant d'un diaphragme de sortie, on suppose généralement que la hauteur du lit de poudre en sortie de four est équivalente à la hauteur du diaphragme. Cette condition limite devient inadéquate dans le cas de fours dépourvus de diaphragme. En effet, une hauteur de lit en sortie de four égale à 0 n'est pas réaliste physiquement puisqu'elle implique que la poudre ne sorte pas du four. C'est pourquoi une hypothèse classique consiste à supposer une hauteur du lit en sortie de four très faible, égale par exemple au diamètre des particules. Cette hypothèse entraîne des valeurs élevées de  $\frac{dh}{dz}$  et donc de  $\gamma$  ( $\tan(\gamma) = -\frac{dh}{dz}$ ) dans une zone proche de la sortie du four, rendant l'hypothèse d'un angle  $\gamma$  faible, fautive. [Kramers et Croockewit 1952] suggèrent d'ailleurs que cette limite de leur modèle pourrait être responsable des écarts constatés entre la rétention solide expérimentale et calculée pour des fours sans diaphragme en sortie.

Une solution alternative consiste à écrire que la ligne de plus grande pente ne peut être inclinée par rapport à l'horizontale d'un angle supérieur à l'angle de repos, soit :

$$\left| \frac{dh}{dz} \right| \leq \tan(\theta_{dyn} - \alpha) \quad (4.5)$$

[Debacq 2001] utilise quant à elle la relation de [Kramers et Croockewit 1952] pour calculer le profil de chargement pour un four avec releveurs et retient comme condition limite une hauteur du lit en sortie de four égale à la hauteur du releveur orthogonale à la paroi. [Debacq 2001] motive son choix en estimant qu'une certaine quantité de poudre est retenue en permanence dans la partie supérieure du cylindre et ne peut donc pas s'écouler librement. Dans le cas du four FBFC, la hauteur du releveur correspond à un taux de remplissage de 4,16 % pour un fonctionnement nominal.

Dans notre modèle dynamique, le signe de  $\gamma$  en sortie de four a un rôle important dans l'évolution du profil de chargement : si on souhaite que le profil de chargement diminue entre l'entrée et la sortie du four,  $\gamma(z = L)$  doit être positif, puisqu'il conditionne l'évolution de la rétention massique totale (relation 2.56). Cette condition se retrouve dans le modèle de [Kramers et Croockewit 1952] puisque  $\gamma(z = L)$  est alors équivalent à  $-\frac{dh}{dz} \Big|_{z=L}$ .

Les figures 4.2 (a) et (b) montrent le taux de remplissage et l'angle de premier déchargement correspondants à un  $\gamma$  donné dans le cas d'une poudre d'UO<sub>2</sub> et pour un fonctionnement nominal des fours. Ces figures permettent de fixer une condition limite pour le taux de remplissage de telle façon que le profil de chargement augmente entre la sortie et l'entrée. Pour le four FBFC, on voit que quelles que soient les valeurs des angles de repos, le taux de remplissage doit être inférieur à environ 3 % pour que  $\gamma$  soit positif. Cette valeur est plus faible que la condition préconisée par [Debacq 2001] (4,16 %). Dans le cas du four LCU, le taux de remplissage correspondant à un  $\gamma$  nul en sortie de four est compris entre 3 et 5,5 % et est largement fonction de l'angle de repos cinétique.

La sensibilité des résultats à cette condition limite est présentée ci-après au § 4.3.2.1. Notons enfin qu'il est possible d'intégrer le système d'équations différentielles de l'entrée vers la sortie du four.

C'est d'ailleurs de cette façon que nous avons procédé pour modéliser l'évolution morphologique en parallèle à la dynamique de la poudre.

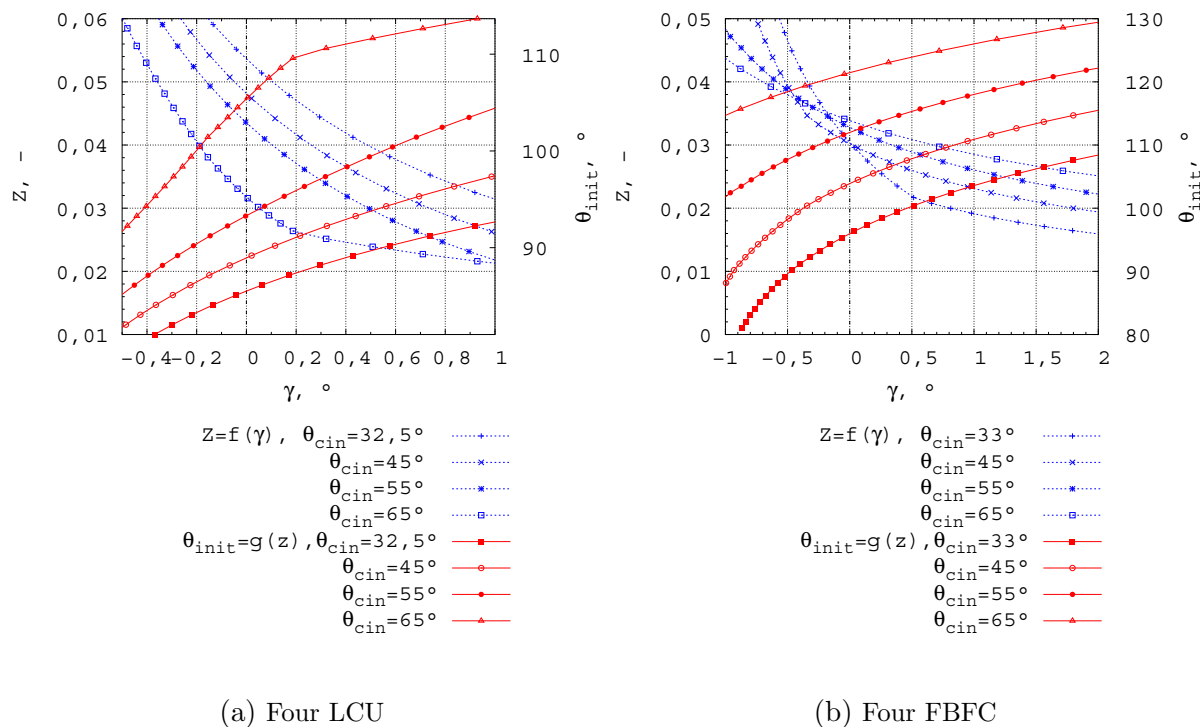
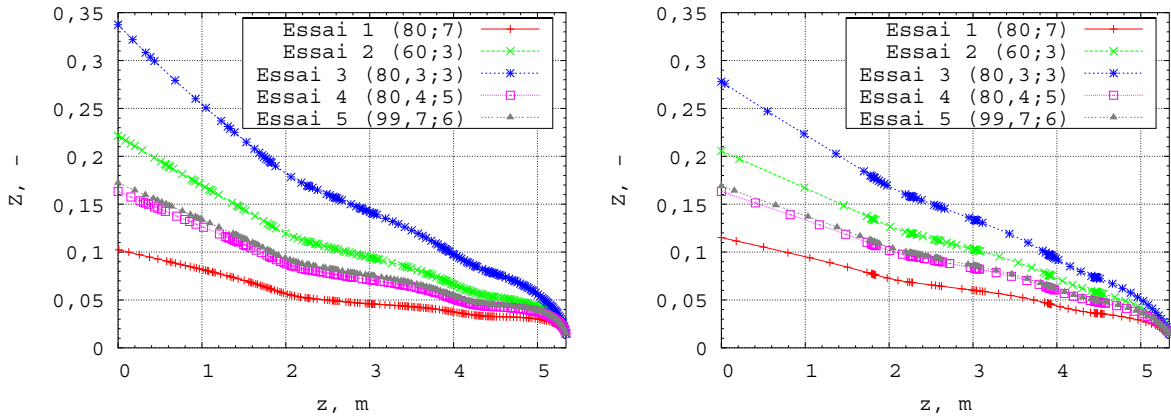


FIG. 4.2 – Taux de remplissage et angle de premier déchargement en fonction de  $\gamma$  pour  $UO_2$  ( $\theta_{dyn} = 32,5^\circ$  pour LCU,  $\theta_{dyn} = 33^\circ$  pour FBFC) pour un fonctionnement nominal du four

#### 4.3.1.2 Exemples de profils de chargement

Les figures 4.3 (a) et (b) montrent les profils de chargement obtenus à partir du modèle de [Kramers et Croockewit 1952] et de notre modèle dynamique pour des conditions correspondant aux essais expérimentaux réalisés lors de la thèse de [Debacq 2001] et dont les conditions de fonctionnement sont rappelées dans le tableau 4.3.

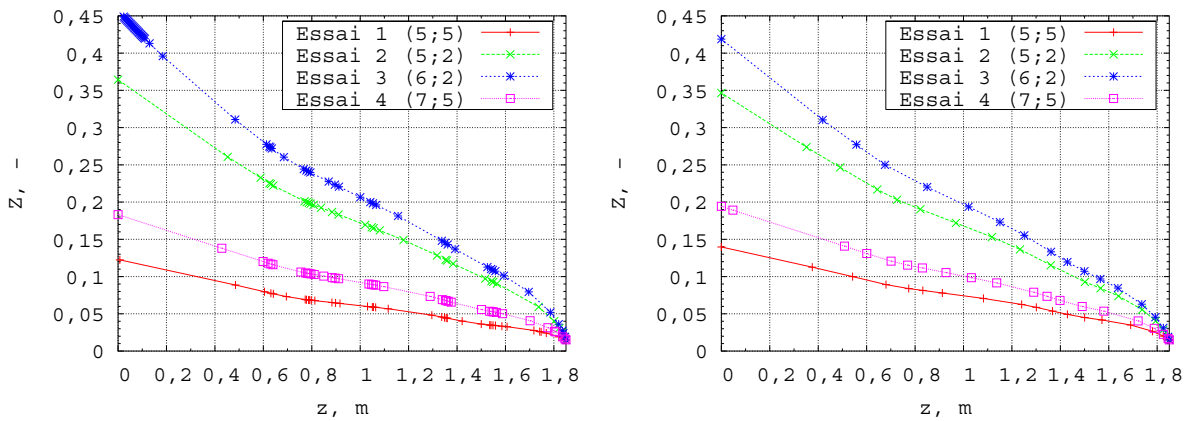
Les profils de chargement présentent qualitativement les mêmes tendances : le taux de remplissage augmente avec le débit d'alimentation pour une vitesse de rotation fixée, et diminue quand la vitesse de rotation croît pour un débit d'alimentation donné. En comparant les figures 4.4 (a) et (b), on note que les différences sur les profils de chargement issus des deux modélisations sont variables suivant les conditions opératoires.



(a) Profils de chargement d'après notre modèle

(b) Profils de chargement d'après [Kramers et Croockewit 1952]

FIG. 4.3 – Comparaison des profils de chargement du four FBFC calculés pour les conditions des essais expérimentaux du tableau 4.3.



(a) Profils de chargement d'après notre modèle

(b) Profils de chargement d'après [Kramers et Croockewit 1952]

FIG. 4.4 – Comparaison des profils de chargement du four LCU calculés pour les conditions supposées du tableau 4.4.

Ainsi, pour l'essai 1 qui correspond au fonctionnement nominal, les taux de remplissage calculés par notre modèle sont inférieurs à ceux obtenus par le modèle de [Kramers et Croockewit 1952]. Les essais 4 et 5 donnent des résultats similaires pour les deux modèles dynamiques. En revanche, les profils de chargement calculés à partir de notre modèle pour les essais 2 et 3, c'est-à-dire les essais à faible vitesse de rotation, montrent que les taux de remplissage en entrée de four sont supérieurs à ceux calculés avec [Kramers et Croockewit 1952]. Cette différence s'explique par la formulation même de notre modèle. En effet, pour des taux de remplissage importants,  $R_A$  tend

vers 0, et à la rétention solide de la phase dense correspond alors au lit présent dans le fond du four et la poudre prise dans les releveurs, d'où un taux de remplissage supérieur à celui d'un four sans releveurs.

Les figures 4.4 (a) et (b) montrent, dans le cas des conditions opératoires proposées dans le tableau 4.4 pour le four LCU, des résultats similaires. L'effet des releveurs est visible aux forts taux de chargement en entrée de four (essai 4) et pour les taux de remplissage plus faibles (essai 1).

### 4.3.2 Résultats et sensibilité du modèle aux paramètres pour un fonctionnement nominal

Les résultats présentés dans ce paragraphe sont destinés à une meilleure compréhension de la sensibilité des résultats du modèle à certains des paramètres dynamiques.

#### 4.3.2.1 Sensibilité à la condition limite

Comme nous l'avons vu précédemment, la condition limite semble être une donnée importante puisqu'elle conditionne a priori le profil de chargement. Les figures 4.5 et 4.7 montrent les profils de chargement des fours FBFC et LCU, calculés à partir de deux conditions limites en sortie de four possibles : un angle lit/axe du four nul et un taux de remplissage équivalent à une hauteur de lit égale à la hauteur du releveur orthogonal à la paroi (soit  $Z = 4,16\%$  pour FBFC,  $Z = 1,07\%$  pour LCU).

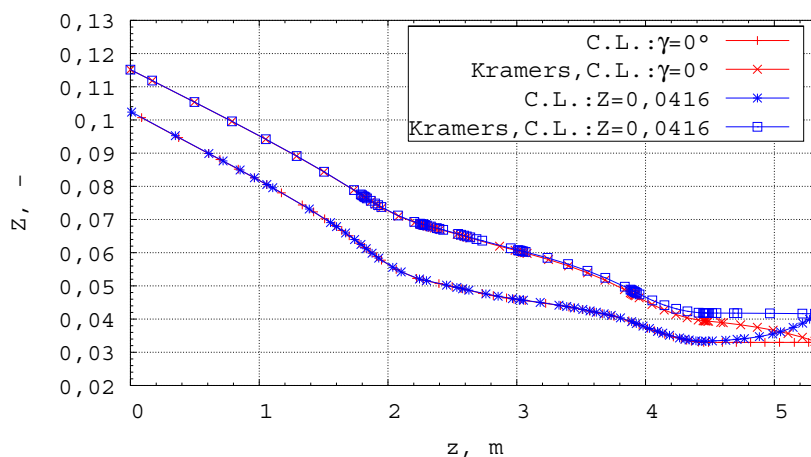


FIG. 4.5 – Comparaison des profils de chargement pour deux conditions limites :  $\gamma = 0$  et  $Z$  en fin de four correspondant à une hauteur de lit équivalente à la dimension orthogonale du releveur (Four FBFC)

Ces figures montrent que pour un modèle dynamique donné ([Kramers et Croockewit 1952] ou le nôtre) les profils de chargement ont tendance à se rapprocher quand on s'éloigne de la condition limite. En revanche (*cf.* Fig. 4.5), les deux modèles dynamiques ne fournissent pas le même profil de chargement : pour ces conditions de fonctionnement nominales, le taux de remplissage

calculé par [Kramers et Croockewit 1952] est toujours supérieur à celui calculé par notre modèle. Comme nous l'avons vu au § 4.3.1.1, si on fixe comme condition limite de notre modèle le taux de remplissage correspondant à la hauteur orthogonale d'un releveur, dans le cas du four FBFC, le  $\gamma$  calculé est négatif. Le profil de chargement diminue alors pour tendre vers  $\gamma$  nul, puis le profil de chargement augmente jusqu'à l'entrée du four du fait de l'évolution de la masse volumique moyenne.

Les figures 4.6 et 4.8 montrent les profils de chargement obtenus par notre modèle quand on cherche à minimiser le taux de remplissage en fin de four. On retrouve tout d'abord un résultat de la littérature, à savoir que la condition limite n'influence le profil de chargement que dans une zone proche de la sortie du four. On montre aussi que, même quand l'hypothèse de petit angle pour  $\gamma$  est manifestement fautive en sortie de four, cette erreur n'influe pas sur le profil de chargement global. Enfin, ces figures montrent globalement que le profil de chargement tend à se stabiliser entre  $z = 4,1$  et  $z = 5,4$  pour la figure 4.6 (soit  $\gamma \rightarrow 0$ ) s'il n'y a pas de réaction chimique, ce qui est le cas dans la dernière partie du four, où seul  $\text{UO}_2$  est présent. Ce résultat reste vrai si le taux de chargement fixé comme condition limite entraîne une diminution du profil, comme c'est le cas, figure 4.6 et  $Z = 0,0416$ . Cet effet n'est pas visible sur la figure 4.8 car les taux de remplissage de 2 et 1,07 % sont trop éloignés de la condition limite correspondant à  $\gamma = 0$ .

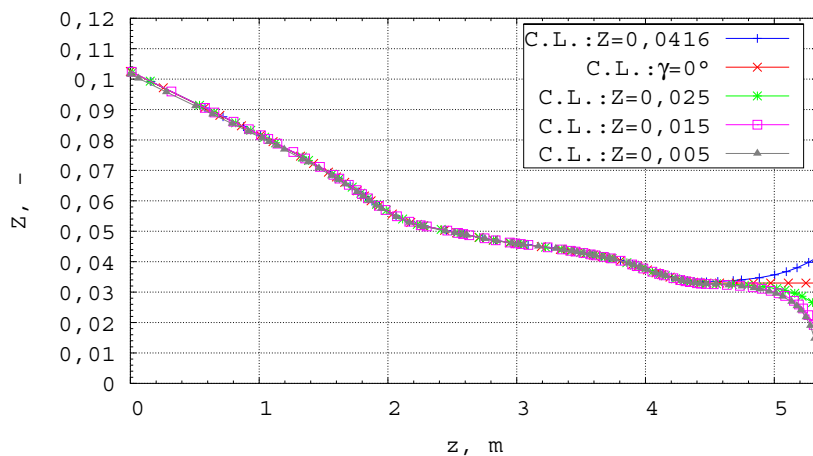


FIG. 4.6 – Comparaison des profils de chargement pour différentes conditions limites basées sur le taux de remplissage final (Four FBFC)

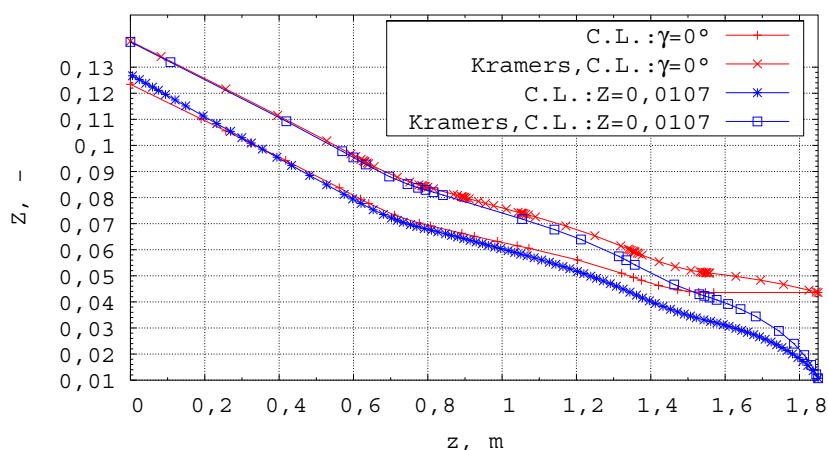


FIG. 4.7 – Comparaison des profils de chargement pour deux conditions limites :  $\gamma = 0$  et  $Z$  en fin de four correspondant à une hauteur de lit équivalente à la dimension orthogonale du releveur (Four LCU)

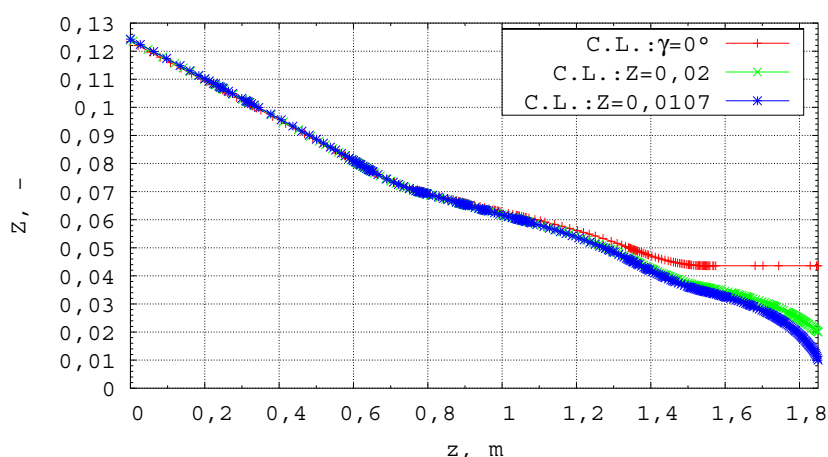


FIG. 4.8 – Comparaison des profils de chargement pour différentes conditions limites basées sur le taux de remplissage final (Four LCU)

#### 4.3.2.2 Sensibilité à l'angle de repos cinétique

L'angle de repos cinétique est un paramètre dynamique a priori important puisqu'il conditionne le degré de remplissage des releveurs. Comme nous l'avons vu dans la Partie I - Chapitre 3, cet angle est difficile à mesurer, du fait de sa forte dispersion avec la position angulaire du releveur. Les figures 4.9 et 4.10 montrent les profils de chargement pour un fonctionnement nominal des fours de conversion pour différents angles de repos cinétique. L'évolution du paramètre  $R_A$  en fonction de l'abscisse du four est également représentée pour chacun des calculs. La condition limite prise en sortie correspond à un taux de remplissage de 3 %.

Pour le four FBFC, les profils de chargement sont similaires pour tous les angles de repos cinétique, hormis dans le cas où on suppose que l'angle de repos cinétique est égal à l'angle de

repos dynamique.

L'influence de l'angle de repos cinétique est un peu plus marquée dans le cas du four LCU (cf. Fig. 4.10). On retrouve les résultats précédemment décrits, à savoir qu'un angle de repos cinétique élevé entraîne un taux de remplissage relativement plus faible pour un four peu chargé (sortie du four) et un taux de remplissage plus grand lorsque le four est chargé (entrée du four). Cet effet est toujours lié à l'utilisation du paramètre adimensionnel  $R_A$  dans le calcul de la rétention solide.

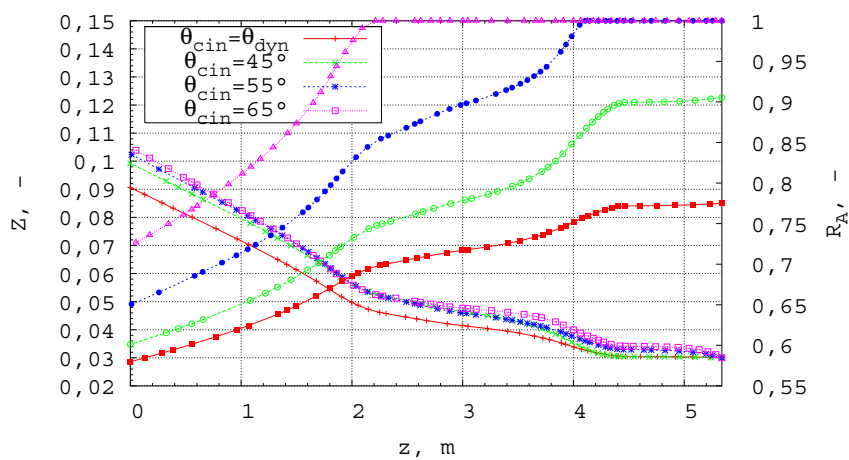


FIG. 4.9 – Profils de chargement pour différents angles de repos cinétique pour un fonctionnement nominal du four FBFC

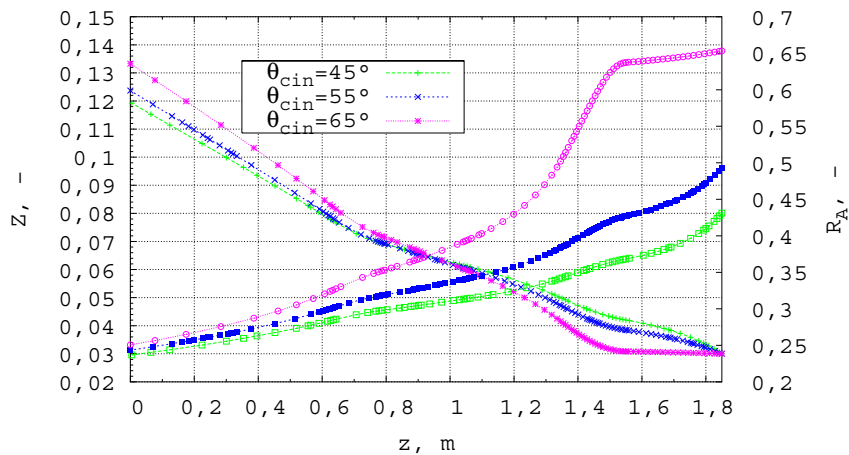


FIG. 4.10 – Profils de chargement pour différents angles de repos cinétique pour un fonctionnement nominal du four LCU



### 4.3.2.3 Sensibilité aux profils de composition chimique

Les figures 4.11 et 4.12 montrent l'effet du profil de composition chimique supposé sur le profil de chargement pour les fours FBFC et LCU. Les deux profils chimiques choisis correspondent aux figures 2.10 (a) (profil 1) et (b) (profil 2) du Chapitre 2. La condition limite en sortie correspond à un taux de remplissage équivalent à la dimension orthogonale du releveur. L'angle de repos cinétique est pris égal à  $55^\circ$  quel que soit le type de poudre.

On remarque que le profil chimique a une influence conséquente sur le profil de chargement. Cette influence s'explique par l'effet de la masse volumique apparente, liée à la conversion chimique, sur le taux de remplissage à une abscisse donnée. La masse volumique moyenne évolue plus rapidement pour le profil chimique 1 que pour le profil 2 et cela entraîne une tendance similaire sur les taux de chargement.

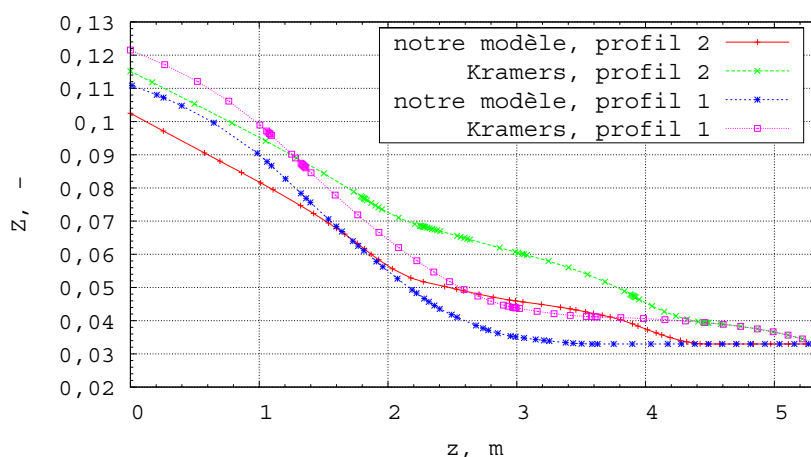


FIG. 4.11 – Profils de chargement pour deux profils chimiques différents et pour un fonctionnement nominal du four FBFC

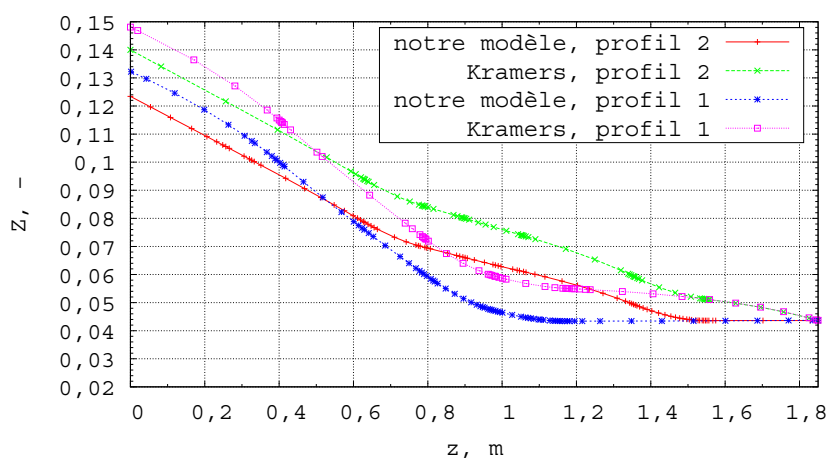
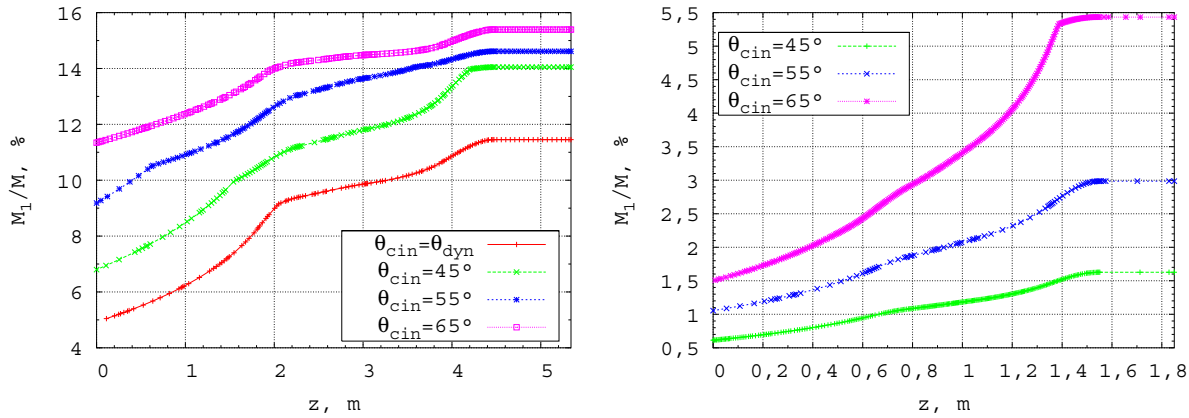


FIG. 4.12 – Profils de chargement pour deux profils chimiques différents et pour un fonctionnement nominal du four LCU

#### 4.3.2.4 Répartition moyenne de la poudre

Les figures 4.13 (a) et (b) montrent la quantité relative de poudre présente sous forme dispersée pour différents angles d'avalanche dans les fours FBFC et LCU. L'évolution de la quantité de poudre présente sous forme dispersée est directement liée à l'évolution du taux de chargement. Plus le taux de chargement est élevé et moins la quantité *relative* de poudre en phase dispersée est grande. Ces figures montrent également le rôle déterminant des releveurs sur la quantité de poudre en phase dispersée : le four FBFC permet de relever une quantité de poudre bien plus importante que le four LCU de par l'efficacité de ses releveurs. Cette efficacité est directement liée à l'angle d'avalanche car plus celui-ci est élevé, plus le releveur sera chargé et donc plus la quantité de poudre en phase dispersée sera grande.

Ainsi, alors qu'il avait relativement peu d'effet sur le taux de chargement, l'angle de repos cinétique présente une influence notable sur la quantité de poudre en phase dispersée.



(a) Four FBFC

(b) Four LCU

FIG. 4.13 – Quantité de poudre en phase dispersée le long des fours de conversion dans le cas d'un fonctionnement nominal

## 4.4 Conclusion

Les résultats du modèle dynamique présentés au chapitre 2 ont été confrontés aux mesures expérimentales disponibles. D'une part, nous avons comparé les angles de premier déchargement obtenus à partir des essais en maquette froide et représentant une section du four LCU. D'autre part, nous avons confronté les temps de séjour moyen mesurés par DTS par [Debacq 2001] pour un four FBFC avec ceux calculés par notre modèle dynamique. Dans les deux cas, le modèle dynamique donne des résultats généralement proches de l'expérience. Notons, néanmoins, que le modèle de [Kramers et Croockewit 1952] donne également des résultats tout aussi corrects pour ces grandeurs, bien que ce modèle ait été conçu pour représenter des fours sans releveurs.

Nous nous sommes également intéressés à l'effet induit par la variation de certains paramètres du modèle sur le taux de chargement. La condition limite en sortie ne modifie que très peu le profil de chargement moyen et uniquement dans une zone proche de la sortie du four. En revanche, l'utilisation de notre modèle donne des profils de chargement différents de ceux calculés par la relation de [Kramers et Croockewit 1952]. Cette différence est liée à la prise en compte dans notre modèle du rôle des releveurs sur le calcul du taux de remplissage à une abscisse du four. Ce taux de remplissage est supérieur à celui calculé par le modèle de [Kramers et Croockewit 1952] pour des taux de remplissage élevés et inférieur pour des taux de remplissage plus faibles. L'augmentation de l'angle de repos cinétique a également un rôle significatif : elle permet, en effet, d'augmenter le volume de poudre piégée dans un releveur et influe donc sur le profil de chargement et, surtout, sur la quantité de poudre en phase dispersée. Rappelons que la considération d'un angle de repos cinétique différent de l'angle de repos dynamique est une amélioration du modèle dynamique par rapport à celui de [Sherritt et Caple 1994]. Enfin, le profil de conversion chimique utilisé pour calculer les débits solides à une abscisse du four influe de manière importante sur l'évolution du profil de chargement en agissant sur la masse volumique moyenne. Cette information a donc un rôle déterminant et nécessiterait d'être précisée par l'utilisation en parallèle d'un modèle cinétique qui sort du cadre de ce travail.



# Conclusion sur l'étude dynamique

Dans cette première partie, nous nous sommes tout d'abord intéressés à la dynamique des fours tournants dépourvus d'équipements internes. Nous avons rappelé les différents régimes de fonctionnement d'un four tournant dépourvus de releveurs et détaillé plus particulièrement le régime de roulement, pour lequel de nombreux modèles ont été proposés (*cf.* [Kramers et Croockewit 1952]). Dans une deuxième étape, nous nous sommes attachés à décrire le transport dans un four tournant muni de releveurs. La phase solide se décompose alors en une phase dispersée et en une phase dense qui a des propriétés de transport similaires à celles rencontrées dans les fours sans releveurs.

Cette décomposition en deux phases solides permet de prendre en compte des mécanismes de transport différents pour chacune des phases : le transport de la phase dispersée a lieu lors de la chute de la poudre des releveurs et a comme cause l'inclinaison du four et le contre-courant gazeux ; le transport de la phase dense est lié au roulement de la poudre dans les releveurs et dans le fond du four. Le modèle de four qui a été proposé prend en compte ces deux phases. En outre, nous avons vérifié que notre modèle, adapté de celui de [Sherritt et Caple 1993], est applicable à la fois aux fours avec et sans releveurs puisqu'il permet de retrouver les résultats des modèles classiques sans releveurs dans le cas limite où la taille des releveurs est négligeable devant le rayon du four.

Ce modèle comporte un certain nombre de paramètres dynamiques, que nous avons cherché à déterminer. Des essais ont donc été réalisés à COGEMA Pierrelatte afin de caractériser le mouvement transversal de la poudre dans une maquette froide représentative du four de pyrohydrolyse de Cadarache. Ces essais ont permis de mesurer les angles de repos dynamique des poudres d' $\text{UO}_2\text{F}_2$ , d' $\text{U}_3\text{O}_8$  et d' $\text{UO}_2$  et de proposer une valeur moyenne de l'angle de repos cinétique malgré sa forte dispersion.

Dans le dernier chapitre de cette partie, nous avons cherché à confronter les résultats de notre modèle dynamique aux données expérimentales disponibles : angles de premier déchargement obtenus à partir des essais en maquette froide et temps de séjour expérimentaux de [Debacq 2001]. Dans les deux cas, notre modèle dynamique donne des résultats satisfaisants. Ces données expérimentales ne sont malheureusement pas assez nombreuses pour permettre une validation complète de notre modèle. En comparant ce modèle avec celui de [Kramers et Croockewit 1952], on constate que les deux modèles donnent des résultats corrects, avec parfois même un avantage pour le modèle de [Kramers et Croockewit 1952], qui n'intègre pourtant pas l'effet des rele-

veurs. Il faut néanmoins garder à l'esprit que nous avons développé ce modèle afin de connaître l'ensemble des variables dynamiques, notamment celles de la phase dispersée, quelle que soit l'abscisse du four. Comme nous l'avons vu en Introduction, ces variables sont indispensables à une modélisation ultérieure de l'évolution morphologique, et n'auraient en aucun cas pu être obtenues à partir de modèles simples comme celui de [Kramers et Croockewit 1952].

Nous nous sommes également intéressés à l'influence de certains paramètres sur le profil de chargement. Il s'avère notamment que le profil de conversion chimique a un rôle prédominant sur le profil de chargement ; c'est pourquoi il faudra, pour avoir des résultats proches de l'expérience, intégrer à terme un modèle cinétique dans notre modèle dynamique, afin de décrire au mieux l'évolution de la masse volumique apparente moyenne de la poudre.

Deuxième partie

Étude morphologique





# 1

## Mécanismes d'évolution morphologique et équations associées

### Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>108</b>
<b>1.2</b>	<b>Introduction aux bilans de populations</b>	<b>108</b>
1.2.1	Vecteur d'état d'une particule	108
1.2.2	Densité de fonction numérale	109
1.2.3	Vitesse d'évolution du vecteur d'état d'une particule	109
1.2.4	Équation de transport de Reynolds	110
1.2.5	Dérivation de l'équation de bilan de population	110
1.2.6	Modèles de résolution des bilans de population	112
<b>1.3</b>	<b>Description de l'agglomération</b>	<b>112</b>
1.3.1	Définition générale	112
1.3.2	Formulation mathématique de l'agglomération [Ramkrishna 1985]	114
<b>1.4</b>	<b>Description de la fragmentation</b>	<b>115</b>
1.4.1	Définition générale	115
1.4.2	Formulation mathématique de la fragmentation	115
<b>1.5</b>	<b>Description du frittage</b>	<b>117</b>
1.5.1	Définition générale	117
1.5.2	Formulation mathématique du frittage	119
<b>1.6</b>	<b>Description de l'évolution morphologique par réaction chimique</b>	<b>123</b>
1.6.1	Cinétique des réactions chimiques mises en jeu [Ablitzer 2003]	123
1.6.2	Formulation mathématique de l'évolution morphologique par réaction chimique	125
<b>1.7</b>	<b>Conclusion</b>	<b>127</b>

---

## 1.1 Introduction

Une classification simple des phénomènes liés à l'évolution morphologique consiste à les regrouper en trois grandes catégories. Cette classification présente naturellement certaines limites, mais permet une approche simplificatrice qui sera utile lors de la modélisation. Ainsi, nous proposons de séparer les mécanismes d'évolution morphologique en mécanismes liés

- à la thermique (frittage<sup>5</sup>),
- à la chimie (germination et croissance de nouvelles phases),
- à la mécanique (agglomération, fragmentation),

du procédé. Nous allons présenter plus en détail chacun de ces mécanismes et préciser, à partir de l'analyse de la bibliographie, les équations qui les régissent. Comme on l'a expliqué dans l'introduction de ce mémoire, la modélisation globale de l'évolution morphologique résultant de l'ensemble de ces mécanismes sera abordée dans le cadre de la théorie des bilans de population et donc c'est par celle-ci que débutera ce chapitre.

## 1.2 Introduction aux bilans de populations

Dans la modélisation mathématique des procédés industriels, la prise en compte des équations de conservation de la matière et de l'énergie sont des outils indispensables pour décrire l'évolution d'un système soumis à des phénomènes physico-chimiques divers. Dans le cas de procédés faisant intervenir des particules dispersées, une équation de transport supplémentaire est nécessaire pour décrire l'évolution de la population de particules. Cette équation est généralement appelée *bilan de population*. Les bilans de population sont, depuis le début des années 1960, très utilisés pour décrire les procédés faisant intervenir des particules. Une revue récente de ces applications a été proposée par [Ramkrishna 2000]. Dans cette partie, nous commencerons par introduire les concepts sous-jacents à l'écriture des bilans de population. La relation générale décrivant l'évolution d'une population de particules sera ensuite simplifiée pour l'adapter au cas de notre étude.

### 1.2.1 Vecteur d'état d'une particule

Dans le système que nous étudions, deux phases coexistent : une phase gazeuse continue et une phase solide dispersée. Cette dernière est composée d'une population de particules dont chacune des entités subit, potentiellement mais de manière continue, des transformations liées à la chimie, à la thermique ou à la mécanique du procédé. On cherche à caractériser cette population, notamment par sa distribution granulométrique. Or, cette distribution est, entre autres, fonction de la croissance, de l'agglomération ou de la fragmentation de chacune des particules. Ces différents

---

<sup>5</sup>Rappelons que le frittage se définit comme l'action conduisant des particules solides à s'unir en particules plus volumineuses (NF X 44-001) [Huber 2000] et qu'il se différencie de la coalescence qui s'applique aux particules liquides et qui se produit par déformation visqueuse.

phénomènes physico-chimiques dépendent eux-mêmes d'un certain nombre de facteurs comme par exemple la température locale, une taille critique de particule ou bien la composition de la phase gazeuse. Si l'ensemble de ces facteurs évolue pour chacune des particules composant la population, alors la caractérisation de l'état d'une particule doit nécessairement tenir compte de l'évolution de ces facteurs. Il s'agit donc de suivre l'évolution de ces facteurs avec le temps, mais aussi dans l'espace. C'est pourquoi une particule doit être caractérisée, sous la forme d'un vecteur d'état, non seulement par ses variables intrinsèques, mais également par les variables influençant directement ou indirectement leur évolution. De plus, il faut que l'évolution de ces facteurs puisse être déterminée à partir de leur valeur instantanée. Notons enfin que les variables d'état des particules excluent les variables caractérisant la phase continue même si celles-ci influencent l'état des particules. Ces variables interviennent dans les expressions décrivant l'évolution des particules. L'hypothèse sous-jacente consiste à supposer que la longueur caractéristique associée à une particule est largement inférieure à la longueur caractéristique pour laquelle on observe une variation de l'environnement de la particule.

Ce préambule montre qu'un système dispersé ne se limite pas à sa répartition dans l'espace spatial (au sein de la phase continue) mais qu'il se distribue également dans un espace abstrait de propriétés. La littérature [Ramkrishna 1985] emploie le terme de coordonnées externes pour les coordonnées spatiales et le terme de coordonnées internes pour les coordonnées des propriétés.

### 1.2.2 Densité de fonction numérale

À partir de  $n(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t)$ , nombre moyen de particules par unité de volume de l'espace lié au vecteur d'état des particules *i.e.* au temps  $t$ , au lieu  $\mathbf{x}$  dans l'espace des propriétés et  $\mathbf{r}$  de l'espace physique, il est possible de déduire d'autres distributions basées sur la masse ou sur le volume de la phase dispersée (et non plus sur le nombre). Ainsi, si la masse d'une particule de propriétés  $\mathbf{x}$  est donnée par  $m(\mathbf{x})$  alors la distribution en masse s'écrira  $m(\mathbf{x})n(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t)$ . Cette densité de fonction est supposée être une fonction continue de toutes les variables  $\mathbf{x}$ ,  $\mathbf{r}$  et  $t$ . Cette hypothèse peut prêter à confusion puisque les particules sont discrètes et que leur nombre devrait être par conséquence entier. Mais, il faut garder à l'esprit que la moyenne statistique du nombre de particules n'est pas soumise à la contrainte d'être entière et qu'elle peut donc être supposée continue et  $n$ -dérivable quelle que soit la variable considérée.

La phase continue peut être représentée par un vecteur d'état  $\mathbf{Y}(\mathbf{r}, t)$  vérifiant les équations de continuité et leurs conditions limites (notamment aux interfaces entre la phase dispersée et la phase continue.)

### 1.2.3 Vitesse d'évolution du vecteur d'état d'une particule

La vitesse d'évolution du vecteur d'état d'une particule est composée :

- de la vitesse d'évolution des coordonnées internes représentée par le vecteur  $\dot{\mathbf{X}}(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t)$  dépendant du vecteur  $\mathbf{x}$  des propriétés, de la localisation spatiale  $\mathbf{r}$  de la particule, des valeurs locales  $\mathbf{Y}$  des variables caractérisant la phase continue et du temps  $t$ ;

- de la vitesse d'évolution des coordonnées externes représentées par le vecteur  $\dot{\mathbf{R}}(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t)$  caractérisant la vitesse de la particule dans l'espace physique.

La dépendance explicite de  $\dot{\mathbf{X}}$  sur les coordonnées externes  $\mathbf{r}$  n'est généralement pas à prendre en compte puisque seuls l'état de la particule et son environnement déterminent son comportement. Soient  $dV_X$  et  $dV_r$  les volumes infinitésimaux respectivement de l'espace des propriétés et de l'espace physique au lieu  $(\mathbf{x}, \mathbf{r})$ , le nombre moyen de particules dans  $dV_X dV_r$  s'écrit  $n(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t) dV_X dV_r$ . Soient  $V_X$  et  $V_r$  les volumes totaux de l'espace des propriétés et de l'espace physique, alors le nombre total des particules par unité de volume de l'espace physique s'écrit  $\int_{V_X} n(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t) dV_X$ . Le nombre total de particules dans l'ensemble du volume physique s'écrit  $\int_{V_r} dV_r \int_{V_X} n(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t) dV_X$  et la densité massique de la phase dispersée s'écrit  $\int_{V_X} m(\mathbf{x}) n(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t) dV_X$ . Ainsi, le nombre de particules dans des volumes choisis de l'espace physique ou des propriétés est calculé par intégration sur des volumes partiels.

### 1.2.4 Équation de transport de Reynolds

L'équation de transport de Reynolds est un moyen simple d'obtenir les équations de conservation. Dans le cadre de cette étude, on s'intéresse aux propriétés extensives associées à la phase dispersée. L'utilisation de l'équation de transport de Reynolds est simplifiée si l'on représente la phase dispersée comme faisant partie d'un continuum de matière se déformant de manière continue avec le champ cinématique de l'espace d'état des particules. Les particules sont, par conséquent, immobiles dans ce continuum de matière. Si l'on considère une population de particules dans une région spécifique de l'espace d'état des particules, celle-ci va inclure un volume donné à la fois de l'espace physique mais aussi de l'espace des propriétés. Cette région est équivalente à un volume  $V(t)$  du continuum contenant les particules. Soit  $\phi(\mathbf{x}, \mathbf{r})$  une propriété extensive associée à une particule d'état  $(\mathbf{x}, \mathbf{r})$ , alors la quantité extensive de cette propriété présente dans toutes les particules peut s'écrire :

$$\Phi(t) = \int_{V(t)} dV_X \int \phi(\mathbf{x}, \mathbf{r}) n(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t) dV_r \quad (1.1)$$

D'où :

$$\frac{D}{Dt} \int_{V(t)} dV_X \int \phi n dV_r = \int_V dV_X \int dV_r \left( \frac{\partial(\phi n)}{\partial t} + \text{div}_X(\dot{\mathbf{X}}\phi n) + \text{div}_r(\dot{\mathbf{R}}\phi n) \right) \quad (1.2)$$

avec  $V$ , le volume d'intégration pouvant être considéré comme fixe et coïncidant à l'instant  $t$  avec le volume  $V(t)$  du continuum imaginaire.

### 1.2.5 Dérivation de l'équation de bilan de population

Supposons que  $\phi(\mathbf{x}, \mathbf{r}) = 1$ , alors  $\Phi(t)$  représente le nombre total de particules dans une région arbitraire de l'espace d'état des particules et la dérivée totale du nombre de particules dans cette région est donnée par la vitesse nette de production de particules d'état  $(\mathbf{x}, \mathbf{r})$ ,  $H(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t)$  au

temps  $t$  dans un environnement caractérisé par le vecteur  $\mathbf{Y}$ . D'où,

$$\int_V dV_X \int dV_r \left( \frac{\partial n}{\partial t} + \text{div}_X(\dot{\mathbf{X}}n) + \text{div}_r(\dot{\mathbf{R}}n) - H \right) = 0 \quad (1.3)$$

Puisque la région considérée est arbitraire, on obtient le bilan de population suivant :

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \text{div}_X(\dot{\mathbf{X}}n) + \text{div}_r(\dot{\mathbf{R}}n) = H \quad (1.4)$$

Le terme  $H$  représentant la vitesse nette de production, il peut être décomposé en un terme  $B$  d'apparition de particules et un terme  $D$  de disparition de particules d'état  $(\mathbf{x}, \mathbf{r})$  :

$$H(\mathbf{x}, \mathbf{r}) = B(\mathbf{x}, \mathbf{r}) - D(\mathbf{x}, \mathbf{r}) \quad (1.5)$$

D'où, la forme générale du bilan de population telle qu'elle a été proposée par [Randolph et Larson 1971] :

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \text{div}_X(\dot{\mathbf{X}}n) + \text{div}_r(\dot{\mathbf{R}}n) = B - D \quad (1.6)$$

Cette relation doit être adaptée afin de décrire le plus simplement et le plus efficacement le système étudié. La propriété des particules généralement choisie est sa taille, la divergence représentant alors sa croissance ou son rétrécissement. Le bilan de population étant une équation de conservation, elle rend compte de l'évolution de la distribution de taille de particules avec le temps. Or, cette évolution exprimée en terme de diamètre équivalent n'étant pas additive (la combinaison d'une particule de diamètre 1 et d'une particule de diamètre 2 ne forme pas une particule de diamètre 1+2), il faut caractériser la taille des particules à l'aide de leur volume. Le volume des particules est le paramètre morphologique de base et qui a la particularité d'être indépendant de la forme des particules [Verkoeijen et al. 2002]. Les termes d'apparition et de disparition sont des événements discrets extrêmement rapides par rapport à l'échelle de temps considérée. Par conséquent, ils ne peuvent être dérivés par rapport au temps et représentent des phénomènes de transfert de particules entre les différentes classes de volumes, par fragmentation ou par agglomération. Pour le cadre de notre étude, nous allons faire les hypothèses suivantes :

- la propriété intrinsèque retenue est le volume des particules  $(\mathbf{x} = (v))$  ;
- le régime est permanent  $(\frac{\partial n}{\partial t} = 0)$  ;
- le déplacement des particules est uni-directionnel et suivant  $z$ .

Le bilan de population s'écrit alors :

$$\frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{dz}{dt} n \right) + \frac{\partial}{\partial v} \left( \frac{dv}{dt} n \right) = B - D \quad (1.7)$$

soit en posant  $G = \frac{dv}{dt}$  la vitesse de croissance en  $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$  et  $\bar{G} = \frac{dz}{dt}$

$$\frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{dz}{dt} n \right) + \frac{\partial}{\partial v} \left( \bar{G} \frac{dv}{dt} n \right) = B - D \quad (1.8)$$

Notons que  $n$  dans ces équations a pour unité  $\text{m}^{-6}$  : nombre de particules par  $\text{m}^3$  d'espace physique et par  $\text{m}^3$  de l'espace des propriétés (ici le volume des particules).

## 1.2.6 Modèles de résolution des bilans de population

L'équation de bilan de population telle que nous l'avons exprimée ne peut, à l'exception de cas particuliers très simples, être résolue analytiquement [Friedlander 1977]. C'est pourquoi elle est généralement transformée pour être résolue de façon numérique. La transformation diffère selon le type de modèle retenu pour décrire la distribution.

Les modèles monodispersés [Koch et Friedlander 1990, Kruis et al. 1993, Huber 2000, Johannesen et al. 2000] considèrent que la distribution de particules peut être représentée par une taille caractéristique unique.

Les modèles lognormaux [Frenklach et Harris 1987, Pratsinis 1988, Di Muzio et al. 2000] supposent quant à eux une distribution de particules log-normales et calculent uniquement l'évolution des trois premiers moments de la distribution.

[Akhtar et al. 1994, Van Peborgh Gooch et Houslow 1996, Tandon et Rosner 1999] utilisent une approche stochastique et résolvent les équations de bilan de population à l'aide de modèles Monte-Carlo.

[Nicmanis et Houslow 1996] ont introduit la méthode des éléments finis pour éviter les matrices mal-conditionnées engendrées par les phénomènes de croissance.

Les modèles à sections [Houslow et al. 1988, Vemury et al. 1994, Landgrebe et Pratsinis 1990, Ablitzer 1999, Tsantilis et Pratsinis 2000] sont basés sur la division de la distribution de particules en sections. Les caractéristiques des particules de chaque section sont données par leurs valeurs moyennes dans la section.

Chacun de ces modèles possède à la fois des avantages et des inconvénients. Ainsi, les modèles discrets et à sections nécessitent des temps de calcul relativement importants, alors que les modèles monodispersés et lognormaux sont bien plus rapides (du fait du faible nombre d'équations différentielles à résoudre simultanément) mais nécessitent de faire des hypothèses peu réalistes physiquement. Une population de particules n'est par exemple jamais monodispersée. De même, les réacteurs utilisés ne produisent pas forcément des distributions log-normales. Dans la suite de notre étude, nous utiliserons une adaptation du modèle à pivot mobile de [Kumar et Ramkrishna 1996b], qui se base sur une division en sections de la loi de distribution. Cette méthode de résolution sera présentée en détail dans le Chapitre 2 de cette partie.

## 1.3 Description de l'agglomération

### 1.3.1 Définition générale

On utilise le terme d'agglomération pour décrire l'augmentation *discrète* de la taille des particules par l'intermédiaire d'*interactions particule-particule* [Sastry et Lofftus. 1990]. L'agglomération peut faire référence dans d'autres contextes à la coagulation et à l'agrégation. On peut décomposer le phénomène d'agglomération en deux étapes :

- la *collision* entre deux particules ;
- puis l'*adhésion* entre ces particules.

La collision entre les particules est gouvernée majoritairement par les forces extérieures et résulte du mouvement des particules dans des directions différentes et à des vitesses différentes. Ce mouvement peut avoir pour origine la diffusion brownienne, l'inertie, l'agitation, le cisaillement, la turbulence, etc, mais dépend en grande partie de la taille des particules. Le mouvement brownien est par exemple typiquement prépondérant pour des tailles des particules inférieures à  $1\mu\text{m}$ . L'adhésion après collision dépend de l'existence de forces d'interaction attractives entre les particules (*c.f.* Introduction Générale ). Il est à noter que certaines forces extérieures mentionnées plus haut peuvent s'opposer à l'adhésion entre les particules et provoquer une rupture. La surface de l'agglomérat obtenu va varier entre celle d'un agglomérat de particules individualisées se touchant et celle d'une sphère (surface minimale possible obtenue dans le cas d'une fusion complète).

Compte tenu des forces extérieures qui peuvent s'appliquer sur la phase solide dans un four de pyrohydrolyse, les mécanismes d'agglomération à envisager sont les suivants :

- pour la phase dispersée : l'agglomération par mouvement brownien, l'agglomération turbulente et l'agglomération par sédimentation différentielle (*i.e.* l'agglomération de particules de masses différentes chutant par gravité) ;
- pour la phase dense : l'agglomération par cisaillement dans la couche active du talus de poudre présent dans le fond du four (*i.e.* l'agglomération induite par les gradients de vitesse de poudre dans cette couche active).

Une approche mécanistique proposée par [Sastry et Lofftus, 1990] consiste à considérer le phénomène d'agglomération comme le résultat d'interactions entre différents « sites » du système. Un « site » peut être une particule dans la phase dispersée, un élément du fluide, une espèce dissoute dans la phase continue ou bien un élément physique de la géométrie du réacteur. Le phénomène d'agglomération est alors contrôlé par trois éléments déterminants. Le premier élément important est le nombre possible d'interactions entre les sites du système considéré. La nécessité que les sites soient en mouvement les uns vers les autres pour interagir peut être gênée par la présence d'autres particules dans le système. Ainsi la mobilité des sites et leur nombre déterminent le nombre d'interactions possibles par unité de volume. La figure 1.1 montre deux cas extrêmes et un cas intermédiaire.

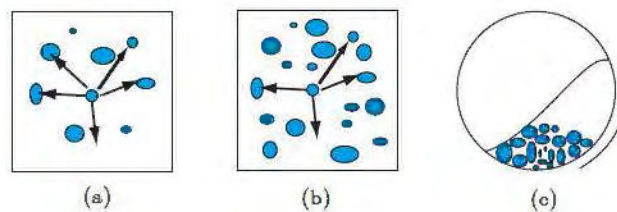


FIG. 1.1 – Interactions particule-particule (a) libres dans l'espace, (b) restreintes dans l'espace, (c) fixées dans l'espace [Sastry et Lofftus, 1990]

Le deuxième élément est la fréquence avec laquelle ces interactions ont lieu. Cette fréquence est déterminée par l'énergie (interne et appliquée) du système. Le troisième élément est l'efficacité

des interactions qui peuvent être gênées par des forces obligeant les particules à dévier de leurs trajectoires.

### 1.3.2 Formulation mathématique de l'agglomération [Ramkrishna 1985]

La formulation des termes sources d'apparition et de disparition de particules dans le bilan de population dépend des hypothèses adoptées pour le processus d'agglomération. Ainsi, la densité de particules est supposée être telle qu'au moins deux particules se rencontrent pendant un intervalle de temps  $dt$ . Par conséquent, la probabilité que deux particules à un instant  $t$  s'agglomèrent pendant l'intervalle de temps  $[t, t + dt]$  est de l'ordre de  $dt$  alors que la probabilité que trois particules ou plus s'agglomèrent pendant le même intervalle de temps est de l'ordre de  $dt^2$ . Soit  $\beta(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{x}', \mathbf{r}', \mathbf{Y}, t) dt$  la probabilité que deux particules de vecteur d'état respectivement  $(\mathbf{x}, \mathbf{r})$  et  $(\mathbf{x}', \mathbf{r}')$  s'agglomèrent pendant l'intervalle de temps  $[t, t + dt]$ . Il est essentiel, à ce stade, de définir l'état de la particule formée par l'agglomération et de lier mathématiquement cet état à celui des particules parentes en supposant que les vecteurs d'état des particules parentes suffisent à définir la particule fille. Soient  $\mathbf{x}_1(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{x}', \mathbf{r}')$  les coordonnées internes d'une particule et  $\mathbf{r}_1(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{x}', \mathbf{r}')$  ses coordonnées externes. De plus, définissons  $\mathbf{x}_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{r}_1, \mathbf{x}, \mathbf{r})$  et  $\mathbf{r}_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{r}_1, \mathbf{x}, \mathbf{r})$  respectivement les coordonnées internes et externes d'une particule s'agglomérant avec une particule d'état  $(\mathbf{x}_1, \mathbf{r}_1)$  pour former une particule d'état  $(\mathbf{x}, \mathbf{r})$ . Des restrictions physiques sont naturellement à prendre en compte, la nouvelle particule doit par exemple être de taille plus importante que les particules parentes. Supposons également que *la fréquence d'agglomération est une fonction symétrique* par rapport à l'état des particules *i.e.*

$$\beta(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{x}', \mathbf{r}', \mathbf{Y}, t) = \beta(\mathbf{x}', \mathbf{r}', \mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t) \quad (1.9)$$

Enfin, définissons  $n_2(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{x}', \mathbf{r}', t)$  le nombre moyen de paires distinctes de particules par unité de volume dans l'espace d'état  $(\mathbf{x}, \mathbf{r})$  et  $(\mathbf{x}', \mathbf{r}')$  au temps  $t$ . Le terme d'apparition de particules peut alors s'écrire :

$$B_{aggl}(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t) = \int_{V_X} dV_{X_1} \int_{V_r} dV_{r_1} \beta(\mathbf{x}_2, \mathbf{r}_2, \mathbf{x}_1, \mathbf{r}_1, \mathbf{Y}, t) n_2(\mathbf{x}_2, \mathbf{r}_2, \mathbf{x}_1, \mathbf{r}_1, t) \quad (1.10)$$

Le terme de disparition s'écrit quant à lui :

$$D_{aggl}(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t) = \int_{V_X} dV_{X'} \int_{V_r} dV_{r'} \beta(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{x}', \mathbf{r}', \mathbf{Y}, t) n_2(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{x}', \mathbf{r}', t) \quad (1.11)$$

L'introduction de la fonction  $n_2$  rend le système d'équations ouvert et nécessite par conséquent une équation supplémentaire pour  $n_2$ . Une approximation souvent utilisée pour les bilans de population consiste à écrire :

$$n_2(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{x}', \mathbf{r}', t) = n(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t) n(\mathbf{x}', \mathbf{r}', t) \quad (1.12)$$

*i.e.* que les particules représentées par  $n_2$  sont indépendantes statistiquement les unes des autres. Considérons une population de particules distribuée suivant le volume, le bilan de population



dans le cas d'une évolution par agglomération, d'après les relations (1.9) et (1.12) (la fréquence d'agglomération étant une fonction symétrique, un facteur  $1/2$  apparaît dans le bilan de population), peut s'écrire :

$$\frac{\partial n(v, t)}{\partial t} = \frac{1}{2} \int_0^v \beta(v', v - v') n(v', t) n(v - v', t) dv' - \int_0^\infty \beta(v, v') n(v, t) n(v', t) dv' \quad (1.13)$$

$n(v, t)$  : densité de particule de volume  $v$  au temps  $t$  (nb. part.  $\text{m}^{-6}$ )

$\beta(v, v')$  : fréquence d'agglomération entre une particule de volume  $v$  et de volume  $v'$  ( $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ )

## 1.4 Description de la fragmentation

### 1.4.1 Définition générale

Le processus de fragmentation des particules est déterminé par deux facteurs opposés : la solidité mécanique des particules et l'intensité de la contrainte appliquée. Malheureusement, le mécanisme de transfert des contraintes et la distribution superficielle des contraintes au niveau des particules sont peu connus. En général, le mode de fragmentation d'une particule change quand la force appliquée augmente : on passe de l'érosion de surface à la rupture (fragmentation entière). Dans le cadre de cette étude, nous utiliserons les définitions suivantes introduites par [Sastry et Fuesternau 1977] :

- l'*abrasion* est l'enlèvement de très petites particules cristallines telles que les dendrites, les bords et les sommets beaucoup plus petites que la particule parente ;
- l'*attrition* correspond à la désintégration d'une particule parente en deux parties distinctes : les fines et une particule simple résiduelle qui est à peine plus petite que la particule parente ;
- la *rupture* se définit par une fragmentation d'une particule en deux ou plusieurs morceaux de dimensions comparables.

D'après [Bemrose et Bridgwater 1987], toutes les grosses particules ou les agglomérats contiennent soit des fissures, soit des microfissures, soit des lignes de fragilité. Ces défauts donnent lieu à des comportements mécaniques non-uniformes et donc à des sources de cassure dans la structure. La résistance à la cassure des particules augmente notamment avec une diminution de la taille des particules parce que la taille des fissures et microfissures devient plus petite.

### 1.4.2 Formulation mathématique de la fragmentation

L'écriture des termes sources d'apparition et de disparition de particules dus à la fragmentation nécessite de considérer un certain nombre d'hypothèses. Supposons tout d'abord que la fragmentation d'une particule n'influence pas la fragmentation d'une autre particule. Cette hypothèse n'est naturellement pas toujours vérifiée (par exemple dans le cas où la fragmentation résulte de la collision de particules) mais elle permet d'obtenir une expression des termes sources qui

est largement utilisée dans la littérature. Ainsi, on peut écrire que  $\Gamma(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t)$  représente la fréquence de fragmentation d'une particule d'état  $(\mathbf{x}, \mathbf{r})$  dans un environnement à l'état  $Y$ . En terme de probabilité,  $\Gamma(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t) dt$  représente la probabilité qu'une particule d'état  $(\mathbf{x}, \mathbf{r})$  présente dans un environnement à l'état  $Y$  se fragmente pendant l'intervalle de temps  $[t, t + dt]$ . Cette fréquence suffit à caractériser le terme de disparition de particules d'état  $(\mathbf{x}, \mathbf{r})$  tel que :

$$D_{fra.}(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t) = \Gamma(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t)n(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t) \quad (1.14)$$

En revanche, le terme d'apparition nécessite de connaître *a priori* le nombre moyen de particules,  $\gamma(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t)$  résultant du processus de fragmentation d'une particule d'état  $(\mathbf{x}, \mathbf{r})$  dans un environnement à l'état  $Y$  au temps  $t$ . En outre, introduisons la fonction  $p(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{x}', \mathbf{r}', \mathbf{Y}, t)$  représentant le nombre de particules d'état  $(\mathbf{x}, \mathbf{r})$  par unité de volume de l'espace spatial apparaissant par la fragmentation d'une particule d'état  $(\mathbf{x}', \mathbf{r}')$ . Le terme source d'apparition peut alors s'écrire :

$$B_{fra.}(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t) = \int_{V_X} dV_{X'} \int_{V_r} dV_{r'} \gamma(\mathbf{x}', \mathbf{r}', \mathbf{Y}, t)p(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{x}', \mathbf{r}', \mathbf{Y}, t)n(\mathbf{x}', \mathbf{r}', t) \quad (1.15)$$

En définissant les fonctions  $\gamma$  et  $p$ , il est possible de faire un certain nombre de simplifications quant aux variables les influençant. Ainsi, la variable la plus significative dans le calcul de la fréquence de fragmentation sera le volume de la particule. Notons également que de nombreux paramètres opératoires sont susceptibles d'influencer la fragmentation. Dans le cas du four tournant, l'effet des équipements internes peut influencer le calcul des fonctions de fragmentation. De plus, les fonctions de fragmentation doivent obéir à certaines réalités physiques. Il existe également des situations dans lesquelles la fragmentation a lieu de façon continue par érosion des particules. On peut alors inclure l'effet de la fragmentation dans le terme  $\dot{\mathbf{X}}$  qui traduit l'évolution continue de l'état d'une particule.

Dans le cas d'une population de particules distribuée suivant le volume, supposons que la fréquence de fragmentation s'écrit  $\Gamma(v)$  et que le nombre de particules formées par la fragmentation d'une particule de volume  $v'$  est de la forme  $\gamma(v')$ . La distribution de volume des particules créées par fragmentation d'une particule de volume  $v'$  s'écrit  $p(v, v')$ . Les contraintes sur  $p$  sont alors les suivantes :

$$p(v, v') = 0 \text{ pour } v > v' \quad (1.16)$$

$$\int_0^{v'} p(v, v') dv = 1 \quad (1.17)$$

La conservation de la masse nous donne également :

$$\gamma(v') \int_0^{v'} vp(v, v') dv = v' \quad (1.18)$$

$\gamma(v)$  : nombre de particules filles créées par la fragmentation d'une particule de volume  $v$  (-)

Dans la suite de cette étude, nous poserons :

$$P(v, v') = \gamma(v')p(v, v') \quad (1.19)$$

Le bilan de population s'écrit alors dans le cas d'une évolution par fragmentation :

$$\frac{\partial n(v, t)}{\partial t} = \int_v^\infty P(v, v') \Gamma(v') n(v', t) dv' - \Gamma(v) n(v, t) \quad (1.20)$$

$\Gamma(v)$  : fréquence de fragmentation d'une particule de volume  $v$  ( $s^{-1}$ )

Notons à ce stade que, lorsque l'agglomération et la fragmentation ont lieu simultanément, la prise en compte des deux phénomènes dans le bilan de population consiste à sommer les contributions des différents phénomènes en faisant l'hypothèse que les phénomènes sont indépendants. Il faut cependant garder à l'esprit que des dépendances mutuelles peuvent exister et considérablement augmenter la complexité du problème.

## 1.5 Description du frittage

### 1.5.1 Définition générale

Il est difficile de donner une définition du frittage qui prenne en compte à la fois les aspects théoriques et pratiques et les différents stades qui le caractérisent. Néanmoins, le frittage peut être défini comme un transport de matière, activé par la température, dans une poudre ou un compact poreux et caractérisé par :

- la diminution de la surface spécifique par croissance des contacts entre les particules ;
- la diminution du volume de pores ;
- la variation de la géométrie des pores.

La vitesse de frittage est fortement dépendante de la température, de la taille des particules et des propriétés physico-chimiques. La force motrice du frittage s'explique par l'excès de surface qu'un agglomérat possède par rapport à une sphère de même masse. La réduction de l'énergie libre de surface du système résulte de la réduction de l'aire des surfaces et interfaces du compact selon deux processus :

- la densification, *i.e.* le remplacement des interfaces gaz-solide par des interfaces solide-solide d'énergie libre inférieure ;
- la croissance des grains, *i.e.* la réduction de l'étendue des joints de grains (conversion d'un grand nombre de petites particules en un nombre plus faible de grosses).

L'augmentation de densité relative  $\rho$  (rapport du volume de l'échantillon supposé totalement dense au volume réel de l'échantillon) qui accompagne le frittage d'une poudre permet, d'une manière simplifiée, de dégager plusieurs étapes (Fig. 1.2 et Tab. 1.1.).

Dans un premier temps ( $\rho < 0,5$ ), des liaisons (joints de grains) s'édifient entre les grains. On peut distinguer deux types d'effets suivant la source de matière (*cf.* Fig. 1.3) :

- lorsque la matière provient de la surface des grains (diffusion superficielle (3), évaporation/diffusion gazeuse (1), diffusion en volume (2)), on parle de frittage à densité constante, les grains qui étaient au départ tangents, le restent ;

- si en revanche, la matière provient du centre des joints de grains ou du centre des grains (diffusion par joints de grains (5), diffusion en volume (4,6)), la cohésion impose que peu à peu les centres se rapprochent, il y a à la fois consolidation et retrait.

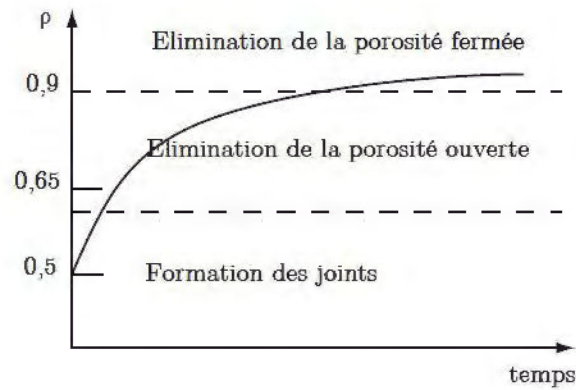


FIG. 1.2 – Évolution de la densité relative et grandes étapes du frittage [Bernache-Assolant 1993]

étape	Processus	Perte de surface	Densification	Grossissement
Adhésion	Formation d'un contact	faible	aucune	aucun
Initiale	Croissance des ponts	significative (jusqu'à 50% de perte)	faible au début	faible
Intermédiaire	Arrondissement et élongation des pores	Disparition presque totale de la porosité ouverte	significative	augmentation de la taille des grains et des pores
Finale	Fermeture des pores densification finale	négligeable	lente et relativement faible	Croissance des grains

TAB. 1.1 – étapes successives du frittage [Bernache-Assolant 1993]

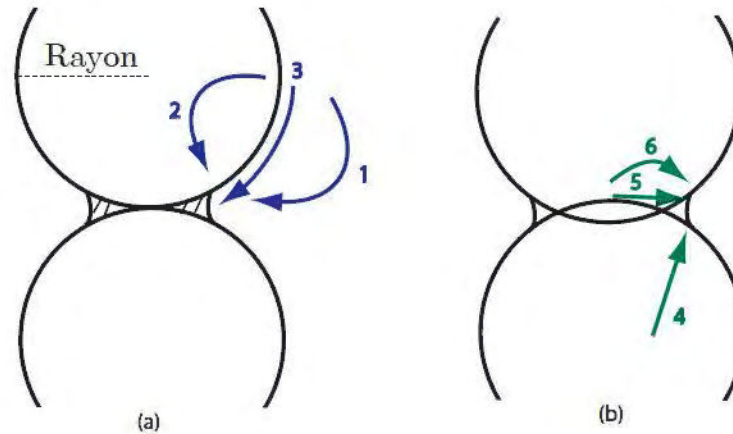


FIG. 1.3 – Chemins de diffusion entre la surface des grains et le pont de raccordement au cours du frittage de deux sphères

Cette étape se poursuit jusqu'à  $\rho = 0,5$ . L'ensemble des grains, auparavant séparés, forme alors un squelette solide traversé par des pores ouverts sur l'extérieur. Les pores de ce squelette diminuent peu à peu de volume et se scindent en de nombreux pores fermés. Cette étape se poursuit jusqu'à  $\rho = 0,92$ . Les pores sont maintenant isolés dans la matrice devenue cohérente, et la dernière étape consiste à éliminer cette porosité dite fermée.

## 1.5.2 Formulation mathématique du frittage

### 1.5.2.1 Cas de deux sphères

La théorie du frittage de particules solides ou de fluides très visqueux est basée sur l'interaction de deux sphères de diamètres identiques (Fig. 1.4).

Les premières étapes du frittage ont été modélisées initialement par [Frenkel 1945] pour le frittage par fluage visqueux des zones en compression (surface de contact des grains) vers les zones de tension (surface du pont). La loi d'évolution de l'avancement se calcule en écrivant l'égalité entre l'énergie libérée par diminution de la surface et l'énergie dissipée dans l'écoulement de la matière. D'autres modèles proposent une loi cinétique de croissance des ponts de la forme [Bernache-Assolant 1993] :

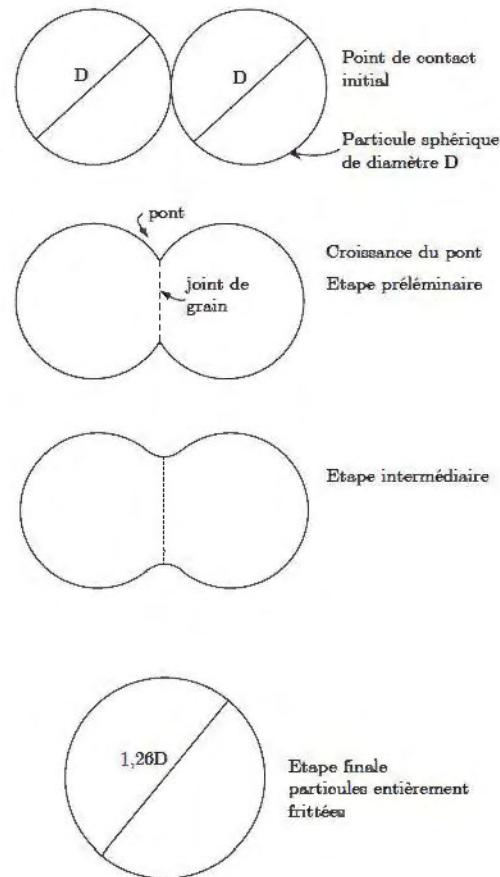


FIG. 1.4 – Modèles de frittage à deux sphères d'après [German 1996]

$$\left(\frac{x}{r}\right)^n = \frac{Bt}{r^m}, \quad (1.21)$$

$x$  : rayon du pont (assimilé à un tore) (m)

$r$  : rayon initial des particules (m)

$m, n$  : exposants caractéristiques du mécanismes de frittage (-)

$B$  : fonction de frittage dépendant de la température ( $m^m \text{ s}^{-1}$ )

Ces lois sont soumises à de nombreuses hypothèses en particulier sur la forme des grains, la forme des ponts et la nature des chemins de diffusion. Les différents processus de transport de matière ont des conséquences différentes sur l'évolution de la microstructure de l'échantillon soumis au frittage.

Si on se place au début du frittage, [German 1996] a montré que la réduction de la surface spécifique des particules était mathématiquement corrélée à l'avancement  $\frac{x}{r}$ . À partir des expressions de l'avancement  $\frac{x}{r}$  par rapport au temps (eq. 1.21), [German 1996] propose la relation suivante :

$$\frac{da}{dt} \approx -\frac{1}{\tau_f} \left(1 - \frac{a}{a_0}\right)^{\gamma-1} \quad (1.22)$$

pour décrire l'évolution de la surface des particules, où  $a_0$  est la surface initiale des deux particules sphériques, et  $\gamma$  et  $\tau_f$  des constantes dépendant des mécanismes de frittage.  $\tau_f$  représente le temps caractéristique de frittage et peut être défini comme étant le temps nécessaire pour réduire l'excès de surface de l'agglomérat de 63% ( $1/e$ ) par rapport à la sphère de même masse.

L'ensemble du processus de frittage a été décrit numériquement par [Hiram et Nir 1983] en suivant l'évolution du rayon du pont dans le cas du frittage par fluage visqueux et permet de déduire la forme asymptotique de la loi de frittage, i.e. pour  $t \gg \tau_f$  (en supposant que les particules fusionnant gardent une forme sphérique) :

$$\frac{da}{dt} \approx -\frac{1}{\tau_f} (a - a_s) \quad (1.23)$$

$a_s$  : surface de la sphère entièrement frittée ( $\text{m}^2$ )

$\tau_f$  : temps caractéristique de frittage (s)

Cette loi a été depuis utilisée de nombreuses fois pour décrire le frittage de particules quasi-sphériques et cela quels que soient les mécanismes de frittage. Cette expression permet des calculs relativement simples. [Koch et Friedlander 1990] ont extrapolé l'équation 1.23 à l'ensemble des étapes de frittage dans le cas du fluage visqueux. [Friedlander et Wu 1994] ont retrouvé cette expression dans le cas d'un mécanisme par diffusion solide et des dernières étapes de frittage.

### 1.5.2.2 Cas d'un agglomérat

Les équations précédentes sont limitées au cas de particules relativement compactes. Or, les agglomérats peuvent avoir des formes très éloignées par rapport à celle d'une sphère (*cf.* Introduction générale). Différents auteurs ont tenté de surmonter cette difficulté. On peut dénombrer deux types de démarches :

- une application directe de l'équation 1.23 à l'ensemble de l'agglomérat pour modéliser le frittage d'agglomérats non sphériques [Friedlander et Wu 1994], [Kruis et al. 1993] ;
- une partition de l'agglomérat en groupes de particules primaires, et une application de l'équation 1.23 à ces différents groupes qui frittent indépendamment les uns des autres [Lehtinen et al. 1996], [Johannessen et al. 2000].

**1.5.2.2.1 Modèle proposé par [Lehtinen et al. 1996]** [Lehtinen et al. 1996] supposent que la loi de frittage s'applique à des groupes de  $m_p$  particules primaires et non pas à l'ensemble de l'agglomérat.  $\tau_f$  représente alors le temps nécessaire pour qu'un groupe de  $m_p$  particules fusionne entièrement.  $m_p - 1$  représente le nombre de coordination moyen d'une particule primaire.  $m_p = 13$  représente par exemple le nombre de coordination maximum pour des particules sphériques. Pour un agglomérat de  $n_p$  particules primaires, on a donc  $n_p/m_p$  groupes de  $m_p$  particules. La loi 1.23 est alors appliquée à chaque groupe de  $m_p$  particules primaires et l'évolution

de la surface sur l'ensemble de l'agglomérat s'écrit :

$$\frac{da}{dt} \approx \frac{n_p}{m_p} \left[ -\frac{1}{\tau_{m,s}} (a_m - a_{m,s}) \right] \quad (1.24)$$

$a_m$  : surface d'un groupe de  $m$  particules ( $m^2$ )

$a_{m,s}$  : surface d'une sphère de même volume que  $m$  particules ( $m^2$ )

$\tau_{m,s} = m_p \tau_f(d_p)$  : temps caractéristique de frittage d'un groupe de  $m_p$  particules primaires de diamètre  $d_p$  (s)

L'analyse du frittage du groupe de  $m_p$  particules nécessite que  $n_p > m_p$ . Si le cas  $n_p < m_p$  se présente, on utilise la loi classique 1.23.

**1.5.2.2.2 Modèle proposé par [Johannessen et al. 2000]** [Johannessen et al. 2000] proposent de calculer le temps caractéristique à partir de la taille des particules primaires, et la vitesse totale de frittage à partir du nombre de contacts entre particules primaires au sein d'un agglomérat. Le nombre de contacts est supposé être égal au nombre de particules dans un agglomérat moins un, *i.e.* en faisant l'hypothèse que l'agglomérat ne possède aucune structure cyclique (chaque particule primaire possède ainsi au plus deux points de contact *cf.* Fig. 1.5). Ce modèle permet d'éviter toute discontinuité de la vitesse de frittage lors de l'évolution de l'agglomérat d'une structure dendritique à une structure compacte.

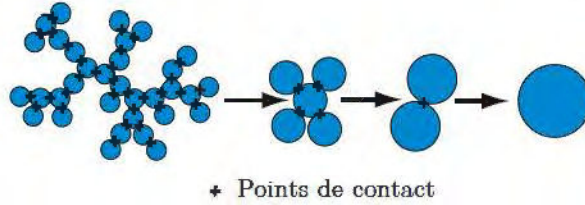


FIG. 1.5 – Méthode dite «Points of contact ». La vitesse de frittage est obtenue en multipliant la vitesse locale de frittage de deux particules primaires par le nombre de points de contacts au sein de l'agglomérat

Ce modèle rend compte non seulement de la réduction des particules primaires par frittage mais également de la réduction du nombre de points de contact. L'évolution de la surface s'écrit alors :

$$\frac{da}{dt} = \begin{cases} -\frac{a - a_s}{\tau_f(d_p^*)} ; d_p^* = \left( \frac{6v}{2\pi} \right)^{1/3} & \text{pour } n_p \leq 2 \\ -(n_p - 1) \left( \frac{2a_p - a_{2p,s}}{\tau_f(d_p)} \right) & \text{pour } n_p \geq 2 \end{cases} \quad (1.25)$$

$n_p$  : nombre de particules primaires au sein de l'agglomérat (-)

$n_p - 1$  : nombre de points de contact entre les particules primaires (-)

$a_{2p,s}$  : surface d'une sphère de volume  $2v_p$  ( $m^2$ )

$d_p^*$  : diamètre d'une sphère de volume  $v/2$  (m)

$v$  : volume de l'agglomérat ( $m^3$ )

$d_p$  : diamètre de la particule primaire (m)



## 1.6 Description de l'évolution morphologique par réaction chimique

Les réactions gaz-solide font intervenir un ensemble de processus cinétiques : le transport d'espèces gazeuses du gaz vers le solide, la diffusion à l'intérieur des pores, l'adsorption des réactifs, la réaction (elle-même décomposable en différentes étapes) et la désorption des produits. Ces étapes se déroulent dans cet ordre, et une ou plusieurs peuvent être limitantes pour la cinétique globale. Du point de vue du solide, la transformation d'une phase (le réactif) en une autre (le produit) entraîne d'inévitables changements de structure au cours de la réaction (ce phénomène pouvant d'ailleurs donner lieu à une modification de l'étape limitante et donc à une évolution morphologique des particules). Parmi ces modifications, l'obturation ou la diminution des pores, le gonflement, le craquage ou le ramollissement des particules sont des phénomènes typiques.

### 1.6.1 Cinétique des réactions chimiques mises en jeu [Ablitzer 2003]

La conversion de  $\text{UO}_2\text{F}_2$  en  $\text{UO}_2$  est complexe et peut faire intervenir de nombreux mécanismes et intermédiaires réactionnels en fonction des conditions opératoires. Les résultats présentés ci-dessous résument les principales réactions à prendre en compte dans les conditions habituelles de fonctionnement du four tournant (atmosphère gazeuse contenant  $\text{H}_2\text{O}$  et généralement  $\text{H}_2$ , températures comprises entre 400 et 800°C). Deux schémas réactionnels sont présentés : celui de [Favre 1977], repris par plusieurs auteurs depuis 1977, et celui de [Lepeytre 2002], proposé récemment.

#### 1.6.1.1 Schémas réactionnels de [Favre 1977]

En l'absence d'hydrogène, la réaction de pyrohydrolyse de  $\text{UO}_2\text{F}_2$  s'arrête au composé  $\text{U}_3\text{O}_8$ . [Favre 1977] propose le schéma réactionnel suivant :

- (1)  $\text{UO}_2\text{F}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \alpha\text{-UO}_3 + 2 \text{HF}$  à partir de 320°C pour  $p_{\text{H}_2\text{O}} \geq 200$  mbar
- (2-a)  $\alpha\text{-UO}_3 \rightarrow \text{UO}_{2,9} + 1/20 \text{O}_2$  à partir de 420°C
- (2-b)  $\text{UO}_{2,9} \rightarrow 1/3 \text{U}_3\text{O}_8 + 7/60 \text{O}_2$  à partir de 590°C

Ces trois réactions sont endothermiques.

En présence d'hydrogène, la décomposition thermique (2) est remplacée par une réaction chimique (2') et le composé final obtenu est  $\text{UO}_2$ . [Favre 1977] propose les trois réactions successives suivantes :

- (1)  $\text{UO}_2\text{F}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \alpha\text{-UO}_3 + 2 \text{HF}$  à partir de 320°C pour  $p_{\text{H}_2\text{O}} \geq 200$  mbar
- (2')  $\alpha\text{-UO}_3 + 1/3 \text{H}_2 \rightarrow 1/3 \text{U}_3\text{O}_8 + 1/3 \text{H}_2\text{O}$  après (1)
- (3)  $1/3 \text{U}_3\text{O}_8 + 2/3 \text{H}_2 \rightarrow \text{UO}_2 + 2/3 \text{H}_2\text{O}$  après (2')

[Favre 1977] indique que le composé  $\text{UO}_{2,9}$  n'a pas été mis en évidence en présence d'hydrogène ; ce résultat est confirmé par les travaux de [Chaillot 2000]. D'autre part, [Favre 1977], suivi de [Mureau 1992], considèrent que la réaction (2') est très rapide devant la réaction (1) au centre du four tournant, de sorte que le composé  $\text{UO}_3$  y a une durée d'existence négligeable. Par contre,

UO<sub>3</sub> peut être présent en entrée de four, car les températures y sont plus faibles. U<sub>4</sub>O<sub>9</sub> pourrait être un intermédiaire réactionnel de la réaction (3).

La réaction (1) est endothermique alors que les réactions (2') et (3) sont exothermiques [Favre 1977, Boutin-Lacombe 1995].

### 1.6.1.2 Schémas réactionnels de [Lepeytre 2002]

Plus récemment, [Lepeytre 2002] a proposé un schéma réactionnel accordant un rôle important au composé UO<sub>2,9</sub>, y compris en présence d'hydrogène.

Sous air ambiant, le schéma réactionnel proposé est le suivant :

- (a)  $\text{UO}_2\text{F}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{UO}_3 + 2 \text{HF}$  à partir de 450°C
- (b)  $\text{UO}_3 \rightarrow \text{UO}_{2,9} + 1/20 \text{O}_2$  à partir de 450°C
- (c)  $\text{UO}_{2,9} \rightarrow 1/3 \text{U}_3\text{O}_8 + 7/60 \text{O}_2$  à partir de 630°C (décomposition thermique)

Suivant les conditions opératoires, UO<sub>3</sub> est sous forme  $\beta$ -UO<sub>3</sub> ou A-UO<sub>3</sub> (amorphe). Le schéma réactionnel proposé est voisin de celui de [Favre 1977] mais il prévoit la formation de  $\beta$ -UO<sub>3</sub> ou A-UO<sub>3</sub> à la place de  $\alpha$ -UO<sub>3</sub>. À haute température (au-delà de 800 °C), le passage d'UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> à U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> a lieu sans qu'aucun intermédiaire réactionnel ne soit décelable.

En présence d'hydrogène, le schéma réactionnel devient :

- (ab')  $\text{UO}_2\text{F}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{UO}_{2,9} + 1/20 \text{O}_2 + 2 \text{HF}$
- (c')  $\text{UO}_{2,9} + 7/30 \text{H}_2 \rightarrow 1/3 \text{U}_3\text{O}_8 + 7/30 \text{H}_2\text{O}$
- (d)  $1/3 \text{U}_3\text{O}_8 + 2/3 \text{H}_2 \rightarrow \text{UO}_2 + 2/3 \text{H}_2\text{O}$

[Lepeytre 2002] privilégie donc la formation de UO<sub>2,9</sub> lors de la première phase d'hydrolyse de UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, contrairement à [Favre 1977] qui proposait la formation de  $\alpha$ -UO<sub>3</sub>.

### 1.6.1.3 Quelques résultats cinétiques

Des cinétiques de réaction sont proposées par plusieurs auteurs [Seleznev et Naumenko 1976, Favre 1977, Chaillot 2000, Debacq 2001, Lepeytre 2002]. Malheureusement, les évaluations quantitatives des lois cinétiques varient en fonction des conditions opératoires car celles-ci peuvent conduire à différents régimes cinétiques.

En l'absence d'hydrogène, il apparaît globalement que les cinétiques des réactions UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> → UO<sub>2,9</sub>, UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> → U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> et de la réaction directe sont accélérées par une augmentation de la température et par une augmentation de  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ . Au contraire, la présence de fluorure d'hydrogène ralentit les réactions UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> → U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>.

En présence d'hydrogène, de l'eau est probablement produite au cœur des grains par la réaction chimique, ce qui pourrait expliquer que la pression partielle de vapeur d'eau ne semble pas intervenir sur la cinétique des réactions [Lepeytre 2002].

## 1.6.2 Formulation mathématique de l'évolution morphologique par réaction chimique

Le but de cette étude n'est pas de réaliser un modèle cinétique décrivant les réaction chimiques en présence, nous avons donc utilisé des résultats déjà existants. De manière strictement identique à l'introduction de l'évolution des débits massiques dues aux réactions chimiques dans le modèle dynamique (*cf.* Partie I), nous supposons connues les fractions molaires de trois composés ( $\text{UO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$  et  $\text{UO}_2$ ) le long du four.

### 1.6.2.1 Pyrohydrolyse d' $\text{UO}_2\text{F}_2$ en $\text{U}_3\text{O}_8$

[Chaillot 2000] observe que le composé  $\text{UO}_2\text{F}_2$  est attaqué en surface dès la température de 150 °C et qu'il y a formation de particules, ne contenant pas de fluor, de dimensions très inférieures à celles des grains initiaux. [Chaillot 2000] interprète ces observations en supposant que la transformation de l' $\text{UO}_2\text{F}_2$  conduit à l'apparition de germes d' $\text{UO}_{2,9}$  qui se forment à la surface de l' $\text{UO}_2\text{F}_2$ , croissent puis sont éjectés pour une taille déterminée. Il s'agit du phénomène d'exnucléation. Cette exnucléation serait induite par des contraintes entre les deux phases solides. La surface des particules d' $\text{UO}_2\text{F}_2$  resterait couverte d' $\text{UO}_{2,9}$ , la croissance des germes avant leur éjection étant l'étape limitante. Les observations de [Chaillot 2000] au microscope à transmission font apparaître des germes après éjection d'environ 10 nm. Ces observations nous servent d'hypothèse de base dans la modélisation de l'évolution morphologique par réaction chimique. Afin de prendre en compte le phénomène d'exnucléation dans l'évolution de la population de particules, nous faisons les hypothèses suivantes :

- les agglomérats d' $\text{UO}_2\text{F}_2$  sont progressivement consommés par la réaction  $\text{UO}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{UO}_{2,9}$ , la réaction est supposée ne faire varier ni le nombre total d'agglomérats d' $\text{UO}_2\text{F}_2$ , ni le nombre de particules primaires qui composent ces agglomérats. Seul le diamètre des particules primaires d' $\text{UO}_2\text{F}_2$  décroît et leur vitesse de décroissance est calculée à partir de l'évolution supposée de la fraction molaire d' $\text{UO}_2\text{F}_2$ .
- les germes d' $\text{UO}_{2,9}$  sont sphériques et de dimension unique (correspondant aux observations de [Chaillot 2000]). Par manque de données cinétiques, les profils de conversion de [Debacq 2001] que nous avons utilisés pour notre modèle morphologique, ne permettent pas de calculer les fractions molaires d' $\text{UO}_{2,9}$ , c'est pourquoi nous considérons que les germes exnucléés sont formés d' $\text{U}_3\text{O}_8$  dont le nombre peut être calculé le long du four à partir de la fraction molaire d' $\text{U}_3\text{O}_8$  et des variables dynamiques calculées à partir du modèle dynamique. Cette hypothèse semble réaliste puisque la réaction  $\text{UO}_{2,9} \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8$  est très rapide par rapport à la transformation  $\text{UO}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{UO}_{2,9}$  (*cf.* §1.6.1.1). Cette création continue de germes modifie totalement la distribution des particules, puisqu'un grand nombre de petites particules nouvelles apparaît. Les deux populations d'agglomérats ( $\text{UO}_2\text{F}_2$  et  $\text{U}_3\text{O}_8$ ) présentent des caractéristiques morphologiques distinctes. Nous avons donc décidé d'isoler les contributions d'évolution morphologique des deux composés chimiques en considérant une distribution de particules pour chacun des composés *i.e.* une distribution de particules

$n_{\text{UO}_2\text{F}_2}(v, z)$  et une distribution de particules  $n_{\text{U}_3\text{O}_8}(v, z)$ .

### 1.6.2.2 Réduction d' $\text{U}_3\text{O}_8$ en $\text{UO}_2$

Contrairement à la transformation d' $\text{UO}_2\text{F}_2$  en  $\text{U}_3\text{O}_8$ , la réduction d' $\text{U}_3\text{O}_8$  en  $\text{UO}_2$  peut être représentée à l'aide d'un modèle classique de type germination-croissance. D'après [Brun 1997] et [Perrin 2002], la germination de la phase  $\text{UO}_2$  se produit en surface d' $\text{U}_3\text{O}_8$  et la croissance d' $\text{UO}_2$  se fait de manière anisotrope : plus lente dans la direction radiale que dans la direction tangentielle à la surface de la particule. La représentation de [Brun 1997] est utilisée dans le cadre de notre modélisation de l'évolution morphologique. De la même façon que pour la décroissance des particules d' $\text{UO}_2\text{F}_2$ , nous supposons que la réduction d' $\text{U}_3\text{O}_8$  n'entraîne pas d'évolution du nombre d'agglomérats et du nombre de particules primaires. La diminution volumique liée à la différence de volume molaire entre  $\text{U}_3\text{O}_8$  et  $\text{UO}_2$  est représentée par une vitesse de décroissance, calculée à partir des fractions molaires des composés. Nous avons choisi de ne considérer qu'une seule distribution de particules pour les composés  $\text{U}_3\text{O}_8$  et  $\text{UO}_2$  puisque la réaction chimique ne fait pas évoluer le nombre d'agglomérats *i.e.*  $n_{\text{U}_3\text{O}_8}(v, z) = n_{\text{UO}_2}(v, z) = n_{\text{UO}_x}(v, z)$ . Cette hypothèse permet de simplifier la résolution ultérieure des équations intégral-différentielles. La figure 1.6 synthétise la représentation adoptée de l'évolution morphologique d'origine chimique.

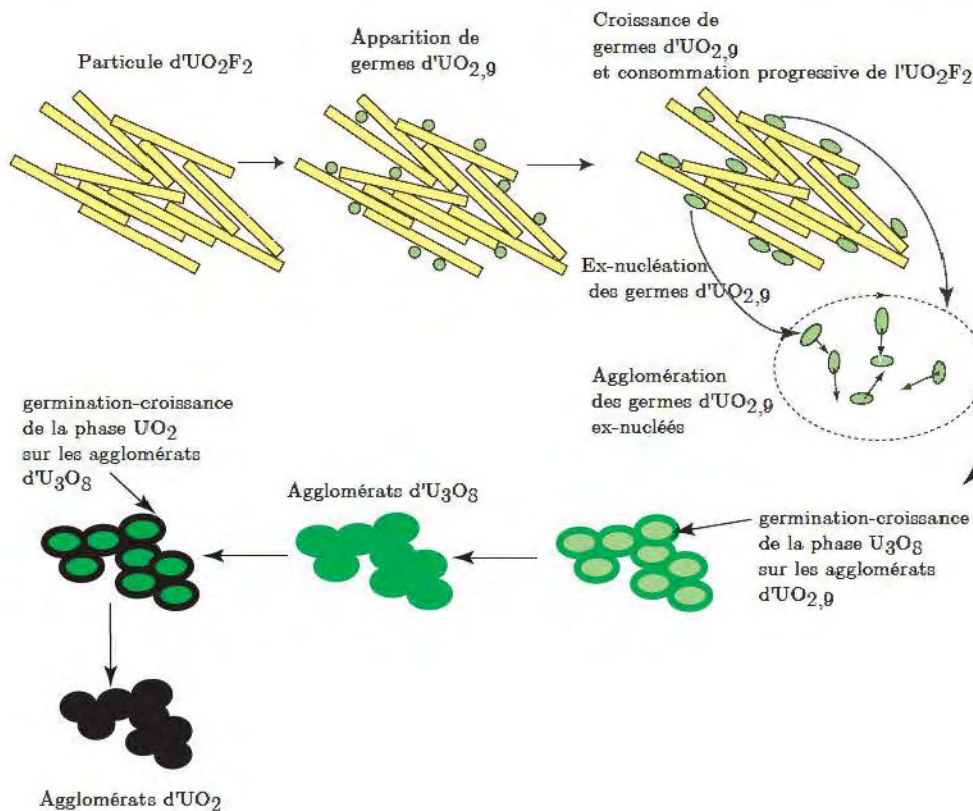


FIG. 1.6 – Évolution morphologique des composés lors des réactions chimiques successives

### 1.6.2.3 Bilan de population

En terme de bilan de population, la divergence du volume des particules permet de prendre en compte la décroissance continue des agglomérats d' $UO_2F_2$ . L'exnucléation est introduite à l'aide d'un terme source  $S(v)$  supplémentaire dans le bilan de population. Ainsi, on peut écrire en reprenant la relation 1.7 :

$$\frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{dz}{dt} n_{UO_2F_2} \right) + \underbrace{\frac{\partial}{\partial v} (G_{UO_2F_2} n_{UO_2F_2})}_{\substack{\text{Décroissance du volume des} \\ \text{particules par la réaction} \\ UO_2F_2 \rightarrow U_3O_8}} = \underbrace{B_{UO_2F_2} - D_{UO_2F_2}}_{\substack{\text{agglomération et fragmentation} \\ \text{des particules d}'UO_2F_2}} \quad (1.26)$$

$$\frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{dz}{dt} n_{UO_x} \right) + \underbrace{\frac{\partial}{\partial v} (G_{UO_x} n_{UO_x})}_{\substack{\text{Décroissance du volume des} \\ \text{particules par la réaction} \\ U_3O_8 \rightarrow UO_2}} = \underbrace{B_{UO_x} - D_{UO_x}}_{\substack{\text{agglomération et fragmentation} \\ \text{des particules d}'UO_x}} + \underbrace{S_{UO_x}}_{\substack{\text{apparition de particules} \\ \text{d}'U_3O_8 \text{ par exnucléation}}} \quad (1.27)$$

## 1.7 Conclusion

Ce chapitre nous a permis de dresser un inventaire des mécanismes d'évolution morphologique susceptibles d'avoir lieu lors du passage des poudres d'oxyde d'uranium dans le four tournant. Nous avons choisi de classer ces mécanismes d'après leur origine mécanique, thermique ou chimique. Chacun de ces mécanismes peut être décrit par une approche mathématique. Nous avons donc présenté l'expression du bilan de population décrivant l'évolution d'une population de particules caractérisées par leur volume pour chaque mécanisme, montrant également les hypothèses sous-jacentes aux équations généralement admises dans la littérature. La figure 1.7 récapitule l'ensemble des mécanismes d'évolution morphologique proposés dans ce chapitre et propose une vue d'ensemble de leurs effets.

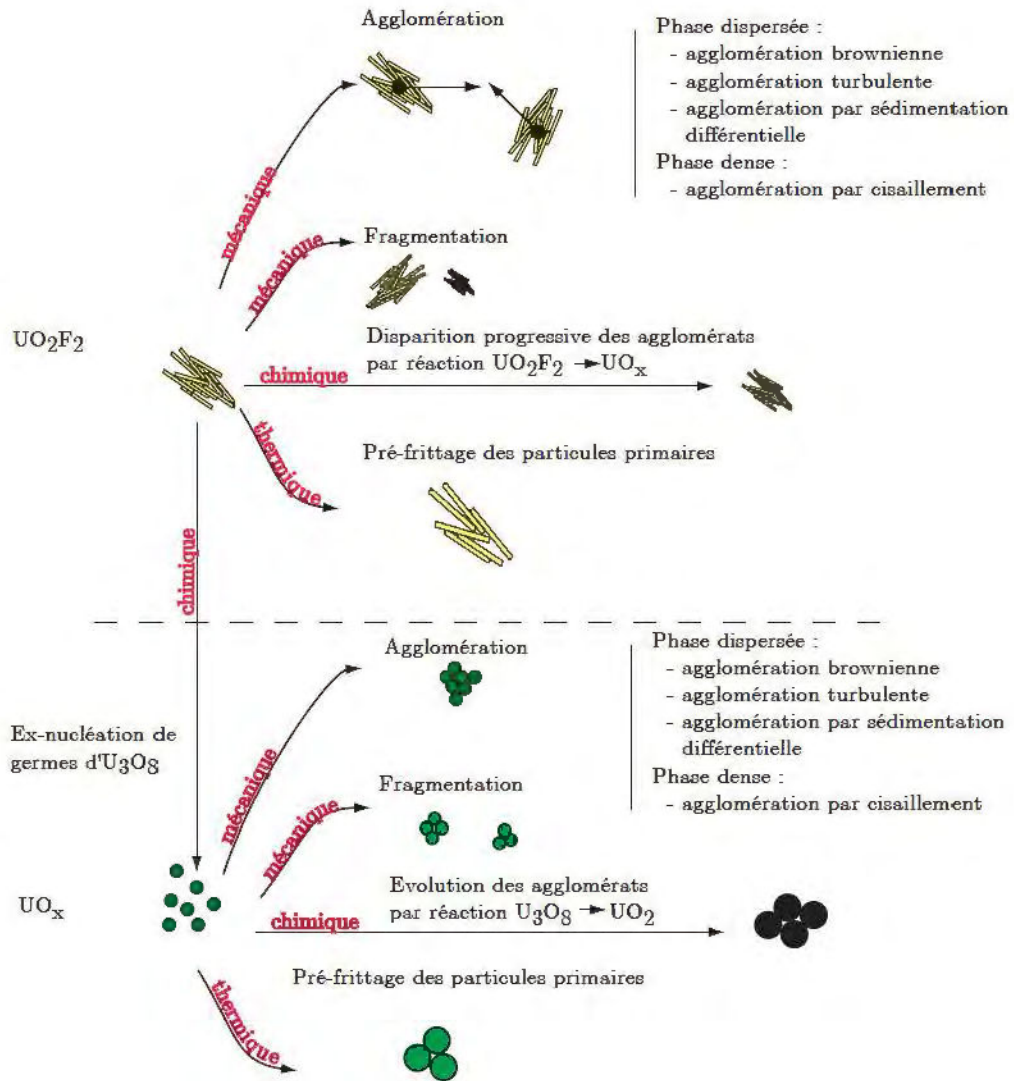


FIG. 1.7 – Récapitulation de l'évolution morphologique possible des composés chimiques

## 2

# Modélisation de l'évolution morphologique des particules

### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Introduction . . . . .</b>	<b>129</b>
<b>2.2</b>	<b>Formulation des équations du modèle à sections . . . . .</b>	<b>131</b>
2.2.1	Historique . . . . .	131
2.2.2	Représentation des évènements d'évolution morphologique . . . . .	132
2.2.3	Récapitulation des équations discrétisées . . . . .	141
<b>2.3</b>	<b>Couplage des bilans de populations et de la dynamique . . . . .</b>	<b>142</b>
<b>2.4</b>	<b>Validation numérique du modèle . . . . .</b>	<b>144</b>
<b>2.5</b>	<b>Conclusion . . . . .</b>	<b>145</b>

---

### 2.1 Introduction

Ce chapitre présente le modèle de résolution du système d'équations différentielles obtenues à l'aide du bilan de population. Considérons l'équation de bilan de population pour une population de particules de volume  $v$  qui s'agglomèrent, se fragmentent et qui évoluent également par croissance et par germination. D'après les équations développées au chapitre précédent, ce bilan s'écrit :

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial n(v, t)}{\partial t} + \underbrace{\frac{\partial(n(v, t)G(v))}{\partial v}}_{\text{croissance}} &= \underbrace{\frac{1}{2} \int_0^v \beta(v', v - v') n(v', t) n(v - v', t) dv' - \int_0^\infty \beta(v, v') n(v, t) n(v', t) dv'}_{\text{agglomération}} \\
 &+ \underbrace{\int_v^\infty P(v, v') \Gamma(v') n(v', t) dv' - \Gamma(v) n(v, t)}_{\text{fragmentation}} + \underbrace{S(v)}_{\text{germination}}
 \end{aligned}
 \tag{2.1}$$

- $G(v) = dv/dt$  : vitesse de croissance de la particule de volume  $v$  au temps  $t$  ( $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ )  
 $n(v, t)$  : densité de particules de volume  $v$  au temps  $t$  (nb. part.  $\text{m}^{-6}$ )  
 $\beta(v, v')$  : fréquence d'agglomération entre une particule de volume  $v$  et de volume  $v'$  ( $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ )  
 $\Gamma(v')$  : fréquence de fragmentation d'une particule de volume  $v'$  ( $\text{s}^{-1}$ )  
 $P(v, v')$  : distribution des fragments de volume  $v$  dus à la fragmentation  
d'une particule de volume  $v'$  (nb. part.  $\text{m}^{-6} \text{s}^{-1}$ )  
 $S(v)$  : vitesse de germination d'une particule de volume  $v$  (nb. part.  $\text{m}^{-6} \text{s}^{-1}$ )

Afin d'obtenir une formulation discrète de l'équation 2.1 permettant d'écrire l'équation de conservation pour une entité dans un volume fini, une intégration de la relation continue 2.1 sur un intervalle discret  $[v_i, v_{i+1}]$  est requise :

$$\begin{aligned}
 \frac{dN_i(t)}{dt} = & \frac{1}{2} \int_{v_i}^{v_{i+1}} dv \int_0^v \beta(v', v-v') n(v', t) n(v-v', t) dv' \\
 & - \int_{v_i}^{v_{i+1}} n(v, t) dv \int_0^\infty \beta(v, v') n(v', t) dv' \\
 & + \int_{v_i}^{v_{i+1}} dv \int_v^\infty P(v, v') \Gamma(v') n(v', t) dv' - \int_{v_i}^{v_{i+1}} \Gamma(v) n(v, t) dv \\
 & + G(v_i) n(v_i, t) - G(v_{i+1}) n(v_{i+1}, t) + \int_{v_i}^{v_{i+1}} S(v) dv
 \end{aligned} \tag{2.2}$$

avec

$$N_i(t) = \int_{v_i}^{v_{i+1}} n(v, t) dv \tag{2.3}$$

$N_i(t)$  : nombre de particules dans la classe  $i$  (ou section  $[v_i, v_{i+1}]$ ) (nb.part.  $\text{m}^{-3}$ )

Cette nouvelle relation 2.2 rend le système d'équations ouvert, *i.e.* le nombre d'équations est inférieur au nombre de variables indépendantes. Le premier objectif est donc de transformer le système en un système fermé. La relation 2.2 montre qu'il est nécessaire de connaître  $n(v, t)$  afin de fermer le système. Une alternative consiste à exprimer le terme de droite de l'équation 2.2 en fonction de  $N_i$ . Deux approximations peuvent être faites :

- l'application du théorème de la moyenne sur le noyau d'agglomération tel que :

$$\int_{v_i}^{v_{i+1}} dv \int_{v_k}^{v_{k+1}} dv' n(v, t) n(v', t) \beta(v, v') = \beta_{i,k} N_i(t) N_k(t), \tag{2.4}$$

avec  $\beta_{i,k}$  tel que

$$\beta_{i,k} = \beta(x_i, x_k) \text{ et } v_i \leq x_i \leq v_{i+1} \text{ et } v_k \leq x_k \leq v_{k+1} \tag{2.5}$$

Cette approximation est appelée approche « M-I ».

- l'application du théorème de la moyenne sur la densité numérale tel que :

$$\int_{v_i}^{v_{i+1}} dv \int_{v_k}^{v_{k+1}} dv' n(v, t) n(v', t) \beta(v, v') = \bar{n}_i(t) \bar{n}_k(t) \int_{v_i}^{v_{i+1}} dv \int_{v_k}^{v_{k+1}} dv' \beta(v, v') \tag{2.6}$$



avec

$$\bar{n}_i = \frac{1}{v_{i+1} - v_i} \int_{v_i}^{v_{i+1}} n(v, t) dv \quad (2.7)$$

et en supposant que la double intégrale de la relation 2.6 est indépendante du temps. Cette seconde approximation est appelée approche « M-II ».

Les utilisations diverses dans la littérature des approximations formulées ci-dessus mettent en valeur les points suivants :

- les modèles basés sur l’approximation M-I sont ceux qui requièrent le moins de puissance de calcul ;
- plus la discrétisation est fine, plus la précision de la solution est grande ;
- les modèles permettant de conserver la masse et le nombre de particules permettent d’atteindre une meilleure précision de la solution numérique.

## 2.2 Formulation des équations du modèle à sections

### 2.2.1 Historique

De nombreux auteurs ont utilisé les approximations M-I et M-II pour résoudre le bilan de population. Ainsi, [Hidy 1965] a utilisé l’approximation M-I pour fermer le système et un maillage régulier pour résoudre le bilan de population. Les particules appartenant à l’intervalle  $[v_i, v_{i+1}]$  sont supposées être concentrées à des volumes  $x_i$  tels que  $x_i = ix_1$ . Ce type de résolution basé sur des maillages réguliers permet d’atteindre une bonne précision dans la solution numérique des distributions et des moments des distributions. Cependant, cette technique nécessite un nombre important de points de maillage et entraîne, par conséquent, des temps de calculs rédhibitoires pour des domaines de volume étendus.

[Batterham et al. 1981] ont également utilisé l’approche M-I, mais ont discrétisé leur domaine à l’aide d’un maillage géométrique tel que  $v_{i+1} = 2v_i$  afin de réduire le nombre d’équations différentielles à résoudre. Les équations obtenues conservent la masse, mais ne préservent pas le nombre total de particules ni les autres moments de la distribution.

[Hounslow et al. 1988] ont repris la discrétisation obtenue à partir du maillage géométrique de [Batterham et al. 1981], mais à partir d’hypothèses différentes, sont parvenus à un système d’équations préservant le nombre total de particules, mais ne conservant pas la masse sans introduction d’un terme correctif. Ce modèle est limité par l’utilisation d’un maillage géométrique fixe et s’avère être peu fiable pour des temps d’agglomération importants.

Le modèle mathématique utilisé pour cette étude est basé sur le modèle de [Kumar et Ramkrishna 1996a] qui permet de choisir les propriétés de la distribution de particules que l’on souhaite préserver. Ce modèle, basé sur l’approche M-I, donne à l’utilisateur le choix de la discrétisation du maillage.

## 2.2.2 Représentation des événements d'évolution morphologique

### 2.2.2.1 Principe de conservation de deux propriétés

Au delà des grandeurs caractérisant une particule, on cherche généralement à suivre une propriété  $\mathcal{P}(t)$  représentative de l'ensemble de la population telle que le nombre total, la masse totale, *etc.* Cette propriété peut être calculée à partir de sa valeur  $\mathbf{p}(t)$  pour chacune des particules de volume  $v$ , soit :

$$\mathcal{P}(t) = \int_0^{\infty} \mathbf{p}(v)n(v,t) dv \quad (2.8)$$

$\mathcal{P}$  : intégrale de la fonction  $\mathbf{p}(v,t)$

$\mathbf{p}$  : fonction arbitraire d'une particule de volume  $v$

La relation 2.8 montre que le moyen le plus simple pour suivre l'évolution de la propriété  $\mathcal{P}(t)$  consiste à suivre l'évolution de la densité numérale  $n(v,t)$ , puis à calculer les propriétés intégrales. La technique utilisée dans la suite de cette étude consiste à observer le changement d'une propriété  $\mathcal{P}(t)$  en garantissant la cohérence de l'évolution de la propriété  $\mathbf{p}(v)$  lorsqu'une particule se fragmente ou s'agglomère. En d'autres termes, la discrétisation utilisée pour les équations de bilan de population doit garantir la consistance de l'évolution de la propriété  $\mathcal{P}(t)$  comme par exemple la conservation du nombre total ou de la masse totale des particules. L'intervalle des volumes possibles des particules est discrétisé en plusieurs sections. L'intervalle  $i$  est compris entre les volumes  $v_i$  et  $v_{i+1}$ . La population de particules dans cet intervalle est représentée par le volume  $x_i$ , tel que  $v_i \leq x_i \leq v_{i+1}$ . Contrairement aux discrétisations généralement adoptées dans la littérature, le maillage utilisé dans cette étude peut ne pas suivre une suite géométrique ( $v_{i+1} = 2v_i$ ) et être plus ou moins dilaté suivant les volumes étudiés.

Du fait de la discrétisation, les particules sont supposées n'exister qu'à certains volumes représentatifs  $x_i$ . Or, l'agglomération ou la fragmentation peut engendrer l'apparition de particules dont la taille ne correspond pas à ces volumes représentatifs. Pour pallier ce problème, ces particules doivent être réparties dans les volumes  $x_i$ . Considérons, par exemple, l'agglomération de deux particules de volume  $x_j$  et  $x_k$ . Leur agglomération fait évoluer la propriété  $\mathbf{p}$  de  $\mathbf{p}(x_j) + \mathbf{p}(x_k)$  à  $\mathbf{p}(x_j + x_k)$ . Ainsi, dans le cas d'un maillage uniforme ( $x_i = ix_1$ ), le volume de l'agglomérat créé correspondra exactement à un des volumes représentatifs  $x_i$ . En revanche, dans le cas où le volume de la nouvelle particule ne correspond pas à un volume représentatif  $x_i$  (cas d'un maillage non-uniforme), il faut placer la particule créée par agglomération dans les volumes représentatifs voisins de telle façon que l'évolution de la propriété  $\mathbf{p}(x)$  soit exactement préservée dans les équations décrivant  $N_i$  et que le système des équations en  $N_i$  décrive correctement l'évolution de  $\mathcal{P}(t)$ . [Kumar et Ramkrishna 1996a] ont montré qu'il fallait assurer la préservation d'au moins deux propriétés  $\mathcal{P}_1(t)$  et  $\mathcal{P}_2(t)$  pour qu'elles rendent compte d'un événement d'agglomération ou de fragmentation unique. Ainsi, la formation d'une particule de volume  $v$  inclus dans l'intervalle  $[x_i, x_{i+1}]$  est représentée en attribuant respectivement une fraction  $a(v, x_i)$  et  $b(v, x_{i+1})$

aux classes de particules  $x_i$  et  $x_{i+1}$ . Ces fractions sont définies telles que :

$$\begin{aligned} a(v, x_i)\mathbf{p}_1(x_i) + b(v, x_{i+1})\mathbf{p}_1(x_{i+1}) &= \mathbf{p}_1(v) \\ a(v, x_i)\mathbf{p}_2(x_i) + b(v, x_{i+1})\mathbf{p}_2(x_{i+1}) &= \mathbf{p}_2(v) \end{aligned} \quad (2.9)$$

afin de préserver les propriétés  $\mathbf{p}_1(v)$  et  $\mathbf{p}_2(v)$ . Dans la suite, nous nous intéresserons particulièrement à conserver les propriétés de la forme  $\mathbf{p}_1(v) = 1$  et  $\mathbf{p}_2(v) = v$ . Ces propriétés correspondent respectivement aux propriétés de la population totale  $\mathcal{P}_1(t) = \int_0^\infty n(v, t) dv$  et  $\mathcal{P}_2(t) = \int_0^\infty vn(v, t) dv$ , soient le nombre total et le volume total des particules.

Dans ce cas :

$$a(v, x_i) = \frac{x_{i+1} - v}{x_{i+1} - x_i} \text{ et } b(v, x_{i+1}) = \frac{v - x_i}{x_{i+1} - x_i} \quad (2.10)$$

### 2.2.2.2 Représentation mathématique de l'agglomération

L'apparition par agglomération de particules dans la classe  $i$  s'écrivant d'après la relation 2.2 :

$$B_{\text{agg.}} = \frac{1}{2} \int_{v_i}^{v_{i+1}} \int_0^v \beta(v - v', v) n(v - v', t) n(v', t) dv' dv \quad (2.11)$$

doit être modifiée afin de l'exprimer en fonction de  $N_i$  (densité numérale moyenne en particules de la classe  $i$ ). Pour cela, la population de particules de volume représentatif  $x_i$  se voit attribuer des fractions de particules apparaissant dans l'intervalle  $[x_i, x_{i+1}]$  et  $[x_{i-1}, x_i]$ . Pour les particules apparaissant respectivement dans l'intervalle  $[x_i, x_{i+1}]$  et dans l'intervalle  $[x_{i-1}, x_i]$ ,  $a(v, x_i)$  particules et  $b(v, x_i)$  sont allouées au volume  $x_i$ . Les valeurs de  $a(v, x_i)$  et  $b(v, x_i)$  étant déterminées à l'aide des équations 2.10. D'où :

$$\begin{aligned} B_{\text{agg.}} &= \frac{1}{2} \int_{x_i}^{x_{i+1}} a(v, x_i) dv \int_0^v \beta(v - v', v') n(v - v', t) n(v', t) dv' \\ &+ \frac{1}{2} \int_{x_{i-1}}^{x_i} b(v, x_i) dv \int_0^v \beta(v - v', v') n(v - v', t) n(v', t) dv' \end{aligned} \quad (2.12)$$

Or, puisque la population de particules est supposée être concentrée à des volumes représentatifs, la densité numérale de particules peut s'écrire :

$$n(v, t) = \sum_{k=1}^M N_k \delta(v - x_k) \quad (2.13)$$

$\delta$  : fonction de DIRAC

$M$  : nombre total de classes

à l'aide de la relation 2.13, le terme d'apparition peut être réécrit :

$$B_{\text{agg.}} = \sum_{\substack{j \geq k \\ j, k \\ x_{i-1} \leq (x_j + x_k) \leq x_{i+1}}} \left(1 - \frac{1}{2} \delta_{j,k}\right) \eta \beta_{j,k} N_j(t) N_k(t) \quad (2.14)$$

avec

$$\eta = \begin{cases} \frac{x_{i+1}-v}{x_{i+1}-x_i}, & x_i \leq v \leq x_{i+1} \text{ avec } v = x_j + x_k \\ \frac{v-x_{i-1}}{x_i-x_{i-1}}, & x_{i-1} \leq v \leq x_i \end{cases} \quad (2.15)$$

et

$$\beta_{j,k} = \beta(x_j, x_k) \quad (2.16)$$

$\delta_{j,k}$  : symbole de KRONECKER

Le terme de disparition de particules par agglomération s'écrit quant à lui :

$$D_{\text{agg.}} = \int_{v_i}^{v_{i+1}} n(v, t) dv \int_0^\infty \beta(v, v') n(v', t) dv' \quad (2.17)$$

ou avec (2.13)

$$D_{\text{agg.}} = N_i(t) \sum_{k=1}^M \beta_{i,k} N_k(t) \quad (2.18)$$

L'évolution du nombre de particules par classe de particules lorsque l'agglomération est le seul phénomène d'évolution morphologique s'écrit donc d'après les relations 2.14 et 2.18 :

$$\left. \frac{dN_i(t)}{dt} \right|_{\text{agg.}} = \sum_{\substack{j \geq k \\ x_{i-1} \leq (x_j + x_k) \leq x_{i+1}}} \left( 1 - \frac{1}{2} \delta_{j,k} \right) \eta \beta_{j,k} N_j(t) N_k(t) - N_i(t) \sum_{k=1}^M \beta_{i,k} N_k(t) \quad (2.19)$$

En multipliant la relation (2.19) par  $x_i$ , on obtient :

$$\begin{aligned} x_i \left. \frac{dN_i(t)}{dt} \right|_{\text{agg.}} &= \sum_{\substack{j \geq k \\ x_{i-1} \leq (x_j + x_k) \leq x_i}} \left( 1 - \frac{1}{2} \delta_{j,k} \right) x_i \frac{v}{x_i} \left( \frac{\frac{x_i-1}{v} - 1}{\frac{x_i-1}{x_i} - 1} \right) \beta_{j,k} N_j(t) N_k(t) \\ &+ \sum_{\substack{j \geq k \\ x_i \leq (x_j + x_k) \leq x_{i+1}}} \left( 1 - \frac{1}{2} \delta_{j,k} \right) x_i \frac{v}{x_i} \left( \frac{\frac{x_{i+1}-1}{v} - 1}{\frac{x_{i+1}-1}{x_i} - 1} \right) \beta_{j,k} N_j(t) N_k(t) \\ &- x_i N_i(t) \sum_{k=1}^M \beta_{i,k} N_k(t) \end{aligned} \quad (2.20)$$

En notant  $V_i$  la concentration volumique de la classe  $i$  (volume total des particules de la classe  $i$  par  $\text{m}^3$  physique), on a

$$V_i = x_i N_i \quad (2.21)$$

et

$$\frac{dV_i}{dt} = x_i \frac{dN_i}{dt} \quad (2.22)$$

puisque les volumes  $x_i$  sont fixés. L'équation 2.20 se réécrit alors :

$$\left. \frac{dV_i(t)}{dt} \right|_{\text{agg.}} = \sum_{\substack{j \geq k \\ x_{i-1} \leq (x_j + x_k) \leq x_{i+1}}} \left( 1 - \frac{1}{2} \delta_{j,k} \right) \eta' \beta_{j,k} (N_j(t) V_k(t) + N_k(t) V_j(t)) - V_i(t) \sum_{k=1}^M \beta_{i,k} N_k(t) \quad (2.23)$$

avec

$$\eta' = \begin{cases} \frac{\frac{x_{i-1}}{v} - 1}{\frac{x_{i-1}}{x_{i-1}} - 1}, & x_{i-1} \leq v \leq x_i \\ \frac{\frac{x_i}{v} - 1}{\frac{x_i}{x_i} - 1}, & x_i \leq v \leq x_{i+1} \end{cases} \quad (2.24)$$

Or, d'après [Vemury et al. 1994] et [Tsantilis et al. 2002], volume et surface sont équivalents si l'agglomération est le seul phénomène d'évolution morphologique. Il est donc possible d'obtenir de la même façon un système d'équations analogue décrivant l'évolution de la concentration surfacique d'une classe de particule,  $A_i$  (aire totale des particules de la classe  $i$  par  $\text{m}^3$  physique).

$$\left. \frac{dA_i(t)}{dt} \right|_{\text{agg.}} = \sum_{\substack{j \geq k \\ x_{i-1} \leq (x_j + x_k) \leq x_{i+1}}} (1 - \frac{1}{2} \delta_{j,k}) \eta' \beta_{j,k} (N_j(t) A_k(t) + N_k(t) A_j(t)) - A_i(t) \sum_{k=1}^M \beta_{i,k} N_k(t) \quad (2.25)$$

### 2.2.2.3 Représentation mathématique de la fragmentation

Le terme d'apparition de particules lié à la fragmentation de particules s'écrit d'après la relation 2.2 :

$$B_{\text{fra.}} = \int_{v_i}^{v_{i+1}} dv \int_v^\infty P(v, v') \Gamma(v') n(v', t) dv' \quad (2.26)$$

ou encore :

$$B_{\text{fra.}} = \int_{x_i}^{x_{i+1}} a(v, x_i) dv \int_v^\infty P(v, v') \Gamma(v') n(v') dv' + \int_{x_{i-1}}^{x_i} b(v, x_i) dv \int_v^\infty P(v, v') \Gamma(v') n(v') dv' \quad (2.27)$$

et enfin avec (2.13) et  $a$  et  $b$  obtenus par (2.10) :

$$B_{\text{fra.}} = \sum_{k=1}^M n_{i,k} \Gamma_k N_k(t) \quad (2.28)$$

avec  $\Gamma_k = \Gamma(x_k)$  et  $n_{i,k}$  étant la contribution à la classe  $i$  de la fragmentation d'une particule de volume  $x_k$  tel que :

$$n_{i,k} = \int_{x_i}^{x_{i+1}} \frac{x_{i+1} - v}{x_{i+1} - x_i} P(v, x_k) dv + \int_{x_{i-1}}^{x_i} \frac{v - x_{i-1}}{x_i - x_{i-1}} P(v, x_k) dv \quad (2.29)$$

$n_{i,k}$  : nombre total de particules apparaissant dans la classe  $i$  lors de la fragmentation d'une particule de volume  $x_k$  (-)

Physiquement,  $P$  doit être choisi tel que le premier terme de l'expression (2.29) s'annule pour  $i = k$  et le deuxième pour  $i = 1$ . Ces deux termes peuvent généralement être calculés analytiquement dans le cas d'expressions de  $P(v, v')$  classiques. Le terme de disparition dû à la fragmentation s'écrit, quant à lui, d'après (2.2)

$$D_{\text{fra.}} = \int_{v_i}^{v_{i+1}} \Gamma(v) n(v, t) dv \quad (2.30)$$

ou

$$D_{\text{fra.}} = \Gamma_i N_i(t) \quad (2.31)$$

L'évolution du nombre de particules par classes de particules dans le cas de fragmentation seule s'écrit d'après les relations 2.28 et 2.31 :

$$\left. \frac{dN_i(t)}{dt} \right|_{\text{fra.}} = \sum_{k=1}^M n_{i,k} \Gamma_k N_k(t) - \Gamma_i N_i(t) \quad (2.32)$$

Ce système d'équations montre que la discrétisation utilisée dans le cadre de cette étude est indépendante du maillage et de la forme de la fonction de fragmentation. L'évolution de la concentration volumique  $V_i$  et surfacique  $A_i$  s'obtient comme pour l'agglomération. Ainsi, en multipliant la relation (2.32) par  $x_i$  :

$$\left. \frac{dV_i(t)}{dt} \right|_{\text{fra.}} = \sum_{k=1}^M n'_{i,k} \Gamma_k V_k(t) - \Gamma_i V_i(t) \quad (2.33)$$

avec

$$n'_{i,k} = \int_{x_i}^{x_{i+1}} \frac{x_{i+1} - v}{\frac{x_{i+1}}{x_i} - 1} \frac{P(v, x_k)}{x_k} dv + \int_{x_{i-1}}^{x_i} \frac{v - x_{i-1}}{1 - \frac{x_{i-1}}{x_i}} \frac{P(v, x_k)}{x_k} dv \quad (2.34)$$

de la même façon :

$$\left. \frac{dA_i(t)}{dt} \right|_{\text{fra.}} = \sum_{k=1}^M n'_{i,k} \Gamma_k A_k(t) - \Gamma_i A_i(t) \quad (2.35)$$

#### 2.2.2.4 Représentation mathématique du pré-frittage

Le pré-frittage des particules primaires au sein d'un agglomérat peut être facilement intégré au bilan de population. En effet, le pré-frittage des particules primaires ne va pas influencer le nombre d'agglomérats, soit :

$$\left. \frac{dN_i(t)}{dt} \right|_{\text{fri.}} = 0 \quad (2.36)$$

ou

$$\left. \frac{dV_i(t)}{dt} \right|_{\text{fri.}} = 0 \quad (2.37)$$

En revanche, dans notre modèle mathématique, le pré-frittage entraîne une modification de la surface des particules et donc de la concentration surfacique telle que :

$$\left. \frac{dA_i(t)}{dt} \right|_{\text{fri.}} = -\frac{1}{\tau_{f,i}} (A_i - N_i a_{s,i}) \quad (2.38)$$

$\tau_{f,i}$  : temps caractéristique de frittage de la classe  $i$  (s)

$a_{s,i}$  : surface d'un agglomérat de volume  $x_i$  totalement fritté (m<sup>2</sup>), soit  $6\sqrt{\pi} v x_i^{2/3}$

Cette relation est obtenue en généralisant à une classe  $i$  de particules l'expression 1.23 du chapitre précédent.

### 2.2.2.5 Représentation mathématique de l'évolution morphologique par réaction chimique

L'équation de bilan de population pour une population de particules subissant une réaction chimique gaz-solide ou solide-solide s'écrit :

$$\left. \frac{dN_i(t)}{dt} \right|_{\text{rea.}} = \underbrace{G(v_i)n(v_i, t) - G(v_{i+1})n(v_{i+1}, t)}_{\text{terme de croissance}} + \underbrace{\int_{v_i}^{v_{i+1}} S(v) dv}_{\text{terme de germination}} \quad (2.39)$$

avec un terme de croissance ou de rétrécissement des particules liés à la réaction chimique et un terme de germination correspondant à l'apparition de nouvelles particules individuelles, par exnucléation dans notre cas.

#### 2.2.2.5.1 Représentation mathématique de la croissance et du rétrécissement des particules

**2.2.2.5.1.1 Éléments bibliographiques** L'équation 2.1 est une équation hyperbolique aux dérivées partielles du fait du deuxième terme convectif du membre de gauche. La résolution numérique de ce type d'équation est communément considérée comme présentant de nombreux problèmes de convergence et de stabilité. Des méthodes utilisant des techniques dérivées de différence finies ont été proposées. Mais, comme nous allons le voir, les résultats numériques ainsi obtenus ne sont pas satisfaisants.

[Marchal et al. 1990] proposent, par exemple, de remplacer la densité numérale de particules aux frontières par la moyenne arithmétique du nombre de particules moyen par classes :

$$n(v_i, t) = \frac{1}{2} \left( \frac{N_{i-1}}{\Delta v_{i-1}} + \frac{N_i}{\Delta v_i} \right) \quad (2.40)$$

[David et al. 1991] proposent quant à eux une expression différente pour calculer  $n(v, t)$  :

$$n(v_i, t) = \frac{\frac{\Delta v_{i-1} N_i}{\Delta v_i} + \frac{\Delta v_i N_{i-1}}{\Delta v_{i-1}}}{\Delta v_{i-1} + \Delta v_i} \quad (2.41)$$

$\Delta v_i = v_{i+1} - v_i$  : longueur de l'intervalle de la classe  $i$

[Hounslow et al. 1988] ont adapté la méthode de discrétisation qu'ils utilisaient pour l'agglomération pour prendre en compte une croissance des particules indépendante du volume *i.e.*  $G(v) = \sigma_0$  tel que :

$$\left. \frac{dN_i(t)}{dt} \right|_{\text{cro.}} = \frac{\sigma_0}{v_i} (aN_{i-1} + bN_i + cN_{i+1}) \quad (2.42)$$

puis déterminent les coefficients  $a$ ,  $b$  et  $c$  à partir de la relation (2.42) afin de préserver les trois premiers moments de la distribution. Ils obtiennent finalement l'expression suivante :

$$\left. \frac{dN_i(t)}{dt} \right|_{\text{cro.}} = \sigma_0 \left[ \left( \frac{2}{1+r} \frac{N_{i-1} + rN_i}{v_{i+1} - v_{i-1}} \right) - \left( \frac{2}{1+r} \frac{N_i + rN_{i+1}}{v_{i+2} - v_i} \right) \right] \quad (2.43)$$

avec  $r = \frac{v_{i+1}}{v_i}$  et

$$n(v, t) = \left( \frac{2}{1+r} \frac{N_{i-1} + rN_i}{v_{i+1} - v_{i-1}} \right) \quad (2.44)$$

La prise en compte de la croissance des particules par ces trois techniques est susceptible de donner des valeurs négatives de  $N_i$ . Seuls [Hounslow et al. 1988] le mentionnent explicitement et conseillent de forcer les valeurs négatives à zéro.

Dans le cadre de cette étude, nous avons employé la méthodologie de [Kumar et Ramkrishna 1997] utilisant les techniques de conservation des propriétés précédemment proposées pour l'agglomération et la fragmentation.

**2.2.2.5.1.2 Modèle de résolution par pivots mobiles** En présence de croissance ou de rétrécissement des particules donnée par :

$$G(v) = \frac{dv}{dt} \quad (2.45)$$

et en considérant que les frontières des classes évoluent avec cette vitesse de croissance :

$$G(v_i) = \frac{dv_i}{dt} \quad (2.46)$$

$$G(v_{i+1}) = \frac{dv_{i+1}}{dt} \quad (2.47)$$

l'intégration du bilan de population 2.1 par rapport à  $v$  entre  $v_i(t)$  et  $v_{i+1}(t)$  donne

$$\begin{aligned} & \int_{v_i(t)}^{v_{i+1}(t)} \frac{\partial n(v, t)}{\partial t} dv + n(v_{i+1}, t)G(v_{i+1}) - n(v_i)G(v_i) \\ &= \frac{1}{2} \int_{v_i(t)}^{v_{i+1}(t)} dv \int_0^v \beta(v', v - v')n(v', t)n(v - v', t) dv' - \int_{v_i(t)}^{v_{i+1}(t)} dv \int_0^\infty \beta(v, v')n(v, t)n(v', t) dv' \\ &+ \int_{v_i(t)}^{v_{i+1}(t)} dv \int_v^\infty P(v, v')\Gamma(v')n(v', t) dv' - \int_{v_i(t)}^{v_{i+1}(t)} \Gamma(v)n(v, t) dv \\ &+ \int_{v_i(t)}^{v_{i+1}(t)} S(v) dv \end{aligned} \quad (2.48)$$

D'après la formule de LEIBNIZ, qui s'écrit :

$$\frac{d}{dt} \int_{a(t)}^{b(t)} f(x, t) dx = \int_{a(t)}^{b(t)} \frac{\partial f(x, t)}{\partial t} dx + f(b(t), t) \frac{db}{dt} - f(a(t), t) \frac{da}{dt} \quad (2.49)$$

le terme de gauche de l'équation 2.48 n'est autre que

$$\frac{d}{dt} \int_{v_i(t)}^{v_{i+1}(t)} n(v, t) dv \quad (2.50)$$

soit

$$\frac{d}{dt} N_i(t) \quad (2.51)$$



Dans le cas où  $\beta(v, v') = 0$ ,  $\Gamma(v) = 0$  et  $S(v) = 0$ , le terme de droite de l'équation 2.48 est nul, donc

$$\left. \frac{dN_i(t)}{dt} \right|_{\text{cro.}} = 0 \quad (2.52)$$

ce qui signifie que sans agglomération, sans fragmentation et sans germination, le nombre total de particules dans une classe  $i$  dont les frontières varient avec la croissance des particules, reste constant. Nous supposons que la population d'une classe  $i$  est concentrée à un volume  $x_i$  (cf. équation (2.13)) et que le volume  $v$  d'une particule évolue avec le temps, donc  $x_i$  aussi (d'où l'appellation « pivot mobile ») :

$$\left. \frac{dx_i}{dt} \right|_{\text{cro.}} = G(x_i) \quad (2.53)$$

La démonstration précédente montre que les termes d'agglomération et de fragmentation de l'équation 2.48 diffèrent uniquement de ceux de l'équation de bilan de population sans croissance de particules par la dépendance dans le temps des volumes des pivots  $x_i$ . C'est là le grand intérêt de la méthode des pivots mobiles : cette méthode permet d'obtenir des équations différentielles similaires à celles obtenues sans croissance ou diminution des particules.

Comme pour les autres contributions, on doit également calculer dans le cas de la croissance l'évolution des concentrations volumiques et surfaciques de chaque section. C'est la variation du volume liée au changement de phases solides (réactif → produit) qui est le plus facilement accessible à partir des données dont nous disposons. On écrira donc :

$$\left. \frac{dV_i}{dt} \right|_{\text{cro.}} = K_i(t) \quad (2.54)$$

$$K_i = N_i G(x_i) : \text{vitesse de croissance des particules de la classe } i \text{ (nb.part [m de part.]}^3 \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-3}\text{)}$$

Comme [Tsantilis et al. 2002], nous faisons l'hypothèse que la croissance par réaction chimique n'entraîne pas de variation du nombre de particules  $N_i$  (eq. 2.52), ni du nombre de particules primaires au sein d'un agglomérat  $n_{p,i}$ . Sachant que :

$$\begin{aligned} V_i &= N_i n_{p,i} v_{p,i} \\ A_i &= N_i n_{p,i} a_{p,i} \\ v_{p,i} &= \frac{\pi d_{p,i}^3}{6} \\ a_{p,i} &= \pi d_{p,i}^2 \end{aligned}$$

$v_{p,i}$  : volume d'une particule primaire de la classe  $i$  ([m de part.]<sup>3</sup>)

$a_{p,i}$  : surface d'une particule primaire de la classe  $i$  ([m de part.]<sup>2</sup>)

$d_{p,i}$  : diamètre d'une particule primaire de la classe  $i$  ([m de part.]<sup>3</sup>)

$n_{p,i}$  : nombre de particules primaires au sein d'un agglomérat de la classe  $i$  (-)

on obtient les relations suivantes pour l'évolution du diamètre des particules primaires et de la concentration surfacique  $A_i$ , par croissance seule :

$$\left. \frac{dd_{p,i}}{dt} \right|_{\text{cro.}} = \frac{2K_i}{\pi d_{p,i}^2 N_i n_{p,i}} \quad (2.55)$$

et

$$\left. \frac{dA_i}{dt} \right|_{\text{cro.}} = \frac{4}{d_{p,i}} K_i(t) \quad (2.56)$$

### 2.2.2.5.2 Représentation mathématique de la germination

**2.2.2.5.2.1 Éléments bibliographiques** L'introduction de la germination dans les équations discrétisées est relativement simple. Le moyen le plus commode est d'écrire

$$S(v) = J(t)\delta(v - v_m) \quad (2.57)$$

$J$  : vitesse de germination des particules (nb. part.  $\text{s}^{-1} \text{m}^{-3}$ )

$v_m$  : volume du germe ( $\text{m}^3$ )

Le terme de germination apparaît uniquement dans l'équation décrivant l'évolution du nombre de particules dans la classe contenant le volume  $v_m$  puisque les germes formés sont tous de même volume :

$$\left. \frac{dN_i}{dt} \right|_{\text{ger.}} = J(t)\delta_{i,m} \quad (2.58)$$

avec

$$\delta_{i,m} = \begin{cases} 1, & v_m \in [v_i, v_{i+1}] \\ 0, & v_m \notin [v_i, v_{i+1}] \end{cases} \quad (2.59)$$

Dans le cas d'un maillage quelconque, les équations (2.53) et (2.58) suffisent à décrire l'évolution morphologique par germination, croissance, agglomération et fragmentation. Une difficulté apparaît néanmoins lorsque la croissance et la germination coexistent dans le système. En effet, le volume de la classe contenant  $v_m$  va croître (ou diminuer) par réaction chimique et faire disparaître l'intervalle de volume dans lequel les germes apparaissent. Il en résulte une perte de précision de la solution dans la classe où apparaissent les germes. [Kumar et Ramkrishna 1997] proposent de créer une nouvelle classe recueillant les germes apparaissant au fur et à mesure. Bien que cette technique rende correctement compte du nombre de germes créés, elle ne conserve pas nécessairement la masse totale du fait de l'absence de l'effet de la germination dans l'évolution du pivot de la classe d'apparition des germes. C'est pourquoi [Spicer et al. 2002] proposent d'introduire l'effet de la germination dans le calcul de l'écriture de l'évolution des pivots,  $\frac{dx_i}{dt}$ , de façon à préserver à la fois le nombre et la masse des particules. Cette manière de procéder s'appuie sur le principe de préservation de deux propriétés de [Kumar et Ramkrishna 1996a]. Ainsi, l'évolution par germination de ces deux propriétés  $\mathcal{P}_1$  et  $\mathcal{P}_2$  s'écrit :

$$\left. \frac{d\mathcal{P}_{1,i}}{dt} \right|_{\text{ger.}} = \frac{d}{dt} \int_{v_i}^{v_{i+1}} \rho_1(v)n(v,t) dv = \frac{d}{dt} \underbrace{\int_{v_i}^{v_{i+1}} n(v,t) dv}_{N_i(t)} = J(t)\delta_{i,m} \quad (2.60)$$

et

$$\left. \frac{d\mathcal{P}_{2,i}}{dt} \right|_{\text{ger.}} = \frac{d}{dt} \int_{v_i}^{v_{i+1}} \rho_2(v) n(v, t) dv = \frac{d}{dt} \int_{v_i}^{v_{i+1}} v n(v, t) dv = v_m J(t) \delta_{i,m} \quad (2.61)$$

Par définition du pivot  $x_i$ , on peut écrire  $\mathcal{P}_2(t) = x_i \mathcal{P}_1(t)$ , d'où :

$$\left. \frac{d\mathcal{P}_{2,i}}{dt} \right|_{\text{ger.}} = \left. \frac{dx_i}{dt} \right|_{\text{ger.}} N_i + x_i \left. \frac{dN_i}{dt} \right|_{\text{ger.}} \quad (2.62)$$

Ainsi,

$$\left. \frac{dx_i}{dt} \right|_{\text{ger.}} = \frac{1}{N_i} (v_m - x_i) J(t) \delta_{i,m} \quad (2.63)$$

Les équations (2.62) et (2.63) permettent par définition de préserver le nombre total et la masse totale des particules. Quant aux évolutions de la concentration volumique et surfacique, elles s'écrivent simplement :

$$\left. \frac{dV_i}{dt} \right|_{\text{ger.}} = J(t) \delta_{i,m} v_m \quad (2.64)$$

$$\left. \frac{dA_i}{dt} \right|_{\text{ger.}} = J(t) \delta_{i,m} a_m \quad (2.65)$$

$a_m$  : surface du germe (m<sup>2</sup>)

### 2.2.3 Récapitulation des équations discrétisées

Le tableau 2.2.3 présente une récapitulation des équations différentielles obtenues pour les différents mécanismes d'évolution morphologique.

Phénomènes d'évolution morphologique		$\frac{dN_i}{dt}$	$\frac{dV_i}{dt}$	$\frac{dA_i}{dt}$	$\frac{dx_i}{dt}$	Auteurs
liés à la chimie	germination (ger.)	$J(t)\delta_{i,m}$	$J(t)\delta_{i,m}v_m$	$J(t)\delta_{i,m}a_m$	$\frac{1}{N_i}(v_m-x_i)J(t)\delta_{i,m}$	[Spicer 02], [Kumar 97]
	croissance (cro.)	0	$K_i(t)$	$\frac{4}{d_{p,i}}K_i(t)$	$\frac{K_i(t)}{N_i}$	[Kumar 97], [Tsantilis 02]
liés à la mécanique	agglomération (agg.)	$\sum_{j,k}^{j \geq k} (1 - \frac{1}{2}\delta_{j,k})\eta\beta_{j,k} N_j(t)N_k(t) - N_i(t) \sum_{k=1}^M \beta_{i,k}N_k(t)$	$\sum_{j,k}^{j \geq k} (1 - \frac{1}{2}\delta_{j,k})\eta' \beta_{j,k} (N_j(t)V_k(t) + N_k(t)V_j(t)) - V_i(t) \sum_{k=1}^M \beta_{i,k}N_k(t)$	$\sum_{j,k}^{j \geq k} (1 - \frac{1}{2}\delta_{j,k})\eta' \beta_{j,k} (N_j(t)A_k(t) + N_k(t)A_j(t)) - A_i(t) \sum_{k=1}^M \beta_{i,k}N_k(t)$	0	[Kumar 96b], [Kumar 96a]
	fragmentation (fra.)	$\sum_{k=1}^M n_{i,k}\Gamma_k N_k(t) - \Gamma_i N_i(t)$	$\sum_{k=1}^M n'_{i,k}\Gamma_k V_k(t) - \Gamma_i V_i(t)$	$\sum_{k=1}^M n'_{i,k}\Gamma_k A_k(t) - \Gamma_i A_i(t)$	0	[Kumar 96b]
lié à la thermique	préfrittage (fri.)	0	0	$\frac{1}{\tau_{f,i}}(A_i - N_i a_{i,s})$	0	[Tsantilis 02]

FIG. 2.1 – Récapitulation des équations discrétisées par classes pour les différents mécanismes d'évolution morphologique

## 2.3 Couplage des bilans de populations et de la dynamique

Les équations différentielles obtenues précédemment peuvent être modifiées afin de décrire l'évolution des variables le long du four et non plus par rapport au temps. Cette modification introduit dans la modélisation de l'évolution morphologique les variables dynamiques obtenues dans la partie I. Ainsi, d'après la relation 1.8, on a

$$\frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{dz}{dt} n^l \right) + \frac{\partial}{\partial v} \left( \bar{G}^l \frac{dz}{dt} n^l \right) = H_{\text{agg.+fra.}}^l + S_{\text{ger.}}^l \quad (2.66)$$

$l$  : composé chimique ( $\text{UO}_2\text{F}_2$  ou  $\text{UO}_x$ )

$H_{\text{agg.+fra.}}^l$  : vitesse nette de production des particules de volume  $v$  par agglomération et fragmentation

$S_{\text{ger.}}^l$  : vitesse nette de production des particules de volume  $v$  par germination

$\bar{G}^l = \frac{dv^l}{dz}$  : vitesse de croissance

$\frac{dz}{dt}$  correspond à la vitesse moyenne de la poudre dans une section du four et peut donc être réécrit en fonction des variables dynamiques de la partie I telle que

$$\bar{u}_{poudre}(z) = \frac{dz}{dt} = \frac{F(z)}{M(z)} \quad (2.67)$$

$\bar{u}_{poudre}$  : vitesse moyenne de la poudre (m s<sup>-1</sup>)

Après intégration sur un intervalle de volume de particule  $[v_i(z), v_{i+1}(z)]$  et en appliquant la méthode des pivots mobiles pour traiter les termes de croissance (cf. 2.2.2.5.1.2), la relation 2.66 s'écrit :

$$\frac{d}{dz} \left( \bar{u}_{poudre} N_i^l \right) = \int_{v_i(z)}^{v_{i+1}(z)} H_{agg.+fra.}^l dv + \int_{v_i(z)}^{v_{i+1}(z)} S_{ger.}^l dv \quad (2.68)$$

$N_i^l = \int_{v_i(z)}^{v_{i+1}(z)} n^l(v, z) dv$  : concentration numérale apparente de la classe  $i$  (nb.part. [m de four]<sup>-3</sup>)

En multipliant par la section du four, on fait apparaître le débit numéral de particules (de la classe  $i$  du composé  $l$ )  $\dot{N}_i^l$  (nb.part. s<sup>-1</sup>)

$$\dot{N}_i^l = \bar{u}_{poudre} S N_i^l(z) = \frac{F(z)S}{M(z)} N_i^l(z) \quad (2.69)$$

et on obtient :

$$\frac{d}{dz} \left( \dot{N}_i^l \right) = S \int_{v_i(z)}^{v_{i+1}(z)} (H_{agg.+fra.}^l + S_{ger.}^l) dv = \sigma_i^l \quad (2.70)$$

où le terme numéral  $\sigma_i^l$  représente la source nette (en nb.part. s<sup>-1</sup> [m de four]<sup>-1</sup>) de particules dans la classe  $i$  du composé  $l$  par agglomération, fragmentation et germination.

Les termes sources d'agglomération et de fragmentation doivent être calculés dans un volume où les particules sont réparties de façon homogène. Par conséquent, le volume du rideau de poudre est le volume choisi pour la phase dispersée. Pour la phase dense, agglomération et fragmentation n'interviennent que là où les particules sont en mouvement les unes par rapport aux autres ; on utilise donc le volume de la couche active qui est formée par le roulement du talus de poudre dans le fond du four. Les termes d'agglomération et de fragmentation peuvent donc être exprimés en fonction de l'évolution du nombre de particules dans chacun de ces volumes. Dans le cas de l'agglomération, cela donne :

$$\sigma_i^l \Big|_{agg.} = \underbrace{\left[ B_i^{agg.,l} - D_i^{agg.,l} \right]_{phase\ dispersée}}_{= \frac{dN_{1,r,i}^l}{dt} \Big|_{agg.}} V_r' + \underbrace{\left[ B_i^{agg.,l} - D_i^{agg.,l} \right]_{phase\ dense}}_{= \frac{dN_{2,ca,i}^l}{dt} \Big|_{agg.}} V_{ca}' \quad (2.71)$$

$V_r'$  : volume du rideau de poudre ([m de rideau]<sup>3</sup> [m de four]<sup>-1</sup>)

$V_{ca}'$  : volume de la couche active ([m de couche active]<sup>3</sup> [m de four]<sup>-1</sup>)

$N_{1,r,i}^l$  : nombre de particules de composé  $l$  de la classe  $i$   
dans le rideau de poudre (nb.part. [m de rideau]<sup>-3</sup>)

$N_{2,ca,i}^l$  : nombre de particules de composé  $l$  de la classe  $i$   
dans la couche active (nb.part. [m de couche active]<sup>-3</sup>)

Les expressions  $\left. \frac{dN_{1,r,i}^l}{dt} \right|_{\text{agg.}}$  et  $\left. \frac{dN_{2,ca,i}^l}{dt} \right|_{\text{agg.}}$  sont obtenues à l'aide de la relation 2.19. On procède de la même façon pour obtenir les relations décrivant la fragmentation. Afin de résoudre le système d'équations différentielles, il faut ensuite exprimer  $N_{1,r,i}^l$  et  $N_{2,ca,i}^l$  en fonction de  $\dot{N}_i^l$ . Par définition des variables et des volumes considérés, on a :

$$N_{1,r,i}^l = \frac{S}{V_r'} N_{1,i}^l \quad (2.72)$$

$N_{1,i}^l$  : nombre de particules de composé  $l$  de la classe  $i$   
dans la phase dispersée (nb.part. [m de four]<sup>-3</sup>)

de plus, en faisant l'hypothèse que les particules sont distribuées proportionnellement aux rétentions solides massiques :

$$N_{1,r,i}^l = \frac{S}{V_r'} \left( M_1 \frac{N_i^l}{M} \right) = \frac{M_1}{V_r' F} \dot{N}_i^l \quad (2.73)$$

L'expression de  $N_{2,ca,i}^l$  s'obtient de manière identique :

$$N_{2,ca,i}^l = \frac{S \rho_b}{M_2} N_{2,i}^l = \frac{S \rho_b}{M_2} \left( M_2 \frac{N_i^l}{M} \right) = \frac{\rho_b}{F} \dot{N}_i^l \quad (2.74)$$

La procédure est la même pour dériver les expressions des évolutions de la concentration volumique et surfacique des particules dans la classe  $i$ . L'ensemble des équations différentielles ainsi dérivées est récapitulé en Annexe B.

## 2.4 Validation numérique du modèle

Notre modèle de résolution par pivot mobile a été validé numériquement par comparaison à la solution analytique proposée par [Scott 1968] dans le cas d'un noyau d'agglomération constant et sans autre mécanisme d'évolution morphologique. La solution analytique a été modifiée pour pouvoir être utilisée dans le cas d'une progression spatiale et non temporelle. On se donne une distribution granulométrique  $N_i(d_{a,i})$  en  $z = 0$ ,  $d_{a,i}$  étant le diamètre équivalent des agglomérats de volume  $x_i$ , et on calcule la distribution en sortie, après agglomération. La distribution initiale est celle de [Scott 1968].

La figure 2.2 montre les distributions de particules obtenues pour différents maillages (caractérisés par le nombre de sections  $M$ ) et la solution analytique proposée par [Scott 1968]. Une échelle log-log a été utilisée afin d'accentuer les différences entre la solution numérique et la solution analytique dans l'intervalle de volume où le nombre de particules décroît fortement. Le nombre de particules pour des classes de volume élevé tend à être surestimé, comme c'est le cas avec la plupart des modèles numériques, mais il suffit d'utiliser un maillage plus fin pour atteindre une meilleure précision. En revanche, pour des volumes de particules pour lesquels le nombre de

particules ne subit pas de brusques variations, on remarque une très bonne adéquation, même pour des maillages relativement grossiers.

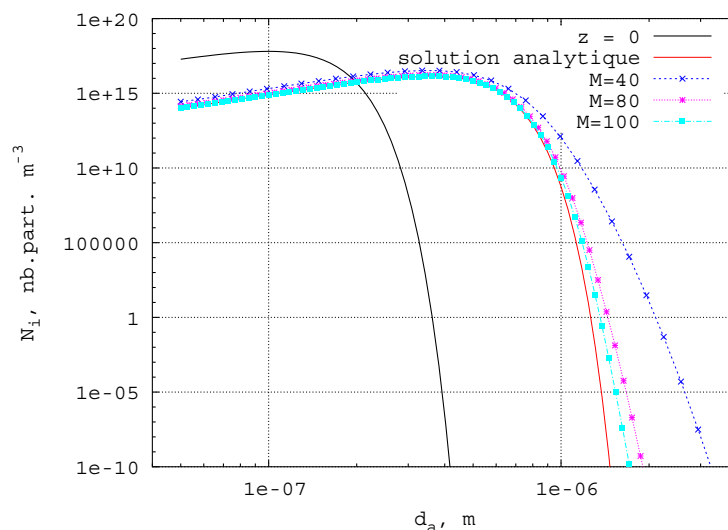


FIG. 2.2 – Comparaison des solutions analytiques et numériques pour différents nombres de sections dans la cas d'un noyau d'agglomération constant

## 2.5 Conclusion

Le modèle de résolution des équations différentielles obtenues par bilan de population, présenté dans ce chapitre et utilisé dans le cadre de cette étude, est basé sur les travaux de [Kumar et Ramkrishna 1997]. Ce modèle a été complété pour prendre en compte l'ensemble des mécanismes d'évolution morphologiques qui avaient été proposés dans le chapitre 1. Ce modèle complexe permet de préserver à la fois le nombre et le volume total des particules. Les variables calculées sont les concentrations numériques, volumiques et surfaciques d'un ensemble de sections de la distribution granulométrique. De plus, la discrétisation de l'intervalle de volumes de particules considéré n'est pas sujette à une progression fixée par une suite géométrique, mais peut être définie par l'utilisateur. Les phénomènes d'agglomération et de fragmentation ont été intégrés grâce à des termes sources, écrits pour des volumes (rideau de poudre, couche active du lit) dans lesquels on suppose la répartition des particules homogène. L'influence du préfrittage sur l'évolution surfacique des particules est décrite, ainsi que l'apparition de nouveaux germes par le phénomène d'exnucléation. La croissance des particules par réaction chimique est traitée par la méthode des pivots mobiles. Cette formulation mathématique permet donc de rendre compte de manière exhaustive de l'influence des phénomènes physico-chimiques sur la morphologie des particules. Une étape importante consiste maintenant à déterminer les paramètres du modèle (noyau d'agglomération, de fragmentation, temps caractéristiques de frittage ...) afin de pouvoir exploiter cette modélisation mathématique.





# 3

## Détermination des paramètres du modèle morphologique

### Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>147</b>
<b>3.2</b>	<b>Évolution de la morphologie par agglomération</b>	<b>148</b>
3.2.1	Agglomération dans la phase dispersée	148
3.2.2	Agglomération dans la phase dense	160
<b>3.3</b>	<b>Évolution de la morphologie par fragmentation</b>	<b>165</b>
3.3.1	Rappels bibliographiques	165
3.3.2	Introduction dans le modèle morphologique	168
<b>3.4</b>	<b>Évolution de la morphologie par pré-frittage</b>	<b>168</b>
3.4.1	Rappels bibliographiques	168
3.4.2	Détermination expérimentale du temps de frittage	170
<b>3.5</b>	<b>Évolution de la morphologie par réaction chimique</b>	<b>173</b>
3.5.1	Incorporation dans le modèle morphologique	173
3.5.2	Essais en four statique avec réaction [Ablitzer 2003]	174
<b>3.6</b>	<b>Conclusion</b>	<b>176</b>

---

### 3.1 Introduction

Ce chapitre s'intéresse à la détermination des paramètres des mécanismes d'évolution morphologique définis précédemment. Cette détermination a été réalisée soit à *partir de l'expérience*, soit à *l'aide d'expressions théoriques ou empiriques issues de la littérature*.

## 3.2 Évolution de la morphologie par agglomération

### 3.2.1 Agglomération dans la phase dispersée

L'agglomération dans la phase dispersée est localisée dans le rideau de poudre qui chute des releveurs en déchargement. Elle résulte comme nous l'avons vu en Introduction soit de l'énergie thermique qui entraîne l'agglomération brownienne, soit de la gravitation et des forces d'inertie responsables de l'agglomération par sédimentation différentielle, soit des forces aérodynamiques permettant l'agglomération turbulente.

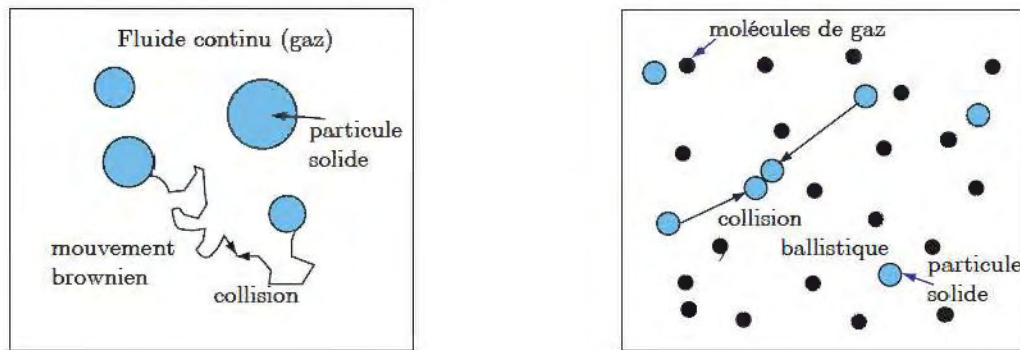
#### 3.2.1.1 Agglomération par diffusion brownienne

L'agglomération de deux particules de volume  $v_i$  et  $v_j$  peut être induite par le mouvement brownien des molécules de gaz (*c.f.* Fig. 3.1). La fréquence de collision s'écrit différemment suivant la taille des particules par rapport au libre parcours moyen. Quand la dimension des particules est beaucoup plus grande que le libre parcours moyen, le régime est dit continu et les collisions entre les particules,  $d_a$ , s'effectuent par diffusion. Dans le cas contraire, soit  $Kn \gg 1$  et  $d_a \ll \lambda_g$  avec :

$$\lambda_g : \text{libre parcours moyen du gaz (m)}$$

$$Kn = \frac{2\lambda_g}{d_a} : \text{nombre de KNUDSEN (-)}$$

le régime est dit moléculaire et les collisions entre les particules s'effectuent par procédé ballistique.



(a) Régime continu

(b) Régime moléculaire

FIG. 3.1 – Schéma de principe des collisions entre particules pour les différents régimes de l'agglomération par mouvement brownien

**Construction classique du noyau** L'expression du noyau d'agglomération dans le régime moléculaire libre est obtenue à partir de la théorie cinétique des gaz. Cette théorie considère que la collision de deux molécules est équivalente à la collision de sphères rigides sans interactions et dont les dimensions caractéristiques sont petites par rapport au libre parcours moyen du gaz.

Dans le cas du régime continu, le noyau d'agglomération peut s'écrire à l'aide des coefficients de diffusion de STOKES-EINSTEIN. Une différence fondamentale entre cette relation et celle valable pour le régime moléculaire réside dans le fait que le noyau d'agglomération est alors fonction des propriétés physiques du gaz et de la particule solide et non plus uniquement des propriétés de la particule solide.

Dans le cadre de cette étude, le noyau d'agglomération brownien a été calculé à partir de l'interpolation de [Fuchs 1964] valable à la fois pour le régime moléculaire et pour le régime continu. Cette expression intègre les relations classiques des noyaux d'agglomération pour les régimes moléculaire et continu et une interpolation semi-empirique pour le régime intermédiaire. Cette interpolation permet ainsi de prolonger par continuité les expressions valables pour chacun des deux régimes. Le noyau d'agglomération,  $\beta$  ( $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ ) s'écrit alors d'après [Seinfeld 1986]

$$\beta_{i,j}^{\text{bro.}} = 2\pi(\mathcal{D}_i + \mathcal{D}_j)(d_{c,i} + d_{c,j}) \left( \frac{d_{c,i} + d_{c,j}}{d_{c,i} + d_{c,j} + 2\mathbf{g}_{i,j}} + \frac{8(\mathcal{D}_i + \mathcal{D}_j)}{\mathbf{c}_{i,j}(d_{c,i} + d_{c,j})} \right)^{-1} \quad (3.1)$$

$d_{c,i}$  : diamètre de collision de la particule de volume  $v_i$  (m)

$\mathcal{D}_i$  : coefficient de diffusion de la particule de volume  $v_i$  ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )

$\mathbf{c}_{i,j} = (\mathbf{c}_i^2 + \mathbf{c}_j^2)^{1/2}$  : vitesse relative des particules de volume  $v_i$  et  $v_j$  ( $\text{m s}^{-1}$ )

$\mathbf{c}_i$  : « vitesse » de la particule de volume  $v_i$  ( $\text{m s}^{-1}$ )

$\mathbf{g}_{i,j} = (\mathbf{g}_i^2 + \mathbf{g}_j^2)^{1/2}$  : paramètre de transition (m)

$\mathbf{g}_i$  : paramètre de correction de la particule de volume  $v_i$  (m)

avec

$$\mathcal{D}_i = \frac{k_B T}{3\pi\mu_g d_{c,i}} \left( \frac{5 + 4Kn_i + 6Kn_i^2 + 18Kn_i^3}{5 - Kn_i + (8 + \pi)Kn_i^2} \right) \quad (3.2)$$

$k_B$  : constante de BOLTZMANN ( $\text{J K}^{-1}$ )

$Kn_i = \frac{2\lambda_g}{d_{c,i}}$  : nombre de KNUDSEN (-) de la particule de diamètre  $d_{c,i}$

et

$$\mathbf{c}_i = \left( \frac{8k_B T}{\pi m_i} \right)^{1/2} \quad (3.3)$$

et

$$\mathbf{g}_i = \frac{1}{3d_{c,i}\lambda_{c,i}} \left( (d_{c,i} + \lambda_{c,i})^3 - (d_{c,i}^2 + \lambda_{c,i}^2)^{3/2} \right) - d_{c,i} \quad (3.4)$$

$\lambda_{c,i} = \frac{8\mathcal{D}_i}{\pi\mathbf{c}_i}$  : libre parcours moyen de la particule de volume  $v_i$  (m)

**Approche simplifiée du phénomène** Dans le cas monodispersé et pour le régime continu, le noyau d'agglomération ne dépend pas du volume de l'agglomérat et seules les caractéristiques du milieu gazeux interviennent, soit d'après [Matsoukas et Friedlander 1991]

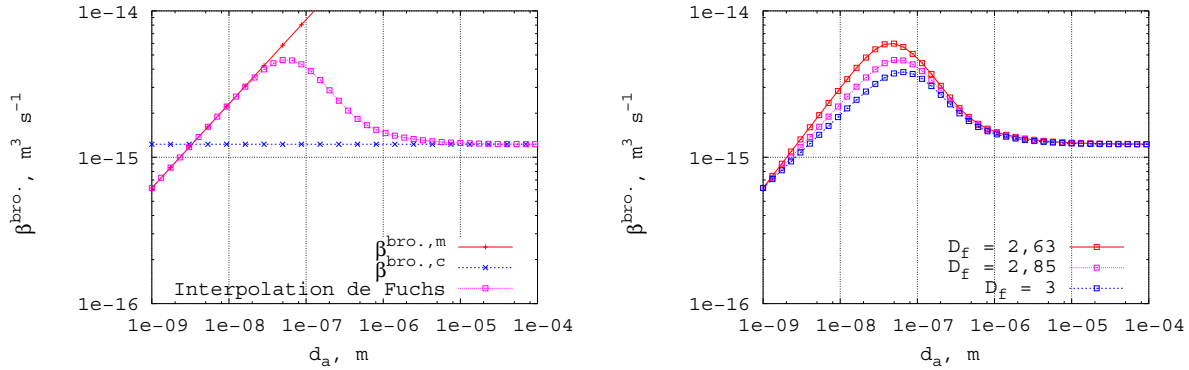
$$\beta_{c,i}^{\text{bro..c}}(v) = \frac{8k_B T}{3\mu_g} \text{ en régime continu} \quad (3.5)$$

et

$$\beta^{\text{bro.,m}}(v) = \left( \frac{192\pi k_B T}{\rho_p} \right)^{1/2} \left( \frac{d_p}{2} \right)^{2-6/D_f} \left( \frac{3v}{4\pi} \right)^{2/D_f-1/2} \quad \text{en régime moléculaire} \quad (3.6)$$

Les ordres de grandeur de la viscosité et de la température du gaz restent relativement constants dans le four tournant. En se donnant une viscosité de l'ordre de  $10^{-5}$  Pa s et une température de 1000 K, on calcule que le noyau d'agglomération est de l'ordre de  $10^{-15}$   $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ . La figure 3.2 (a) montre l'évolution des noyaux d'agglomération calculés avec les relations 3.1, 3.5 et 3.6 dans le cas monodispersé en fonction du diamètre de l'agglomérat et permet d'observer la transition régime moléculaire - régime continu et la pertinence de l'interpolation de FUCHS pour le régime de transition. Cette figure nous apprend également que, pour les conditions physico-chimiques moyennes observées dans le four et au vu des tailles des particules, le régime d'agglomération par mouvement brownien est continu ou à la limite de transition.

Dans le régime moléculaire et de transition, la figure 3.2 (b) montre l'influence de la dimension fractale sur le noyau d'agglomération. Une diminution de la dimension fractale entraîne une augmentation du noyau d'agglomération brownien dans le régime moléculaire et en début de régime de transition du fait de l'effet de la dimension fractale sur le diamètre de collision des agglomérats. Aucun effet n'est bien sûr observé dans le cas du régime continu.



(a) Noyaux d'agglomération calculés à partir des expressions 3.1, 3.5 et 3.6

(b) Effet de la dimension fractale sur le noyau d'agglomération calculé d'après la relation de FUCHS

FIG. 3.2 – Noyaux d'agglomération brownien pour une distribution monodispersée de particules

**Efficacité de capture** L'efficacité de capture a été introduite par de nombreux auteurs et représente la probabilité de capture et donc l'agglomération lors de la collision de deux particules. Ce paramètre est fonction de la nature et de la force des interactions entre les particules [Vold 1963]. Une valeur de 1 représente donc le cas où deux particules se rencontrent et restent en contact en raison des fortes forces d'attraction. En revanche, une valeur proche de 0 est caractéristique de forces d'interactions très faibles, d'où une faible probabilité que les particules surmontent la barrière d'énergie et puissent s'agglomérer. Peu d'auteurs se sont intéressés au cas

où la valeur de l'efficacité de capture est comprise entre 0 et 1, on peut citer [Family et al. 1985] et [Asnaghi et al. 1992].

Suivant sa valeur, l'efficacité de capture est susceptible de modifier la structure de l'agglomérat. Pour des valeurs inférieures à 0,1, ce paramètre tend à créer des agglomérats plus compacts, puisque les particules ne se fixeront pas nécessairement sur les branches de l'agglomérat. Pour des valeurs supérieures à 0,1, l'efficacité de capture aura uniquement une influence sur la cinétique de l'agglomération et donc sur la durée nécessaire pour atteindre un degré d'agglomération donné [Jia et al. 2000].

Deux types de forces d'interactions entre les particules jouent un rôle important dans l'agglomération brownienne des particules : les forces de VAN DER WAALS et les forces de répulsion de doubles couches [Fuchs 1934]. À partir des expressions des forces d'interactions, il est alors possible de calculer la valeur de la probabilité de capture [Reerink et Overbeek 1954]. Dans la suite de nos calculs, nous supposons comme la plupart des auteurs que l'efficacité de capture dans le cas de l'agglomération brownienne est égale à 1.

### 3.2.1.2 Agglomération par sédimentation différentielle

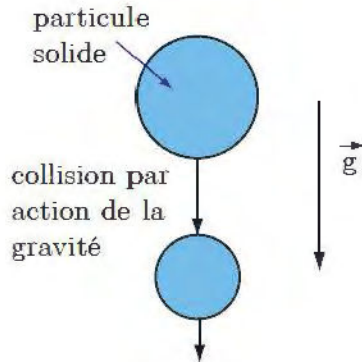


FIG. 3.3 – Agglomération par sédimentation différentielle

L'agglomération par sédimentation différentielle résulte des différences de vitesse existant entre les particules chutant des releveurs. En effet, en fonction de sa morphologie (taille, masse volumique ...), une particule chute plus ou moins vite. Une particule ayant une vitesse de chute plus élevée que sa voisine pourra donc rentrer en collision avec elle.

**Construction classique du noyau** Ici encore, le noyau d'agglomération résultant est calculé comme étant le produit de la vitesse relative de collision des deux particules par la surface de collision. Cette vitesse de collision est supposée être la différence des vitesses terminales de chute des particules. La vitesse terminale de chute d'une sphère rigide peut

être calculée à l'aide de l'hypothèse de STOKES comme :

$$u_s = \frac{(\rho_p - \rho_g)gd_a^2}{18\mu_g} \quad (3.7)$$

$u_s$  : vitesse de sédimentation ( $\text{m s}^{-1}$ )

On obtient alors la forme du noyau d'agglomération par sédimentation rectiligne communément rencontrée dans la littérature, soit :

$$\begin{aligned} \beta_{i,j}^{\text{sed.}} &= \frac{\pi}{4}(d_i + d_j)^2 |u_{s,i} - u_{s,j}| \\ &= \frac{g\pi}{72\mu_g} (\rho_p - \rho_g) (d_{a,i} + d_{a,j})^3 |d_{a,i} - d_{a,j}| \end{aligned} \quad (3.8)$$

Cette relation ne prend pas en compte la nature fractale des agglomérats et son influence sur la vitesse de chute. De nombreux auteurs ont tenté de calculer des coefficients de traînée valables pour les agglomérats fractals. Mais, aucune relation ne permet, à l'heure actuelle, de décrire correctement la vitesse de sédimentation du fait de la difficulté de prendre en compte la perméabilité et la forme irrégulière des agglomérats fractals.

La vitesse de sédimentation d'un agglomérat sphérique imperméable peut être également calculée à partir d'un bilan de force, en considérant cette fois que la masse volumique de l'agglomérat est différente de la masse volumique d'une particule primaire et en introduisant la porosité de l'agglomérat,  $\varepsilon_a$  :

$$gv_a(1 - \varepsilon_a)(\rho_p - \rho_g) = \frac{\pi}{4}\rho_g u_s^2 C_d d_a^2 \quad (3.9)$$

Le coefficient de traînée peut être calculé à partir de l'expression classique suivante :

$$C_D = \frac{24}{Re_p} + \frac{6}{1 + Re_p^{1/2}} + 0,4 \quad (3.10)$$

qui peut être ajustée par la relation plus simple

$$C_D = aRe_p^{-b} \quad (3.11)$$

avec pour  $Re_p \ll 1$ ,  $a = 24$  et  $b = 1$  et pour  $0,1 < Re_p < 10$ ,  $a = 29,03$  et  $b = 0,871$  [Johnson et al. 1996]. La vitesse de sédimentation s'écrit donc pour un agglomérat sphérique :

$$u_s^{\text{sph.}} = \left( \frac{4}{3a} \frac{\rho_p - \rho_g}{\rho_g \mu_g^b} (1 - \varepsilon_a) \right)^{1/(2-b)} d_a^{\frac{1+b}{2-b}} \quad (3.12)$$

Rappelons que la porosité d'un agglomérat sphérique composé de  $n_p$  particules primaires de volume  $v_p$  s'écrit :

$$1 - \varepsilon_a = \frac{n_p v_p}{v_a}. \quad (3.13)$$

La littérature montre que pour les faibles nombres de  $Re_p$ , la vitesse de sédimentation d'un agglomérat fractal n'est pas proportionnelle à  $d_a^2$  comme le prévoit l'expression 3.12 ( $b = 1$ ), mais à  $d_a^c$  avec  $c$  inférieur à 2. Cette différence s'explique par la relation non linéaire existant entre la porosité de l'agglomérat et sa taille. [Gmachowski 2002] a modifié la loi de STOKES pour prendre en compte la dimension fractale de l'agglomérat et propose d'écrire la vitesse de sédimentation en utilisant le diamètre hydraulique,  $d_h$ , de l'agglomérat, soit :

$$u_s^{\text{fra.}} = \left( \frac{4}{3a} \frac{\rho_p - \rho_g}{\rho_g \mu_g^b} \right)^{1/(2-b)} \left( n_p \frac{d_p^3}{d_h^3} \right)^{1/(2-b)} d_h^{\frac{1+b}{2-b}} \quad (3.14)$$

Le diamètre hydraulique d'un agglomérat fractal est défini par la relation suivante

$$d_h = d_p n_p^{1/D_f} = \kappa^{1/D_f} d_a \quad (3.15)$$

et est fonction de la compacité de l'agglomérat,  $\kappa$ . En supposant  $\kappa = 1$  (*cf.* Introduction),

$$u_s^{\text{fra.}} = \left( \frac{4}{3a} \frac{\rho_p - \rho_g}{\rho_g \mu_g^b} \right)^{1/(2-b)} d_p^{\frac{3-D_f}{2-b}} d_a^{\frac{D_f-2+b}{2-b}} \quad (3.16)$$

Le noyau d'agglomération peut être réécrit en utilisant la relation 3.16 :

$$\beta_{i,j}^{\text{sed.}} = \frac{\pi(d_i + d_j)^2}{4} \left( \frac{4}{3a} \frac{\rho_p - \rho_g}{\rho_g \mu_g^b} \right)^{1/(2-b)} \left| d_{p,i}^{\frac{3-D_f}{2-b}} d_i^{\frac{D_f-2+b}{2-b}} - d_{p,j}^{\frac{3-D_f}{2-b}} d_j^{\frac{D_f-2+b}{2-b}} \right| \quad (3.17)$$

**Approche simplifiée du phénomène** Le moteur de l'agglomération par sédimentation est la différence existant entre les volumes des particules d'une population. L'hypothèse de distribution monodispersée ne peut donc être utilisée pour obtenir des ordres de grandeurs du noyau d'agglomération. Nous avons donc employé une distribution lognormale de particules

$$n(v) = \frac{N}{3\sqrt{2\pi} \ln(\sigma_g) v} \exp\left(-\frac{\ln^2\left(\frac{v}{v_g}\right)}{18 \ln^2(\sigma_g)}\right) \quad (3.18)$$

$N$  : nombre total de particules (nb. part.)

$\sigma_g$  : dispersion moyenne de la distribution (-)

$v_g$  : volume moyen ( $\text{m}^3$ )

afin de connaître les ordres de grandeurs des noyaux d'agglomération par sédimentation. L'évolution suivant  $z$  du débit numéral total de particules par agglomération peut s'écrire de manière très générale [Lai et al. 1972] :

$$\frac{d\dot{N}}{dz} = -\frac{1}{2} \int_0^\infty \int_0^\infty \beta(v, v') V_r' n_{1,r}(v) n_{1,r}(v') dv dv', \quad (3.19)$$

soit après le changement de variable  $X = \frac{\ln\left(\frac{v}{v_g}\right)}{3\sqrt{(2)} \ln(\sigma_g)}$ ,

$$\begin{aligned} \frac{d\dot{N}}{dz} &= -\frac{N_{1,r}^2 V_r'}{\pi} \int_{-\infty}^\infty \int_{-\infty}^\infty \beta(X, X') \exp(-X^2) \exp(-X'^2) dX dX' \\ &= -\frac{1}{2} \bar{\beta}(v_g, \sigma_g) \left( \frac{M_1^2}{F^2 V_r'} \right) \dot{N}^2 \end{aligned} \quad (3.20)$$

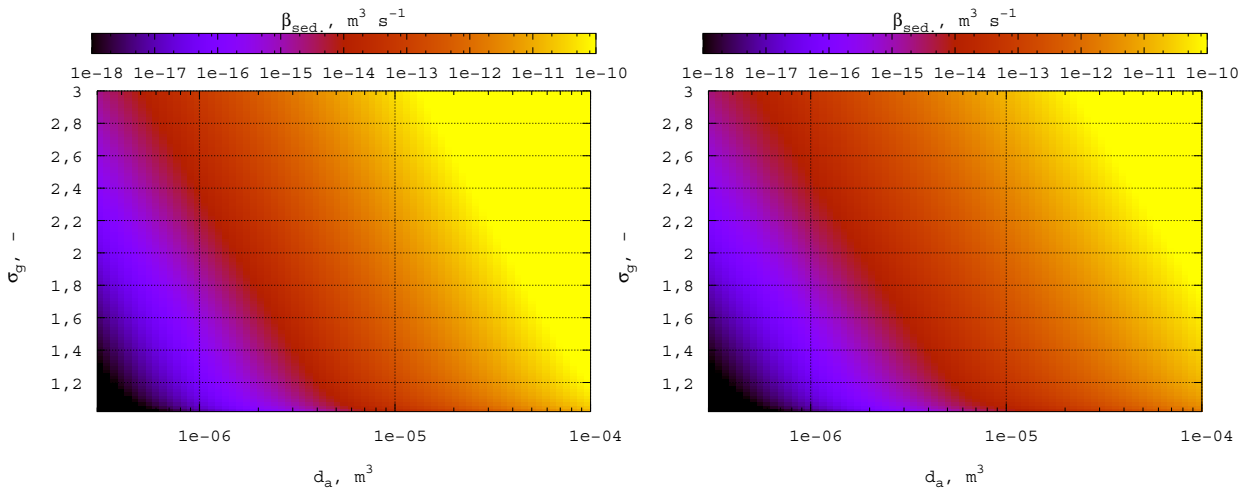
avec

$$\bar{\beta}(v_g, \sigma_g) = \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^\infty \int_{-\infty}^\infty \beta(X, X') \exp(-X^2) \exp(-X'^2) dX dX' \quad (3.21)$$

L'intégrale double s'évalue à l'aide d'une approximation quadratique et des polynomes de Gauss-Hermitte [Press et al. 1992]. Ce noyau d'agglomération moyen pour une distribution lognormale peut donc être calculé connaissant le diamètre de l'agglomérat et la dispersion moyenne.

Les figures 3.4 (a) et (b) montrent l'évolution du noyau d'agglomération par sédimentation différentielle pour une poudre d' $\text{UO}_2$  pour deux dimensions fractales : une dimension fractale de 3 qui correspond au cas de la sphère rigide et du noyau calculé par la relation 3.8, et une dimension fractale de 2,63 donnée en Introduction pour une poudre d' $\text{UO}_2$ . Contrairement à l'agglomération brownienne, le noyau d'agglomération augmente avec le diamètre de l'agglomérat. Ces deux figures montrent également la forte influence de la dispersion moyenne de la distribution sur la valeur du noyau ( $\sigma_g = 1$  dans le cas monodispersé) : le noyau d'agglomération augmente avec la

dispersion de la distribution. Par ailleurs, une diminution de la dimension fractale entraîne une diminution de la vitesse de collision et donc de la valeur du noyau. Les ordres de grandeurs sont très variables suivant les conditions : pour un domaine de taille de particules de 1 à 10  $\mu\text{m}$ , le domaine de noyau d'agglomération s'étend environ de  $10^{-16}$  à  $10^{-12} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ . Cette modélisation de l'agglomération par sédimentation différentielle tend à élargir la distribution de particules et à augmenter la valeur moyenne des tailles des particules de manière d'autant plus rapide que la taille moyenne des particules est importante. De plus, elle n'intègre pas le fait qu'un agglomérat ne peut dépasser une taille critique à partir de laquelle il ne sera plus stable. Ce dernier point nécessite d'adapter soit l'efficacité de capture, soit d'ajouter un terme de fragmentation qui intégrerait cette réalité physique dans la modélisation.



(a) Poudre d' $\text{UO}_2$  avec  $D_f = 3$

(b) Poudre d' $\text{UO}_2$  avec  $D_f = 2,63$

FIG. 3.4 – Noyaux d'agglomération par sédimentation différentielle en fonction de la dispersion moyenne et du diamètre moyen,  $\mu_g = 3 \cdot 10^{-5} \text{ Pa s}$ ,  $\rho_g = 0,2 \text{ kg m}^{-3}$ ,  $T = 1000 \text{ K}$

**Efficacité de capture** [Davis 1984] a pris en compte les forces de VAN DER WAALS et a obtenu des valeurs d'efficacité de capture inférieures à 0,1 pour des particules supérieures au micron. Cette valeur peut être plus faible si des forces de répulsion de doubles couches agissent, comme par exemple lorsque la force ionique est faible. Dans la suite de nos calculs, nous prendrons comme valeur maximale une efficacité de capture de 0,1 pour l'agglomération par sédimentation différentielle. [Lee et al. 2000] préconisent l'emploi d'une efficacité de capture inférieure à celle utilisée dans le cas d'une modélisation supposant l'agglomération de sphères rigides et déterminée de façon semi-analytique. L'efficacité de capture dans le cas de l'agglomération différentielle est un paramètre peu connu et sa détermination a été rarement abordée dans la littérature, les auteurs se contentant généralement de l'utiliser comme paramètre de leur modélisation [Lee et al. 2000] en se référant à une valeur expérimentale moyenne. Nous testerons donc également les résultats de notre modèle pour des valeurs inférieures à 0,1. L'idéal serait de pouvoir in-



clure l'effet de la taille des particules sur l'efficacité d'agglomération afin d'introduire une taille maximale de particules créées par agglomération par sédimentation différentielle et de diminuer progressivement l'efficacité avec la taille des particules. Aucune information bibliographique n'a pu être recensée permettant d'obtenir ce type de relation.

### 3.2.1.3 Agglomération turbulente

L'agglomération turbulente est un mécanisme souvent rencontré dans les procédés industriels, par exemple lors de la formation d'aérosols dans des jets coaxiaux turbulents comme dans le réacteur d'hydrolyse [Ablitzer 1999]. La formation de tourbillons va entraîner la turbulence du fluide. Plus le système est turbulent et plus la taille des plus petits tourbillons est faible et leur vitesse importante. Si la taille d'une particule est beaucoup plus faible que la taille du plus petit tourbillon, alors cette particule n'est pas sensible à la turbulence du milieu, elle suit la ligne de courant définie par le tourbillon. Dans le cas contraire (Fig. 3.5), la vitesse des particules induite par le tourbillon amène celles-ci à quitter les lignes de courant du fait de leur inertie. Ce déplacement des particules les amènent à se rencontrer et donc à s'agglomérer.

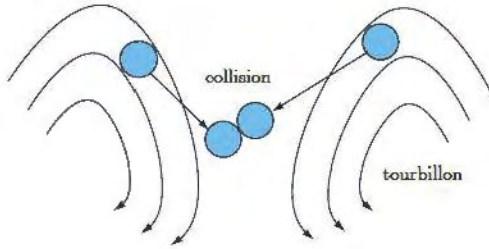


FIG. 3.5 – Agglomération turbulente

Cette condition peut également s'exprimer à l'aide de l'échelle de KOLMOGOROV qui représente la taille du plus petit tourbillon : les particules doivent avoir une taille supérieure à l'échelle de KOLMOGOROV pour que l'agglomération turbulente soit significative. D'après [Kodas et Hampden-Smith 1999], l'échelle de KOLMOGOROV moyenne s'écrit :

$$\eta_r = \left( \frac{u_g D}{\nu_g} \right)^{-3/4} D \quad (3.22)$$

$u_g$  : vitesse moyenne du gaz ( $\text{m s}^{-1}$ )

$\nu_g$  : viscosité cinématique du gaz ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )

$\eta_r$  : échelle de KOLMOGOROV moyenne (m)

$D$  : diamètre du four (m)

**Construction classique du noyau** [Levich 1962] suppose que le gradient de vitesse à l'intérieur des tourbillons est proportionnel à  $(\varepsilon_d/\mu_g)^2$  et en déduit l'expression suivante, par analogie avec les résultats de [Smoluchowski 1917] pour les écoulements laminaires sous cisaillement et pour des particules sphériques :

$$\beta_{i,j}^{\text{tur.,sph.}} \propto \left( \frac{\varepsilon_d}{\nu_g} \right)^{1/2} (d_{c,i} + d_{c,j})^3 \quad (3.23)$$

$\varepsilon_d$  : taux de dissipation de l'énergie turbulente ( $\text{m}^2 \text{s}^{-3}$ )

Cette relation a été modifiée pour prendre en compte la dimension fractale par [Jia et al. 2000] telle que :

$$\beta_{i,j}^{\text{tur.,fra.}} \propto \left( \frac{\varepsilon_d}{\nu_g} \right)^2 (d_{c,i}^{1/D_f} d_{p,i}^3 + d_j^{1/D_f} d_{p,j}^3)^3 \quad (3.24)$$

La constante de proportionnalité diffère selon les auteurs (*cf.* [Huber 2000] pour une revue bibliographique de ces constantes).

**Domaines de prédominance** Afin de déterminer si l'agglomération turbulente a un effet sur l'évolution morphologique des particules dans le four de pyrohydrolyse, nous nous sommes intéressés aux valeurs de l'échelle de KOLMOGOROV. La figure 3.6 montre l'évolution de l'échelle de KOLMOGOROV en fonction de la vitesse moyenne de gaz dans un tube sans équipements internes de diamètre équivalent aux diamètres des fours de conversion. Pour les deux fours de conversion et ce même pour des vitesses de gaz importantes, l'échelle de KOLMOGOROV est de l'ordre de  $10^{-4} - 10^{-3}$  m, ce qui correspond à des valeurs bien supérieures à la taille des agglomérats. Cette approche globale nous permet de conclure que les particules n'évoluent pas par agglomération turbulente dans les fours de conversion.

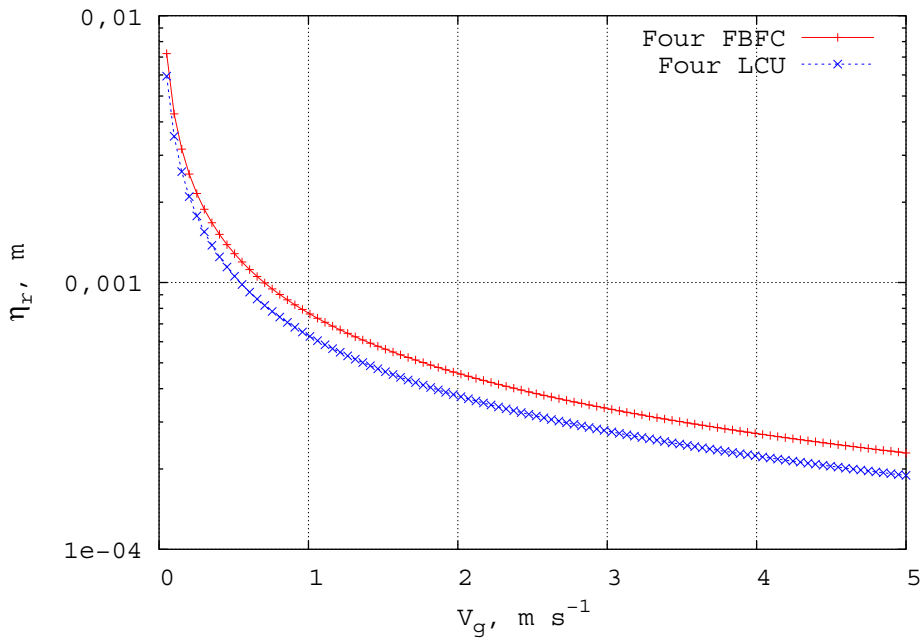


FIG. 3.6 – Évolution de l'échelle de KOLMOGOROV en fonction de la vitesse de gaz pour les fours tournants de conversion LCU et FBFC

Il faut néanmoins garder à l'esprit que cette analyse s'appuie sur une approche globale de l'aérodynamique du gaz et ne prend pas en compte les zones de turbulence pouvant se développer en raison des équipements internes comme les chicanes. C'est pourquoi une modélisation de

l'écoulement gazeux a été réalisée à l'aide du code de calcul de mécanique des fluides FLUENT. Cette étude avait pour but de déterminer les valeurs locales de l'échelle de KOLMOGOROV. [Lerat et Le Mer 2001] ont utilisé les conditions de fonctionnement et les caractéristiques géométriques du four FBFC pour modéliser l'écoulement à l'aide du modèle de turbulence  $k-\varepsilon$  RNG. La figure 3.7 présente le champ de vitesses obtenu et montre que les vitesses sont comprises entre 0 et  $1,82 \text{ m s}^{-1}$ . Cette valeur maximale est obtenue au voisinage de la chicane et de la paroi. On retrouve les vitesses moyennes de l'ordre de  $0,5-0,7 \text{ m s}^{-1}$  obtenues par une approche macroscopique. Cette approche confirme l'ordre de grandeur du millimètre des échelles de KOLMOGOROV donné par l'approche globale et montre que les conditions d'écoulement ne sont pas favorables à l'évolution morphologique par agglomération turbulente. Par conséquent, cette forme d'agglomération sera négligée dans la suite de notre étude.

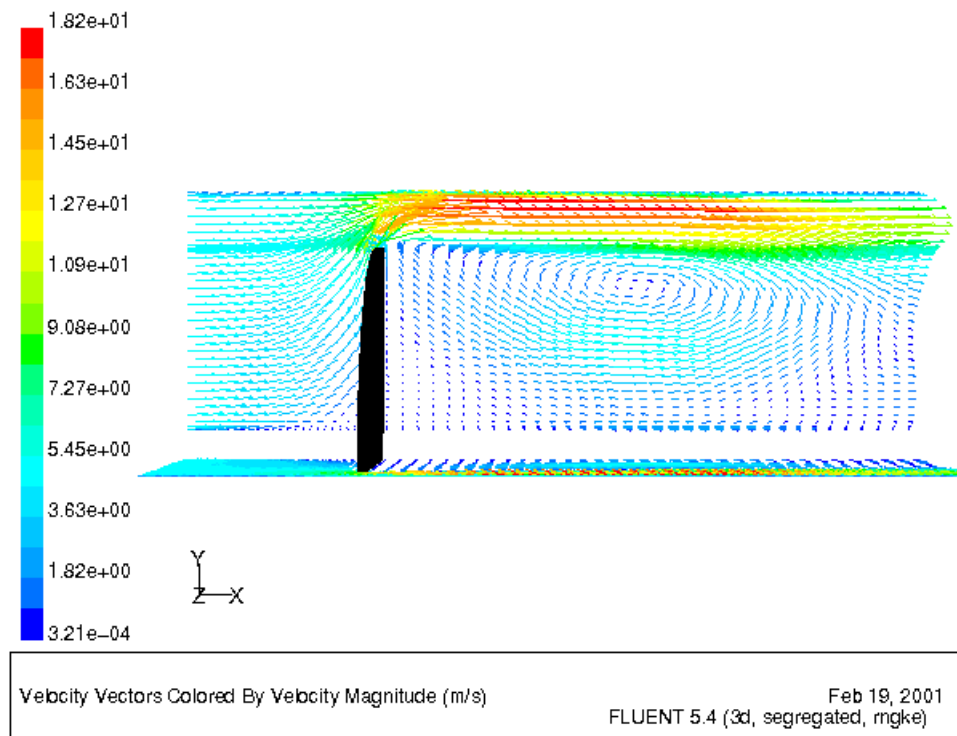


FIG. 3.7 – Carte des vecteurs vitesse obtenus avec un modèle de turbulence  $k-\varepsilon$  pour un domaine de calcul de 350 mm de longueur

### 3.2.1.4 Influence de l'agglomération en phase dispersée

Afin de mieux appréhender l'influence de l'agglomération en phase dispersée sur l'évolution morphologique des particules, nous avons cherché à nous placer dans des conditions idéales pour lesquelles les équations d'évolution morphologique sont simplifiées :

- la distribution de volume des particules est monodispersée ;
- seule l'agglomération est prise en compte (donc pas de fragmentation, ni de réaction chimique, ni de préfrittage) ;

- les variables dynamiques ( $M, M_1, F, \theta_{init}$ ) sont supposées constantes sur la longueur du four.

Nous avons étudié l'évolution morphologique d'une poudre de l'entrée à la sortie du four à l'aide de l'indice d'agglomération. Cet indice est représentatif du degré d'agglomération et est défini par :

$$I_{agg.} = 1 - \frac{N_{z=L}}{N_{z=0}} \quad (3.25)$$

tel que :

- si l'agglomération des particules est totale,  $I_{agg.} = 1$  ;
- si l'agglomération des particules est inexistante,  $I_{agg.} = 0$ .

Or, d'après les équations dérivées dans le chapitre précédent, l'évolution morphologique par agglomération dans la phase dispersée peut s'écrire :

$$\frac{d\dot{N}}{dz} = -\frac{1}{2}\beta \left( \frac{M_1^2}{F^2 V_r'} \right) \dot{N}^2 \quad (3.26)$$

soit

$$\frac{dI_{agg.}}{dz} = \frac{1}{2}\beta \left( \frac{M_1^2 S N_{z=0}}{F M V_r'} \right) (1 - I_{agg.})^2 \quad (3.27)$$

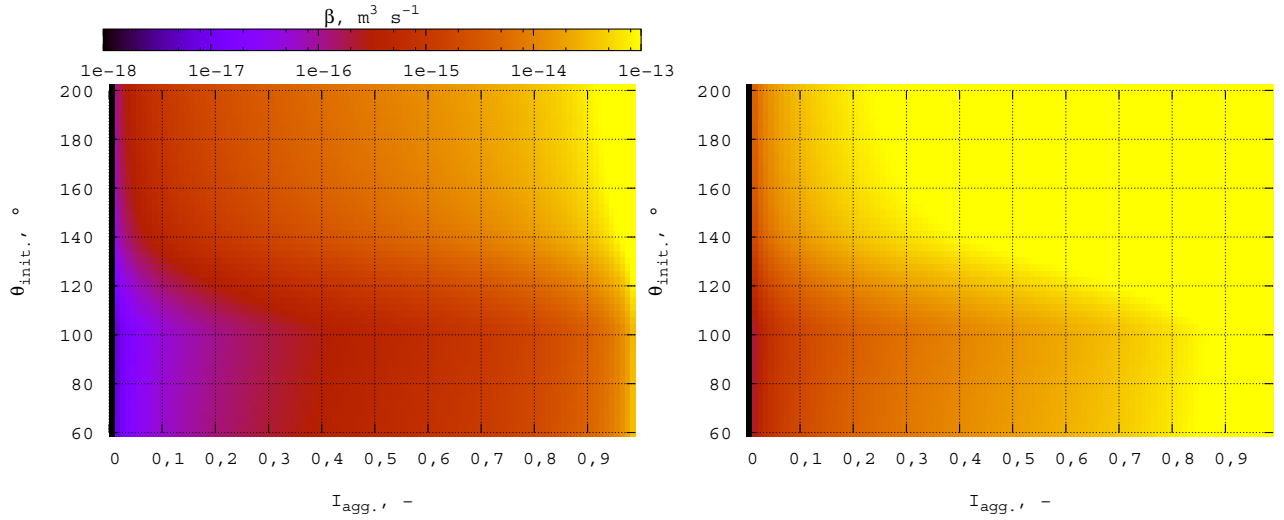
Le nombre total de particules en entrée de four peut être calculé connaissant la quantité de poudre introduite et la morphologie des particules, soit dans le cas monodispersé :

$$N_{z=0} = \frac{M}{S(\rho_a v_a)_{z=0}} \quad (3.28)$$

La relation 3.27 peut être intégrée sur la longueur du four en faisant l'hypothèse que le noyau d'agglomération est indépendant du volume. Comme nous l'avons vu précédemment cette hypothèse est justifiée pour l'agglomération brownienne. En revanche, le noyau d'agglomération par sédimentation différentielle dépend fortement de la morphologie de l'agglomérat : cette approche ne propose donc que des résultats qualitatifs. En intégrant la relation 3.27 sur la longueur du four, on obtient :

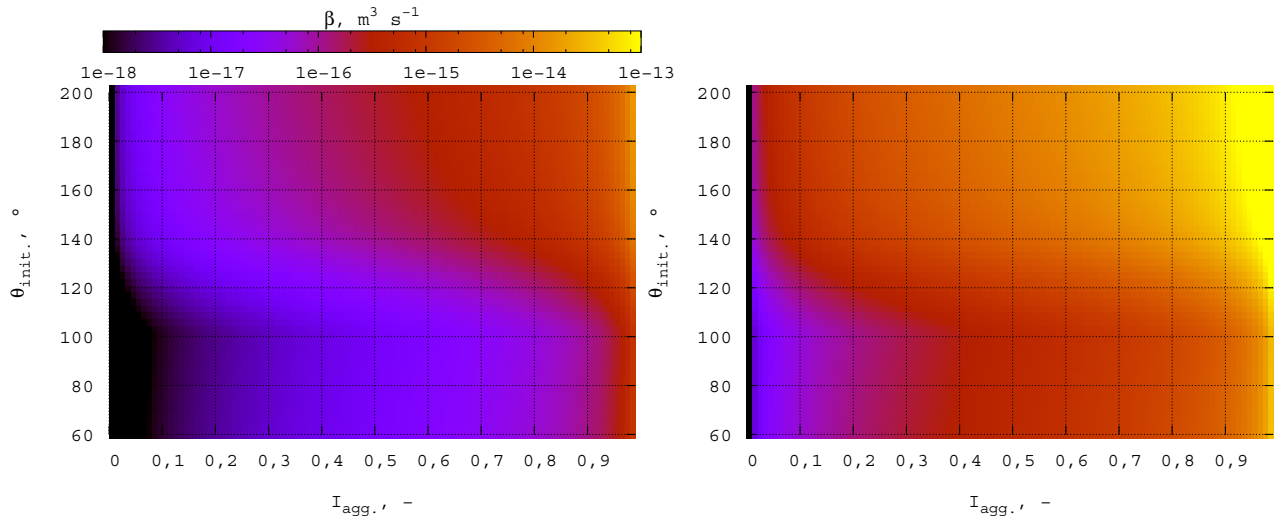
$$\beta = \frac{2I_{agg.}}{1 - I_{agg.}} \frac{F V_r'(\rho_a v_a)_{z=0}}{M_1^2 L} \quad (3.29)$$

Cette relation permet d'obtenir le noyau d'agglomération nécessaire pour atteindre un degré d'agglomération fixé. Les figures 3.8 (a-d) montrent l'ordre de grandeur du degré d'agglomération à la sortie du four connaissant la valeur moyenne du noyau d'agglomération et la morphologie de la poudre à l'entrée du four. Nous avons utilisé les grandeurs morphologiques de poudres d'UO<sub>2</sub> des essais FR8 et FR9 et les conditions de fonctionnement nominales du four LCU. Ces figures montrent tout d'abord que plus le noyau d'agglomération est fort ou plus le four est chargé ( $\theta_{init}$  petit), plus l'agglomération sera importante. En effet, plus le taux de chargement est important et plus la quantité de poudre en suspension dans la phase gazeuse est importante. Enfin, les figures 3.8 (a) et (c) montrent l'influence importante de la masse volumique de l'agglomérat et donc des paramètres morphologiques initiaux de l'agglomérat dans la relation 3.29.



(a) Poudre FR9 de la campagne CVS1  $d_p = 0,5 \mu\text{m}$ ,  
 $D_f = 2,85$ ,  $d_a = 4 \mu\text{m}$

(b) Poudre avec les mêmes caractéristiques que FR9  
 sauf le diamètre de l'agglomérat de  $15 \mu\text{m}$



(c) Poudre FR8 de la campagne CVS1  $d_p = 0,3 \mu\text{m}$ ,  
 $D_f = 2,63$ ,  $d_a = 3 \mu\text{m}$

(d) Poudre avec les mêmes caractéristiques que FR8  
 sauf le diamètre de l'agglomérat de  $15 \mu\text{m}$

FIG. 3.8 – Noyau d'agglomération nécessaire pour obtenir un degré d'agglomération souhaité, pour différents angles de premier déchargement,  $\theta_{init}$ , donné

Pour un noyau d'agglomération correspondant à l'agglomération brownienne de l'ordre de  $10^{-15} \text{m}^3 \text{s}^{-1}$ , ces figures montrent que cette forme d'agglomération conduit à un degré d'agglomération de l'ordre de 0,1-0,9, alors que des noyaux d'agglomération de l'ordre de  $10^{-11} \text{m}^3 \text{s}^{-1}$  dans certains cas d'agglomération par sédimentation différentielle peuvent amener à des degrés d'agglomération supérieurs à 0,99. On voit à travers ce raisonnement simple l'importance que

peut avoir l'efficacité de capture dans le cas de l'agglomération par sédimentation différentielle puisqu'elle est susceptible de contrebalancer l'augmentation du noyau d'agglomération lorsque le degré d'agglomération augmente.

### 3.2.2 Agglomération dans la phase dense

#### 3.2.2.1 Agglomération par cisaillement

Le déplacement de particules solides et donc la collision de ces particules peuvent être induits par un écoulement gazeux présentant un champ de vitesse non uniforme (Fig. 3.9). Cette agglomération par cisaillement est aussi appelée agglomération orthocinétique. Dans notre étude, nous supposons qu'un phénomène similaire se produit dans la couche active du talus formé dans le fond du four et que les particules sont transportées le long des lignes de courant induites par le déplacement des particules. Une telle représentation de l'agglomération par cisaillement en phase solide divisée n'ayant à notre connaissance jamais été abordée dans la littérature, nous avons combiné des calculs de noyaux d'agglomération orthocinétique dans les gaz avec des données d'écoulement relatives à la couche active des fours tournants.

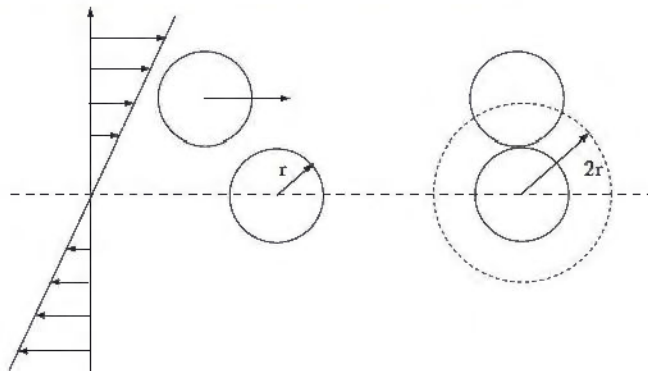


FIG. 3.9 – Schéma de principe de l'agglomération par cisaillement

**Calcul de l'épaisseur de la couche active** Comme nous l'avons vu dans la Partie I, le régime d'écoulement observé expérimentalement ne correspond pas forcément au régime de roulement. Afin de pouvoir modéliser l'agglomération par cisaillement, nous avons néanmoins considéré que le lit de poudre pouvait être décrit à partir des hypothèses du régime de roulement. Cette hypothèse permet une première approche du phénomène d'agglomération dans la couche active et est valable dans la mesure où les profils des gradients de vitesse dans le lit de poudre sont comparables à ceux des régimes d'avalanche ou de cascade. La notion de couche active a été présentée dans le Chapitre 2 de la Partie I. En régime de roulement, le lit de poudre est composé de deux régions distinctes : une couche relativement mince formée par le roulement de la poudre sur le talus, et une région importante où la poudre est transportée par la rotation du four (Fig. 3.10). L'énergie créée par la rotation du four est dissipée de façon continue par l'interaction et le choc des particules dans la couche active. La détermination de l'épaisseur de cette

couche active se révèle être importante dans le cadre de notre étude puisque cette couche est le siège de phénomènes pouvant faire évoluer les caractéristiques morphologiques de la poudre, notamment l'agglomération et la fragmentation induites par le gradient de vitesse au sein de la couche active. L'étude et la modélisation des profils de vitesse, de l'épaisseur de la couche active, de la température granulaire (représentant l'énergie cinétique liée au mouvement aléatoire des grains) mais aussi de la ségrégation des particules ont fait l'objet de nombreux travaux [Boateng 1998, Ding et al. 2001, Ding et al. 2002a]. Toutes ces études s'appuient sur une description des phénomènes physiques issue de la physique des milieux granulaires. Les principales hypothèses nécessaires à ce type de modélisation sont :

- les particules sont considérées comme sphériques, rigides, inélastiques ;
- l'épaisseur de la couche active est supposée faible par rapport à la hauteur du lit de poudre ;
- le milieu granulaire est considéré comme continu et les propriétés de l'écoulement sont des fonctions continues de la position.

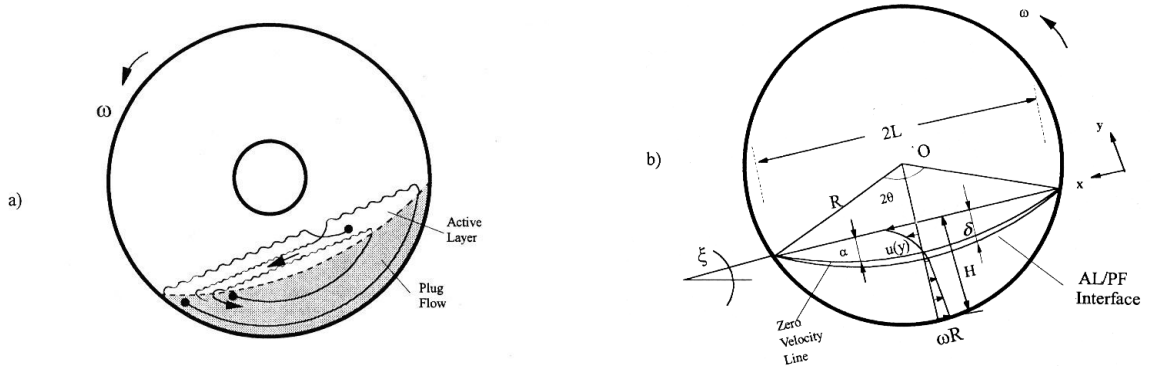


FIG. 3.10 – (a) Régime de roulement (b) Domaine de calcul de [Boateng 1998]

En supposant le profil de vitesse parabolique et en appliquant une condition limite de surface libre, la vitesse du solide suivant  $x$  dans la couche active s'écrit [Ding et al. 2001] :

$$u_{ca}(y) = \frac{\omega((R-h) + \delta)}{1 - \Lambda^2} \left( \Lambda^2 - \left(\frac{y}{\delta}\right)^2 \right) \quad (3.30)$$

$u_{ca}(y)$  : composante suivant  $x$  de la vitesse des particules dans la couche active ( $\text{m s}^{-1}$ )

$h$  : hauteur du lit de poudre (m)

$\delta$  : épaisseur de la couche active (m)

$\alpha$  : distance entre la surface du lit et la ligne ( $V_{ca} = 0$ ) (m)

$\Lambda = \alpha/\delta(-)$

Le paramètre  $\Lambda$  est caractéristique des propriétés rhéologiques du milieu granulaire et a une valeur généralement comprise entre 0,75 et 0,9. L'épaisseur maximale de la couche active peut être estimée à l'aide de l'expression suivante [Ding et al. 2001] :

$$\delta_m = \frac{1}{3\Lambda_m^2 + 1} \left( \sqrt{3(1 - \Lambda_m^2)(3\Lambda_m^2 + 1)L^2 + 4(R - h)^2} - 2(R - h) \right) \quad (3.31)$$

La relation 3.30 permet d'accéder à la vitesse maximale à la surface du talus :

$$u_{sm} = \frac{\omega((R - h) + \delta_m)\Lambda_m^2}{1 - \Lambda_m^2} \quad (3.32)$$

Si la vitesse à la surface du talus peut être obtenue expérimentalement, la combinaison des équations 3.31 et 3.32 permet alors d'accéder au paramètre  $\Lambda_m$ .

[Blumberg et Schünder 1995] proposent une méthode un peu différente pour déterminer l'épaisseur de la couche active qui, contrairement à [Boateng 1998], ne tient pas compte de l'équation de conservation de l'énergie (dans laquelle intervient la température granulaire). [Blumberg et Schünder 1995] écrivent le tenseur de contrainte, apparaissant dans l'équation de conservation du moment, comme étant fonction de la porosité locale et de la viscosité apparente du lit. Pour ce faire, ils introduisent des données expérimentales mesurées par [Savage 1979] pour obtenir ces paramètres rhéologiques (comparables au paramètre  $\Lambda_m$  du modèle de [Boateng 1998]). Cette approche permet d'obtenir une expression implicite de l'épaisseur de la couche active :

$$\pi\omega (2R(R - h) - (h - \delta)^2) - K\delta^{5/2} + 2\pi\omega\delta(R - h + \delta) = 0 \quad (3.33)$$

avec

$$K = \frac{2}{3} \left( \frac{g \sin \theta_{\text{dyn}}}{C_v d_p^2} \right)^{1/2} \left( \frac{3}{5} - \frac{12}{11} C_\varepsilon + \frac{18}{17} C_\varepsilon^2 - \frac{12}{23} C_\varepsilon^3 + \frac{3}{29} C_\varepsilon^4 \right) \quad (3.34)$$

$C_\varepsilon \sim 0,8$  : constante de porosité, adimensionnelle

$C_v \sim 0,6$  : constante de viscosité, adimensionnelle

$d_p$  : diamètre des particules (m)

Les figures 3.11 (a) et (b) montrent un exemple de calcul de l'épaisseur de la couche active d'après les équations 3.33 et 3.34, en fonction du taux de remplissage, pour une poudre d'UO<sub>2</sub> et en fonctionnement nominal des fours de conversion. Cette épaisseur augmente par ailleurs avec le diamètre moyen des particules et la vitesse de rotation. Ces calculs montrent que l'épaisseur de la couche active compte tenu des rayons des fours, sont comprises entre environ 2 et 10 mm.



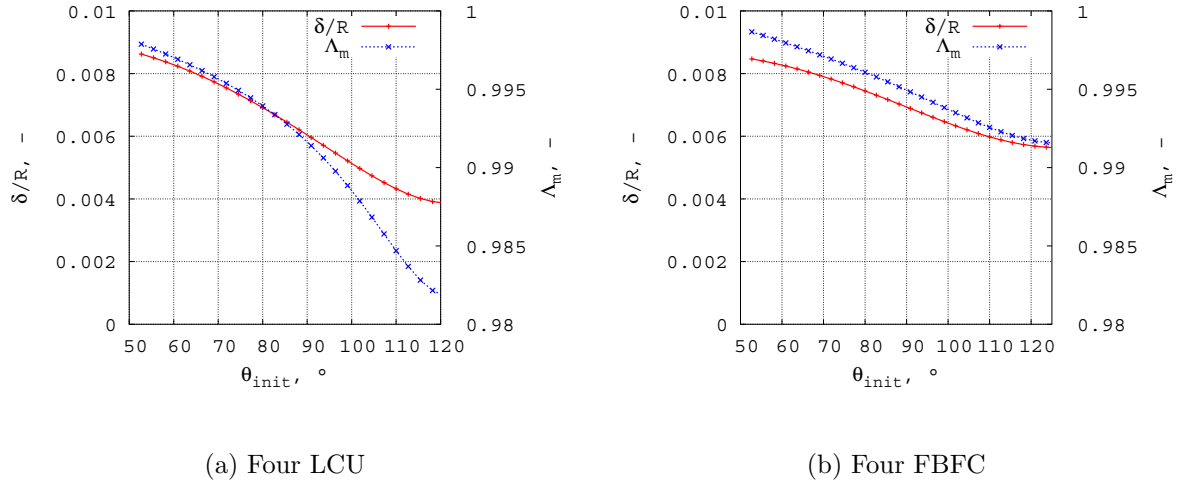


FIG. 3.11 – Évolution du rapport épaisseur de la couche active sur rayon de four en fonction de l'angle de premier déchargement - Valeur du paramètre adimensionnel  $\Lambda_m$  calculé par la relation 3.31

Il s'avère très difficile de mesurer à partir des films vidéos des essais en maquette froide une épaisseur de couche active précise et donc de comparer l'expérience aux calculs précédents. Comme le montrent les figures 3.12 (a) et (b), on ne peut que distinguer les couches actives grâce au léger flou induit par le déplacement des particules au niveau du talus.

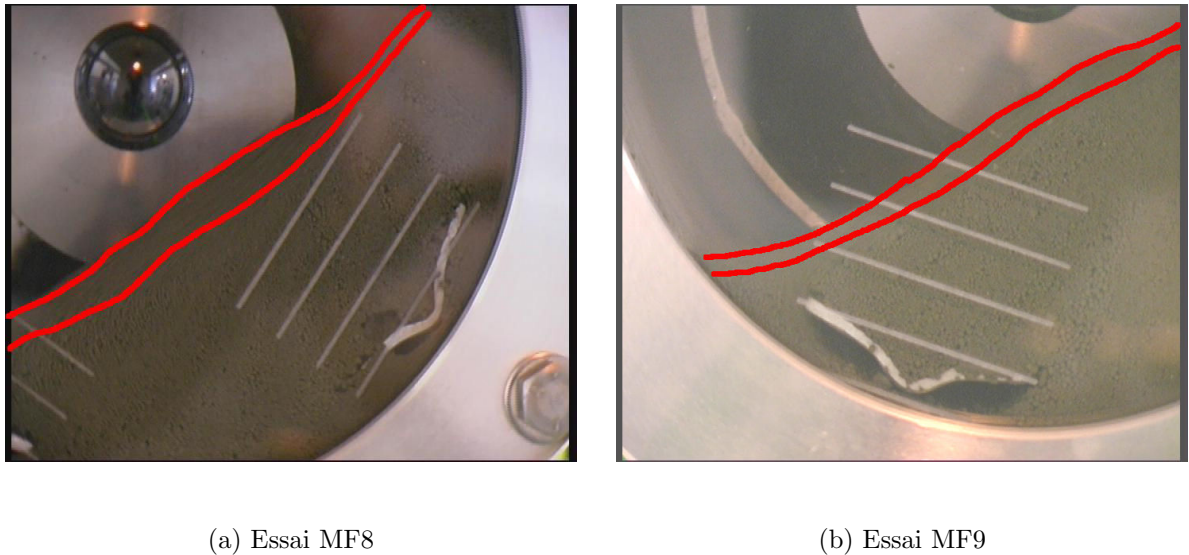


FIG. 3.12 – Estimation qualitative des limites des couches actives des essais MF8 et MF9

Néanmoins, les ordres de grandeur obtenus (quelques millimètres) semblent raisonnables. À partir de la détermination de l'épaisseur de la couche active de [Blumberg et Schünder 1995] (équation 3.33), il est possible de calculer le paramètre  $\Lambda_m$  de [Boateng 1998] qui permettrait d'obtenir la même épaisseur de couche active en utilisant l'équation 3.31. Les profils du paramètre

$\Lambda_m$  correspondant à ces calculs sont également reportés sur les figures 3.11 (a) et (b). Les valeurs obtenues sont voisines de 1.

Finalement, grâce à l'équation 3.32, on peut calculer la vitesse en surface du talus (comprise environ entre 0,1 et 1 m s<sup>-1</sup>). Ces valeurs n'ont pas pu être validées par l'expérience. La mesure de vitesse dans un lit de poudre demande des techniques spécifiques telles que la méthode PEPT (Positron Emission Particle Tracking) utilisée par exemple par [Ding et al. 2002a].

### Construction du noyau

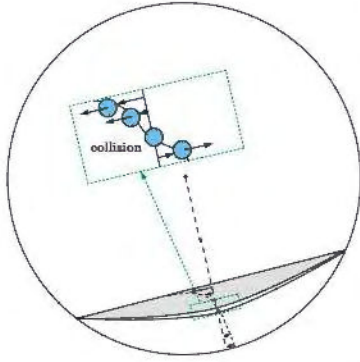


FIG. 3.13 – Agglomération par cisaillement dans la couche active

La construction du noyau d'agglomération par cisaillement dans la couche active a été faite par analogie avec le cas de l'agglomération par cisaillement dans un fluide. En effet, dans un écoulement laminaire, le gradient de vitesse de fluide est constant et les particules se déplacent sur les lignes de courant avec des vitesses différentes. On suppose que le déplacement des particules est rectiligne et que les lignes de courant ne sont pas perturbées par les particules. À l'aide de ces hypothèses, [Smoluchowski 1917] a été le premier à calculer le noyau d'agglomération dans un écoulement sous cisaillement. Le noyau d'agglomération, proportionnel au gradient de vitesse et au volume des particules, s'écrit alors :

$$\beta_{i,j}^{\text{cis.,sph.}} = \frac{G_u}{\pi} \left( v_i^{1/3} + v_j^{1/3} \right)^3 \quad (3.35)$$

dans le cas de particules sphériques, et

$$\beta_{i,j}^{\text{cis.,fra.}} = \frac{G_u}{\pi} \left( v_i^{1/D_f} v_{p,i}^{1-3/D_f} + v_j^{1/D_f} v_{p,j}^{1-3/D_f} \right)^3 \quad (3.36)$$

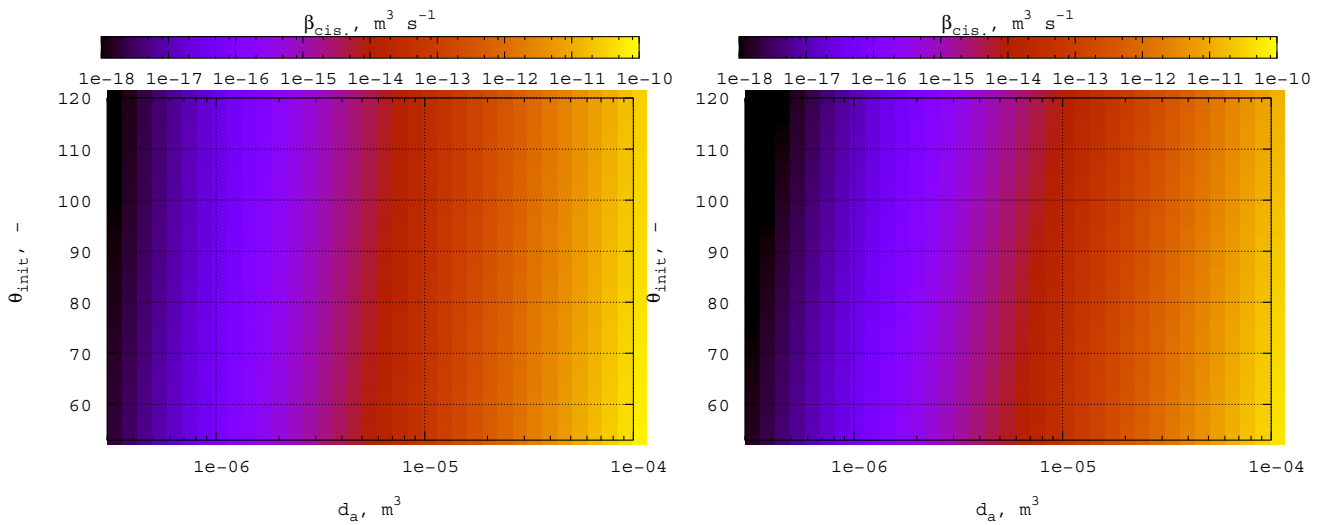
$G_u$  : gradient de vitesse (s<sup>-1</sup>)

pour des agglomérats fractals. Les particules sont transportées au sein de la couche active et leur déplacement relatif est caractérisé par le gradient de vitesse  $G_{ca}$  de la couche active. Ce gradient peut être déterminé à partir du profil de vitesse proposé par [Ding et al. 2001] et donné par la relation 3.30 tel que :

$$\begin{aligned} G_{ca} &= \left| \frac{d\bar{u}_{ca}}{dy} \right|_{0 \leq y \leq \delta} \\ &= \frac{\omega}{1 - \Lambda^2} \left( 1 + \frac{R - h}{\delta} \right) \end{aligned} \quad (3.37)$$

Cette relation montre que cette forme d'agglomération est d'autant plus importante que l'épaisseur de la couche active est faible ou que la vitesse de rotation est forte.

**Estimation du noyau d'agglomération** Le noyau d'agglomération par cisaillement dans la couche active a été estimé dans le cas monodispersé pour une poudre d'UO<sub>2</sub> type FR8. Le gradient de vitesse  $G_{ca}$  est calculé à partir des paramètres de fonctionnement nominaux des fours de conversion. Les figures 3.14 (a) et (b) montrent l'évolution du noyau d'agglomération avec le diamètre des particules et l'angle de premier déchargement. Le noyau d'agglomération varie peu avec l'angle de premier déchargement et donc l'épaisseur relative de la couche active. Le noyau d'agglomération pour le four FBFC est sensiblement supérieur à celui calculé pour le four LCU du fait d'une vitesse de rotation supérieure.



(a) Four FBFC, fonctionnement nominal avec une poudre d'UO<sub>2</sub> type FR8

(b) Four LCU, fonctionnement nominal avec une poudre d'UO<sub>2</sub> type FR8

FIG. 3.14 – Noyaux d'agglomération par cisaillement dans la couche active pour une distribution mono-dispersée de particules

### 3.3 Évolution de la morphologie par fragmentation

#### 3.3.1 Rappels bibliographiques

La fragmentation d'un agglomérat peut être définie à partir de critères de différentes natures : un critère basé sur une force appliquée maximale [Borts et Gupalo 1971, Adler et Mills 1979], sur une vitesse de cisaillement [Kao et Mason 1975], sur l'action d'une réaction chimique, sur une taille limite [Reich et Vold 1959, Tambo et Watanabe 1979] ou sur une analyse statistique. Afin de proposer un modèle de fragmentation, il est nécessaire de définir, dans un premier temps, le défaut qui entraînera la fragmentation d'un agglomérat. Le système de classification proposé par [Collins 1981] sépare les manifestations du défaut, l'agent de ce défaut et la localisation du défaut sur l'agglomérat. Ainsi, le défaut peut apparaître sous la forme d'une déformation élastique, d'une déformation plastique (non réversible), d'une fracture ou d'une évolution d'origine chimique. Ce

défaut peut être causé par une force ou une contrainte, le temps, la température ou par une réaction chimique. Enfin, ce défaut peut être localisé soit à l'intérieur, soit à la surface de l'agglomérat.

Pour un agglomérat composé d'un nombre important de particules primaires, le défaut apparaît au niveau d'une liaison entre particules primaires. La fragmentation intervient quand la force (ou la contrainte appliquée) est supérieure à l'intensité de la liaison entre les particules primaires. On peut de plus concevoir que la fragmentation est précédée d'un moment bref pendant lequel on assiste à une déformation plastique ou élastique de l'agglomérat. Ce type de restructuration peut être à l'origine d'une évolution de la morphologie de l'agglomérat, mais cette hypothèse ne sera pas prise en compte dans la suite de cette étude du fait du faible nombre d'études existant à l'heure actuelle et de la complexité du phénomène. On supposera ici que le défaut se manifeste par une fracture localisée au niveau d'une liaison entre les particules primaires à l'intérieur de l'agglomérat et que ce dernier se sépare en plusieurs fragments sous l'action d'une force. Rappelons cependant que des essais d'oxydation de poudres d' $\text{UO}_2$  en  $\text{U}_3\text{O}_8$  ont montré que les agglomérats se fragmentaient pour des températures comprises entre 300 et 350 °C [Moulard 1988]. Des fragmentations d'origine chimique sont donc susceptibles d'avoir lieu dans le four de conversion, mais ces phénomènes ne peuvent pas être pris en compte dans la modélisation du fait du manque d'informations expérimentales.

Les liaisons inter-particulaires structurant les agglomérats ne sont pas distribuées uniformément au sein des agglomérats. C'est pourquoi la distribution des fragments créés est *a priori* aléatoire. De nombreux auteurs se sont cependant limités à considérer le cas où pour chaque agglomérat fragmenté, un nombre donné de fragments apparaît.

Comme nous l'avons vu au Chapitre 2 - Partie II, les effets de la fragmentation peuvent être intégrés dans l'équation de bilan de population à l'aide de deux paramètres : la fonction de distribution de fragmentation  $P(v, v')$  et la fréquence de fragmentation  $\Gamma(v)$ . La fréquence de fragmentation,  $\Gamma(v)$  ( $\text{s}^{-1}$ ), définie dans le Chapitre 2 - Partie II peut s'écrire pour un agglomérat fractal :

$$\Gamma(v) = Av^b \quad (3.38)$$

$A$  représente la vitesse de fragmentation globale. Cette forme de fréquence de fragmentation est dite homogène. Cette relation se base sur l'observation expérimentale selon laquelle les particules plus grandes ont plus de probabilité de se fragmenter que les particules plus petites. Différents auteurs proposent de prendre  $b = 1/D_f$  à partir de résultats expérimentaux [Tontrup et al. 2000, Harris et Maricq 2002]. [Kusters 1991] propose une expression semi-empirique différente, dans le cas d'une fragmentation liée au cisaillement :

$$\Gamma_{cis.}(v) = \left(\frac{4}{15\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{\varepsilon_d}{\nu}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon_b(v)}{\varepsilon_d}\right) \quad (3.39)$$

$\varepsilon_b(v) = \frac{A}{d_a}$  : taux de dissipation de l'énergie critique de fragmentation ( $\text{m}^2 \text{s}^{-3}$ )

$\varepsilon_d(v)$  : taux de dissipation de l'énergie turbulente ( $\text{m}^2 \text{s}^{-3}$ )

Le paramètre  $A$  peut être ajusté afin d'obtenir plus ou moins de fragments et imposer une taille de particule à partir de laquelle on aura fragmentation. Les agglomérats avec une dimension fractale moindre se fragmentent davantage puisque, dans ce cas,  $\varepsilon_b(v)$  diminue pour des diamètres d'agglomérats plus importants.

La fonction  $P(v, v')$  est le second paramètre décrivant les effets de la fragmentation sur la distribution de particules. Elle décrit la distribution des fragments de volume  $v$  dus à la fragmentation d'une particule de volume  $v'$ . Cette fonction est homogène si la distribution des volumes de fragments ne dépend pas de la particule mère, mais seulement du rapport  $v/v'$ . Cette condition implique qu'il existe une fonction  $P_{\text{hom.}}$  telle que :

$$P(v, v') = \frac{P_{\text{hom.}}(v/v')}{v'} \quad (3.40)$$

Dans le cas où à la fois la fréquence de fragmentation et la fonction  $P$  sont homogènes, la distribution de particules atteint une forme dite conservative donnée après un temps de fragmentation suffisant. Trois contraintes sur  $P$  ont été mentionnées dans la Partie II - Chapitre 1 : équations 1.16, 1.17 et 1.18. [Kostoglou et Karabelas 2002] rappellent une contrainte physique supplémentaire :

$$\int_0^{v''} vP(v, v') dv \geq \int_{v'-v''}^{v'} (v' - v)P(v, v') dv \quad (3.41)$$

avec  $v'' > \frac{v'}{2}$ . Cette relation montre que la fragmentation n'entraîne pas de réarrangement massique des particules et que si une particule de volume  $v \geq \frac{v'}{2}$  est formée, le volume solide équivalent aux fragments de volume  $v' - v$  doit contribuer au volume total des fragments de volume inférieur à  $v' - v$ . Dans le cas d'une fragmentation binaire (deux fragments par particule mère), cette condition est équivalente à un noyau symétrique *i.e.*  $P(v, v') = P(v' - v, v')$ . Cette contrainte a été souvent oubliée, notamment par les auteurs qui ont cherché à ajuster des résultats expérimentaux avec des noyaux physiquement non réalistes.

Le noyau de fragmentation homogène est dit discret lorsque les fragments ne peuvent avoir que des tailles prédéfinies. En terme mathématique, le noyau d'agglomération peut alors être écrit comme une somme de fonctions de DIRAC *i.e.*

$$P_{\text{hom.}}(v/v') = \sum_{i=1}^N a_i \delta(v/v' - c_i) \quad (3.42)$$

La conservation de la masse impose que  $\sum_{i=1}^N a_i c_i = 1$  et que le nombre de fragments résultant de la fragmentation soit  $\gamma = \sum_{i=1}^N a_i$ . Le cas le plus simple est celui de la fragmentation uniforme pour lequel le noyau de fragmentation s'écrit dans le cas d'une fragmentation en  $\gamma$  fragments de volumes uniformes

$$P_{\text{hom.}}(v/v') = \delta(v/v' - 1/\gamma) \quad (3.43)$$

et dans le cas d'une fragmentation binaire :

$$P_{\text{hom.}}(v/v') = \delta(v/v' - \varepsilon_{\text{fra.}}) + \delta(v/v' - (1 - \varepsilon_{\text{fra.}})) \quad (3.44)$$

Dans ce cas, la fragmentation entraîne l'apparition de deux fragments de volumes normalisés  $\varepsilon_{\text{fra.}}$  et  $1 - \varepsilon_{\text{fra.}}$ . Ce noyau est également appelé noyau de fragmentation-érosion. En effet, pour  $\varepsilon_{\text{fra.}} \rightarrow 0$ , il décrit le mécanisme d'érosion (appelé également abrasion). Le noyau de fragmentation peut représenter outre une fragmentation très localisée (fragmentation uniforme) et une fragmentation très dispersée (fragmentation de type érosion) un état intermédiaire à l'aide d'un noyau de type loi de puissance [Kostoglou 2003].

### 3.3.2 Introduction dans le modèle morphologique

Des informations précises sur les cinétiques de fragmentation auraient nécessité une campagne d'essais spécifiques qui n'a pas été planifiée dans le cadre de cette étude. De plus, de tels essais, qui supposent de pouvoir mesurer la fragmentation en s'affranchissant des autres mécanismes d'évolution morphologique d'origine mécanique semblent à l'heure actuelle difficilement réalisables.

Dans la suite des calculs, nous nous donc sommes contentés d'essayer d'apprécier l'influence de la fragmentation sur la forme des distributions de particules. Pour cela, nous avons utilisé comme fréquence de fragmentation la relation 3.38 et comme noyau de fragmentation, un noyau uniforme tel que nous l'avons défini précédemment (eq.3.43).

## 3.4 Évolution de la morphologie par pré-frittage

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, le préfrittage thermique des poudres est susceptible de faire évoluer la surface spécifique des agglomérats. Afin de quantifier cette évolution (eq.2.38), il faut déterminer le temps caractéristique de frittage des poudres.

### 3.4.1 Rappels bibliographiques

Le temps caractéristique de frittage,  $\tau_f$ , dépend de la température, du mécanisme de frittage et du diamètre des particules primaires soit [Johannessen et al. 2000]

- pour une diffusion de matière par écoulement visqueux :

$$\tau_f = \frac{2\mu_p}{3\sigma_p} d_p \quad (3.45)$$

- pour une diffusion de matière par évaporation-condensation :

$$\tau_f = \frac{\sqrt{2\pi}\rho_p^2(RT)^{3/2}}{6\sigma_p PM_p^{3/2}} d_p^2 \quad (3.46)$$

- pour une diffusion de matière en volume :

$$\tau_f = \frac{\rho_p RT}{64D_{vol}\sigma_p M_p} d_p^3 \quad (3.47)$$

– pour une diffusion de matière aux joints de grains :

$$\tau_f = \frac{\rho_p RT}{192\omega_p D_{jdg} \sigma_p M_p} d_p^4 \quad (3.48)$$

– pour une diffusion de matière en surface :

$$\tau_f = \frac{\rho_p RT}{225\delta_p D_s \sigma_p M_p} d_p^4 \quad (3.49)$$

$\sigma_p$  : tension superficielle (J m<sup>-2</sup>)  
 $R$  : constante des gaz parfaits (J mol K<sup>-1</sup>)  
 $T$  : température (K)  
 $D$  : coefficient de diffusion (m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>)  
 $\delta_p$  : épaisseur de la couche en surface (m)  
 $M_p$  : masse molaire (kg mol<sup>-1</sup>)  
 $\omega_p$  : épaisseur du joint de grain (m)

Les mécanismes de diffusion de matière sont activés thermiquement et les coefficients de diffusion suivent une loi d'ARRHENIUS :

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (3.50)$$

$D_0$  : terme pré-exponentiel du coefficient de diffusion (m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>)  
 $E_a$  : énergie d'activation du coefficient de diffusion (J mol<sup>-1</sup>)

Les mécanismes de diffusion les plus souvent rencontrés pour des températures inférieures au point de fusion des particules sont les mécanismes de diffusion en surface, volume et joints de grains. Le temps de frittage peut donc s'écrire de manière générale d'après les équations précédentes [Johannessen et al. 2000] :

$$\tau_f = k_0 d_p^m \frac{T}{T_0} \exp\left(\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) = K_0 d_p^m T \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3.51)$$

$$K_0 = \frac{k_0}{T_0} \exp\left(-\frac{E_a}{RT_0}\right)$$

Le terme pré-exponentiel,  $k_0 d_p^m$  représente le temps caractéristique de frittage à la température  $T_0$ .

Du fait de son importance dans de nombreux phénomènes physico-chimiques, la diffusion à l'état solide dans le dioxyde d'uranium, qu'il s'agisse de la diffusion de l'oxygène, de l'uranium, ou des produits de fission, a été étudiée par de nombreux auteurs. Pour ce qui est du frittage, les phénomènes principaux sont l'autodiffusion, la diffusion aux joints de grains et en surface. À partir de valeurs expérimentales obtenues par différentes méthodes d'analyse, [Knörr et al. 1989] ont proposé les expressions des coefficients de diffusion pour les mécanismes de diffusion en volume et aux joints de grains (*cf.* Tab.3.1). Les données de la littérature concernant le dioxyde d'uranium et le dioxyde d'uranium surstœchiométrique, en revanche, à notre connaissance, aucune

étude n'a été menée pour les autres oxydes d'uranium présents dans le four de conversion, *i.e.*  $\text{UO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{UO}_3$  et  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Pour ces deux derniers, nous avons décidé d'extrapoler les valeurs disponibles pour  $\text{UO}_{2+x}$  pour obtenir des ordres de grandeurs. À partir d'une revue bibliographique et d'essais à l'aide de la méthode de l'incrément de température et de la méthode de la vitesse de chauffage constante, l'étude de [Dehaut et al. 2001] a confirmé le fait que la valeur de l'énergie d'activation du frittage diminue pour des rapports O/U compris entre 2,01 et 2,17. Puis, pour des valeurs de O/U supérieures à 2,17, on assiste à une forte augmentation de l'énergie d'activation liée, d'après [Dehaut et al. 2001], à la diffusion des ions uranium aux joints de grains de la phase  $\text{U}_4\text{O}_9$ . Pour des rapports O/U compris entre 2,2 et 2,25, [Dehaut et al. 2001] proposent d'utiliser  $E_{a,jdg} = 470 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Les énergies d'activation des mécanismes de diffusion sont généralement telles que :

$$E_{a,v} > E_{a,jdg} > E_{a,s} \quad (3.52)$$

Aucune valeur précise du coefficient de diffusion de surface n'est disponible dans la littérature pour  $\text{UO}_2$  surstoechiométrique. Pour  $\text{UO}_2$ , [Matzke 1983] préconise  $E_{a,s} = 450 \text{ kJ mol}^{-1}$  et  $D_{0,s} = 50 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . [Maiya 1971] donne quant à lui  $E_{a,s} = 452 \text{ kJ mol}^{-1}$ . D'après [Chevrel 1990], ces valeurs sont plus élevées que celles pouvant être déduites d'essais de frittage et elles varient de manière importante avec les conditions de surface. D'autre part, la diffusion en surface se fait en interaction avec la phase vapeur. Pour  $\text{UO}_{2+x}$ , l'espèce en équilibre est  $\text{UO}_{3(g)}$  dont la concentration est plus importante au dessus d' $\text{UO}_{2+x}$  que d' $\text{UO}_2$ . [Chevrel 1990] propose une limite supérieure pour l'énergie d'activation en surface de l'ordre de  $210 \text{ kJ mol}^{-1}$ . La pression partielle d' $\text{UO}_3$  en équilibre augmente lorsque  $x$  augmente. Par suite, le coefficient de diffusion en surface augmente lorsque  $x$  augmente.

À partir de ces données bibliographiques et des relations donnant  $\tau_f$ , il est possible de calculer l'ordre de grandeur des temps caractéristiques de frittage. Compte-tenu des faibles températures, il est probable que la diffusion aux joints de grains ou en surface contrôle le frittage. Le tableau 3.2 récapitule les résultats en termes des paramètres  $K_0$  et  $E_a$  de l'équation 3.51.

surstoechiométrie	diffusion en volume		diffusion aux joints de grains	
	$D_{0,v}, \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$E_{a,v}, \text{ kJ mol}^{-1}$	$D_{0,jdg}, \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$E_{a,jdg}, \text{ kJ mol}^{-1}$
0	$1,9 \cdot 10^{-5}$	544	0,01	377
0,001	$1,1 \cdot 10^{-7}$	418	$2,5 \cdot 10^{-3}$	272
[0,01; 0,16]	$1,33 \cdot 10^{-4}x^2$	368	$7,5 \cdot 10^{-2}x$	238

TAB. 3.1 – Valeurs moyennes des coefficients de diffusion d'après [Knörr et al. 1989]

### 3.4.2 Détermination expérimentale du temps de frittage

Pour étudier le phénomène de préfrittage séparément des autres mécanismes d'évolution morphologiques pouvant avoir lieu dans le four de conversion, comme expliqué en Introduction, nous avons réalisé des expérimentations en four statique à COGEMA Pierrelatte et au CEA Cada-



rache. Chaque essai consiste à maintenir à haute température, sous gaz inerte, une quantité donnée de poudre pendant une durée fonction du temps de séjour moyen observé dans les fours de conversion pour un régime nominal. Les paramètres caractéristiques du préfrittage thermique des poudres sont ensuite déterminés à partir des résultats de mesure des surfaces spécifiques avant et après l'essai.

mécanismes de diffusion		UO <sub>2,0</sub>	UO <sub>2,001</sub>	UO <sub>3</sub> ( $x = 1$ )	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ( $x = 0,66$ )
joints de grains	$K_{0,jdg}$ , s K <sup>-1</sup> m <sup>-4</sup>	$\sim 4 \cdot 10^{14}$	$\sim 1 \cdot 10^{15}$	$\sim 3 \cdot 10^{13}$	$\sim 2 \cdot 10^{13}$
	$E_{a,jdg}$ , kJ mol <sup>-1</sup>	377	272	$\sim 470$	$\sim 470$
surface	$K_{0,s}$	$\sim 1 \cdot 10^{10}$			
	$E_{a,s}$	$\sim 210$	$> 210$	$> 210$	$> 210$

TAB. 3.2 – Valeurs des paramètres  $K_0$  et  $E_a$  pour les mécanismes de diffusion aux joints de grains et en surface à partir des données bibliographiques (avec  $D_{0,jdg} = 7,5 \cdot 10^{-2} x \text{ m s}^{-1}$  et  $\delta_p = 0,5 \text{ nm}$ ,  $\omega_p = 3 \left(\frac{6v_m}{\pi}\right)^{1/3} = 1,3 \text{ nm}$  avec  $v_m = 4 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$ )

L'évolution morphologique des poudres d'UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> a été évaluée dans un four tubulaire en monel du laboratoire de Comurhex Pierrelatte balayé par un débit d'azote maintenu constant à 24 l h<sup>-1</sup>. Deux températures (400 et 600°C, essais P1 et P2), représentatives des conditions de pyrohydrolyse réductrice ont été retenues.

Les essais sur les poudres d'U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, d'UO<sub>3</sub> et d'UO<sub>2</sub> ont été réalisés au Laboratoire UO<sub>2</sub> dans un four tubulaire en Inconel et sous un débit total d'azote de 40 l h<sup>-1</sup>. Deux essais sur U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ont été réalisés en parallèle dans les mêmes conditions opératoires pour vérifier la cohérence des résultats sur les deux types de four (CB3 et CB3-P, C : Cadarache et P : Pierrelatte).

Bien que les essais soient conduits sous atmosphère inerte, les poudres d'UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> et d'UO<sub>3</sub> sont susceptibles d'évoluer chimiquement (vers U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> par décomposition thermique). L'observation visuelle des échantillons après essai et les analyses O/U effectuées ont cependant montré qu'il n'y avait pas eu d'évolution chimique lors de ces essais.

Les conditions d'étude et les résultats des mesures de surfaces spécifiques sont présentées dans le tableau 3.3. L'aire spécifique des poudres (UO<sub>3</sub> et U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) varie significativement au cours de chaque essai, traduisant un début de frittage effectif. Le préfrittage semble moindre pour UO<sub>2</sub> et faible pour UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>. À partir de la méthode explicitée en Annexe C, nous avons pu calculer l'énergie d'activation et le terme pré-exponentiel des temps de frittage expérimentaux. Cette méthode originale suppose une distribution d'agglomérats monodispersée de volume connu. Les mesures de distributions granulométriques en granulométrie laser voie humide sur UO<sub>2</sub> et U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> indiquent que les agglomérats présents ont une taille de 1 à 2  $\mu\text{m}$ .

Le tableau 3.4 présente les résultats obtenus à l'aide de notre méthode de détermination des énergies d'activation et des termes préexponentiels. La comparaison des tableaux 3.2 et 3.4 montre que les résultats sont comparables en terme d'ordre de grandeur et donc cohérents pour

les poudres d' $U_3O_8$  et d' $UO_2$ . Plus exactement, les ordres de grandeurs correspondent pour la poudre d' $U_3O_8$  à un frittage contrôlé par la diffusion en surface et pour la poudre d' $UO_2$  à un frittage contrôlé par la diffusion aux joints de grains. Les résultats pour  $UO_3$  ne correspondent pas aux valeurs obtenus par extrapolation d' $UO_2$  surstoéchiométrique. Il est donc difficile de se prononcer sur ces paramètres mais il est probable que l'extrapolation ne soit pas valide pour  $UO_3$ . Plus de prudence s'impose pour les résultats de la poudre d' $UO_2F_2$  pour laquelle nous n'avons pas d'informations bibliographiques et dont les particules primaires sont en forme de roses des sables, ce qui rend les résultats de surfaces spécifiques difficiles à interpréter en terme de taille de particule.

Essai	poudre initiale	température, °C	durée du palier, min	S <sub>B.E.T</sub> initiale, m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	S <sub>B.E.T</sub> finale, m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
P1	UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	600	15	16,7	15
P2		400			16,3
CB1	UO <sub>3</sub> /UO <sub>2,9</sub>	500	15	9,6	7,7
CC1		700			5,8
CB3	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	700	15	3,9	2,9
CB3-P					
CB3'			7,5		2,3
CC3		800	15		3,1
CC3'			7,5		2,1
CB5	UO <sub>2</sub>	700	15	3,1	2,7
CC5		800			2,2

TAB. 3.3 – Conditions expérimentales et mesures des surfaces spécifiques lors des essais en four statique à COGEMA/COMURHEX (P1, P2, CB3-P) et au Laboratoire UO<sub>2</sub> (CB1, CC1, CB3-3', CC3-3', CB5 et CC5)

Poudre	Essais	E <sub>a</sub> , kJ mol <sup>-1</sup>		K <sub>0</sub> , s m <sup>-4</sup> K <sup>-1</sup>	
		FRIEDLANDER	JOHANNESSEN	FRIEDLANDER	JOHANNESSEN
UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	P1 et P2	58	58	3,4 10 <sup>25</sup>	1,5 10 <sup>25</sup>
UO <sub>3</sub> /UO <sub>2,9</sub>	CB1 et CC1	48	47	2,5 10 <sup>26</sup>	1,5 10 <sup>26</sup>
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	CB3 et CC3'	296	288	1,3 10 <sup>10</sup>	1,5 10 <sup>10</sup>
UO <sub>2</sub>	CB5 et CC5	221	213	3,5 10 <sup>14</sup>	5,4 10 <sup>14</sup>

TAB. 3.4 – Valeurs des paramètres caractéristiques du préfrittage obtenus à l'aide des résultats des essais en four statique et des modèles de [Friedlander 1977] et [Johannessen et al. 2000]

## 3.5 Évolution de la morphologie par réaction chimique

### 3.5.1 Incorporation dans le modèle morphologique

Les paramètres du modèle morphologique à déterminer sont  $K_i$ , la vitesse de croissance d'une classe et  $J$ , la vitesse de germination de nouvelles particules. Ces deux paramètres sont proportionnels à la vitesse des réactions chimiques et, plus précisément, aux variations volumiques qu'elles engendrent. En l'absence de données cinétiques précises, nous calculons les évolutions de volume à partir des profils de conversion proposés par [Debacq 2001]. Sur  $Sdz$ , les réactions chimiques hétérogènes entraînent une variation de la masse totale :

$$\Upsilon_m = \frac{1}{S} \frac{dF}{dz} \quad (3.53)$$

$\Upsilon_m$  : terme de source de masse totale (kg [m de four]<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>)

Ainsi, la masse d' $\text{UO}_{8/3}$  produite par la réaction  $\text{UO}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{UO}_{8/3}$  correspond à la disparition d' $\text{UO}_2\text{F}_2$  :

$$\Upsilon_{m, \text{UO}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{UO}_{8/3}}(z) = -\frac{M_{\text{UO}_{8/3}}}{SM_{\text{UO}_2\text{F}_2}} \frac{dF_{\text{UO}_2\text{F}_2}}{dz} \quad (3.54)$$

$\Upsilon_{m, \text{UO}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{UO}_{8/3}}$  : source massique du composé  $\text{UO}_{8/3}$  (kg [m de four]<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>)

et la variation de volume correspondant est

$$\Upsilon_{v, \text{UO}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{UO}_{8/3}}(z) = -\frac{M_{\text{UO}_{8/3}}}{S\rho_{p, \text{U}_3\text{O}_8}M_{\text{UO}_2\text{F}_2}} \frac{dF_{\text{UO}_2\text{F}_2}}{dz} \quad (3.55)$$

$\Upsilon_{v, \text{UO}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{UO}_{8/3}}(z)$  : source volumique du composé  $\text{UO}_{8/3}$  ([m de poudre]<sup>3</sup> [m de four]<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>)

Suivant l'hypothèse d'exnucléation, ce volume de poudre transformée va apparaître en tant que nouvelles particules (germes d' $\text{UO}_{8/3}$  de volume  $v_m$ ) de la phase  $\text{UO}_x$  dans la classe qui contient le volume  $v_m$ , d'où

$$\left. \frac{1}{S} \frac{d\dot{V}_i^{\text{UO}_x}}{dz} \right|_{\text{ger.}} = \Upsilon_{v, \text{UO}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{UO}_{8/3}}(z) \delta_{i,m} = v_m J(z) \delta_{i,m} \quad (3.56)$$

Seule cette réaction  $\text{UO}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{UO}_{8/3}$  fait évoluer, par germination et exnucléation, le nombre de particules. En revanche, toutes les réactions font évoluer, par croissance, le volume de chaque classe des différentes phases. Ainsi, la disparition de volume associée à la transformation d' $\text{UO}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{UO}_{8/3}$  correspond à une consommation progressive des particules primaires d' $\text{UO}_2\text{F}_2$ , la variation volumique correspondante s'écrit :

$$\Upsilon_{v, \text{UO}_2\text{F}_2}(z) = \frac{1}{\rho_{p, \text{UO}_2\text{F}_2}} \frac{dF_{\text{UO}_2\text{F}_2}}{dz} \quad (3.57)$$

$\Upsilon_{v, \text{UO}_2\text{F}_2}(z)$  : source volumique de la phase  $\text{UO}_2\text{F}_2$  ([m de poudre]<sup>3</sup> [m de four]<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>)

On considère que cette disparition de volume se répartit proportionnellement au volume de chaque classe, soit :

$$\frac{1}{S} \left. \frac{d\dot{V}_i^{\text{UO}_2\text{F}_2}}{dz} \right|_{\text{cro.}} = \frac{\dot{V}_i^{\text{UO}_2\text{F}_2}}{\dot{V}^{\text{UO}_2\text{F}_2}} \cdot \Upsilon_{v,\text{UO}_2\text{F}_2}(z) = K_i^{\text{UO}_2\text{F}_2}(z) \quad (3.58)$$

De manière similaire, la réaction  $\text{UO}_{8/3} \rightarrow \text{UO}_2$  entraîne une variation volumique correspondant à la disparition de  $\text{UO}_{8/3}$  et une variation volumique correspondant à l'apparition d' $\text{UO}_2$ , soit :

$$\Upsilon_{v,\text{UO}_x}(z) = -\frac{M_{\text{UO}_{8/3}}}{S\rho_{p,\text{U}_3\text{O}_8}M_{\text{UO}_2}} \frac{dF_{\text{UO}_2}}{dz} + \frac{1}{S\rho_{p,\text{UO}_2}} \frac{dF_{\text{UO}_2}}{dz} \quad (3.59)$$

En répartissant cette variation volumique proportionnellement entre chacune des classes, on obtient l'équation différentielle suivante :

$$\frac{1}{S} \left. \frac{d\dot{V}_i^{\text{UO}_x}}{dz} \right|_{\text{cro.}} = \frac{\dot{V}_i^{\text{UO}_x}}{\dot{V}^{\text{UO}_x}} \cdot \Upsilon_{v,\text{UO}_x} = K_i^{\text{UO}_x}(z) \quad (3.60)$$

Une expression analogue est utilisée pour calculer  $\frac{dN_i^{\text{UO}_2\text{F}_2}}{dz}$ . Cette forme de modélisation permet en outre une future intégration d'un modèle chimique évolué dans lequel les débits massiques ne seraient plus supposés mais calculés à chaque pas d'intégration à l'aide des lois de vitesse de chacune des transformations chimiques.

### 3.5.2 Essais en four statique avec réaction [Ablitzer 2003]

En parallèle aux essais en four statique réalisés dans le cadre de l'étude du préfrittage thermique, des essais avec réaction, également en four statique, ont été effectués. Pour ces essais, une ou des réactions ainsi que les phénomènes de préfrittage peuvent alors se produire simultanément. Le préfrittage avec réaction se traduit par une modification de la surface spécifique des poudres par l'action conjuguée du préfrittage thermique et de la transformation chimique.

**Étude de la transformation  $\text{U}_3\text{O}_8 \rightarrow \text{UO}_2$**  Les essais réalisés en vue d'étudier le préfrittage réactif lors de la transformation  $\text{U}_3\text{O}_8 \rightarrow \text{UO}_2$  sont présentés dans le tableau 3.5.

En l'absence de préfrittage thermique, la seule transformation des particules d' $\text{U}_3\text{O}_8$  en  $\text{UO}_2$  suffit à produire une variation théorique de la surface spécifique de  $3,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  à  $3,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (en supposant qu'une particule primaire sphérique se transforme en une particule primaire sphérique et en utilisant les densités théoriques des composés). Or, les valeurs des surfaces spécifiques finales des essais CB4C et CC4C sont supérieures à cette limite théorique de  $3,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  ce qui semble indiquer qu'il n'y a pas de préfrittage thermique. D'après les résultats des essais sans réaction présentés au § 3.4.2,  $\text{U}_3\text{O}_8$  est nettement plus sensible au préfrittage thermique qu' $\text{UO}_2$ . En supposant que la transformation chimique est très rapide, les particules primaires d' $\text{U}_3\text{O}_8$  rapidement transformées ne pourront être préfrittées thermiquement. D'autre part, les

faibles variations de surfaces obtenues pour des températures différentes semblent indiquer que la transformation chimique elle-même ne provoque pas de préfrittage entre les particules. L'essai CB4P a été réalisé avec une pression partielle d'eau nettement supérieure à celles des essais CB4C et CC4C, ce qui est susceptible de ralentir les cinétiques de réaction puisque H<sub>2</sub>O est aussi un produit de la réaction. Ce ralentissement de la transformation chimique semble laisser le temps aux particules primaires d'U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> de préfrirthermiquement avant d'être transformées en UO<sub>2</sub> puisque la surface spécifique finale est inférieure à la valeur de 3,3 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> évoquée ci-dessus.

Essai	température, °C	composition de l'atmosphère gazeuse			durée du palier, min	S <sub>B.E.T</sub> initiale m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	S <sub>B.E.T</sub> finale m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
		N <sub>2</sub> , %	H <sub>2</sub> , %	H <sub>2</sub> O, %			
CB4P	700	56	24	20	15	3,9	2,3
CB4C		70	30	qq			3,7
CC4C	600	70	30	qq		3,7	

TAB. 3.5 – Conditions et résultats des essais CB4C-P et CC4C : four statique LCU, réaction U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> → UO<sub>2</sub>

**Étude de la transformation UO<sub>3</sub> → UO<sub>2</sub>** L'essai réalisé en vue d'étudier le préfrittage réactif lors de la transformation UO<sub>3</sub> → UO<sub>2</sub> (avec passage par U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) est présenté dans le tableau 3.6.

En l'absence de préfrittage thermique, la seule transformation des particules d'UO<sub>3</sub> en UO<sub>2</sub> produit une variation théorique de 9,6 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> à 7,9 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (en supposant toujours qu'une particule primaire sphérique se transforme en une particule primaire sphérique). Or, la surface spécifique obtenue est de 3,7 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, ce qui indique qu'un autre phénomène contribue à réduire la surface spécifique. Compte-tenu des essais sans réaction, on peut supposer qu'il s'agit essentiellement du préfrittage thermique d'UO<sub>3</sub> et d'U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>.

Essai	température, °C	composition de l'atmosphère gazeuse			durée du palier, min	S <sub>B.E.T</sub> initiale m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	S <sub>B.E.T</sub> finale m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
		N <sub>2</sub> , %	H <sub>2</sub> , %	H <sub>2</sub> O, %			
CB2C	700	70	30	qq	15	9,6	3,7

TAB. 3.6 – Conditions et résultats de l'essai CB2C : four statique LCU, réaction UO<sub>3</sub> → UO<sub>2</sub>

**Étude de la transformation UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> → U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>** Les essais réalisés pour l'étude de la transformation UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> → U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (avec passage par UO<sub>3</sub>) sont présentés dans le tableau 3.7.

Du fait de la structure des particules d'UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> et de l'hypothèse d'exnucléation utilisée, une estimation de la surface spécifique finale liée à la transformation chimique n'est pas possible.

Les essais P3bis et P6 ont été réalisés sans hydrogène donc  $U_3O_8$  est nécessairement formé par décomposition thermique. Ces deux essais se distinguent par la pression partielle de vapeur d'eau qui est deux fois plus élevée dans le cas de P3bis que dans le cas de P6. La surface spécifique la plus faible est obtenue pour la pression partielle d'eau la plus faible. Les études cinétiques rappelées au § 1.6.1 ont montré que les cinétiques des transformations sont accélérées par une augmentation de la pression partielle de vapeur d'eau.  $UO_3$  reste vraisemblablement présent plus longtemps lors de l'essai P6 et subit donc plus longtemps un préfrittage thermique auquel il est particulièrement sensible.

P5 a été réalisé en présence d'hydrogène donc  $U_3O_8$  est préférentiellement formé par réaction chimique. P3bis et P5 se distinguent uniquement par la présence de 1% d'hydrogène pour P5 pour lequel la diminution de surface spécifique est plus faible. En suivant le même raisonnement que précédemment, on peut supposer que cette différence est liée à une durée d'existence plus faible d' $UO_3$  pour l'essai P5 et que la cinétique de la réaction chimique est plus rapide que la cinétique de la décomposition thermique.

Essai	température, °C	composition de l'atmosphère gazeuse			durée du palier, min	S <sub>B.E.T</sub> initiale m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	S <sub>B.E.T</sub> finale m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
		N <sub>2</sub> , %	H <sub>2</sub> , %	H <sub>2</sub> O, %			
P3bis	600	41	0	59	15	16,7	5,4
P5		41	1	58			6,4
P6		73	0	27			3,9

TAB. 3.7 – Conditions et résultats des essais P3bis, P5 et P6 : four statique Pierrelatte, réaction  $UO_2F_2 \rightarrow U_3O_8$

### 3.6 Conclusion

Ce chapitre nous a permis de mieux cerner et d'évaluer l'influence des différents mécanismes d'évolution morphologique proposés dans la Partie II - Chapitre 1.

L'étude de l'agglomération des particules nous a montré que dans le cas de la phase dispersée, l'agglomération brownienne pouvait avoir une influence sur la taille des particules et que cette agglomération se situait dans le régime continu et pour les particules les plus petites dans le régime de transition. De plus, cette agglomération est, de par la forme du noyau d'agglomération, principalement fonction des données physico-chimiques de la phase gazeuse. L'étude de l'agglomération par sédimentation différentielle montre, quant à elle, que cette forme d'agglomération peut faire évoluer très rapidement la distribution de particules. Un certain nombre d'interrogations subsiste néanmoins, notamment sur l'efficacité de capture, qui est un paramètre difficile à évaluer, et sur l'influence de la nature fractale des particules, bien que nous ayons proposé une forme de noyau d'agglomération adaptée à des particules fractales imperméables. Enfin, l'agglomération turbulente a pu être écartée des mécanismes influents grâce à la détermination locale

---

et globale du critère de collision représenté par l'échelle de KOLMOGOROV. En ce qui concerne la phase dense, nous avons proposé une forme de noyau d'agglomération par cisaillement induite par le gradient de vitesse localisé dans la couche active du talus de poudre présent dans le fond du four. Il faut néanmoins garder à l'esprit que la relation proposée repose sur un certain nombre d'hypothèses de mécanique granulaire et qu'aucune expérimentation n'a été réalisée en vue de la confirmer.

Ce chapitre fait également le point des informations disponibles dans la littérature sur la fragmentation des particules. Cet éclairage bibliographique montre que la modélisation de la fragmentation nécessite la détermination de paramètres à l'aide d'expérimentations. N'ayant pas d'informations de ce type en notre possession, nous nous limiterons à vérifier l'influence que peut avoir la fragmentation sur la forme de la distribution de particules.

L'étude du préfrittage thermique a consisté à utiliser à la fois des éléments bibliographiques et les résultats d'essais en four statique. Nous sommes ainsi en mesure de proposer une loi de frittage pour les composés  $\text{UO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{UO}_3$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$  et  $\text{UO}_2$ . De manière qualitative,  $\text{UO}_2\text{F}_2$  présente une aptitude au préfrittage faible par rapport à  $\text{UO}_3$  et  $\text{U}_3\text{O}_8$ , ce qui permettra de négliger le préfrittage de ce composé.

Enfin, l'incorporation de l'évolution morphologique par réaction chimique ainsi que les résultats des essais avec réaction en four statique ont été présentés. La modélisation repose sur les hypothèses d'exnucléation du composé  $\text{UO}_3$  lors de la transformation  $\text{UO}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{UO}_3$  et sur l'hypothèse qu'une particule d' $\text{UO}_3$  donne une particule d' $\text{U}_3\text{O}_8$  puis une particule d' $\text{UO}_2$  pour la transformation  $\text{UO}_3 \rightarrow \text{UO}_2$ . Les essais en four statique montrent qu'il est important de pouvoir délimiter les domaines d'existence des différents composés dans le four tournant afin d'appréhender l'importance du préfrittage thermique des composés intermédiaires.





# 4

## Confrontation à l'expérience et discussion

### Sommaire

---

<b>4.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>179</b>
<b>4.2</b>	<b>Confrontation à l'expérience - Cas des essais sans réaction</b>	<b>180</b>
4.2.1	Résultats expérimentaux	180
4.2.2	Résultats numériques	183
<b>4.3</b>	<b>Discussion - Cas des essais avec réaction</b>	<b>193</b>
4.3.1	Influence de la taille du germe d' $U_3O_8$ exnucléé	193
4.3.2	Résultats pour un fonctionnement nominal	198
<b>4.4</b>	<b>Conclusion</b>	<b>201</b>

---

### 4.1 Introduction

Le modèle morphologique présenté dans les chapitres précédents a été testé dans différentes configurations afin d'apprécier son comportement numérique. Nous avons, tout d'abord, cherché à simuler à l'aide de notre modèle mathématique les expérimentations sans réaction chimique réalisées dans le four LCU et nous avons testé l'effet des différents mécanismes d'évolution morphologique d'origine mécanique et thermique sur les caractéristiques morphologiques des poudres. Puis, dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés aux résultats du modèle pour un fonctionnement nominal du four, c'est-à-dire en prenant également en compte l'évolution morphologique par réaction chimique (croissance et exnucléation).

## 4.2 Confrontation à l'expérience - Cas des essais sans réaction

### 4.2.1 Résultats expérimentaux

L'évolution morphologique des poudres d' $\text{UO}_3$ , d' $\text{U}_3\text{O}_8$  et d' $\text{UO}_2$  en four tournant a été évaluée dans le four LCU. Pour chaque type de poudre, le couplage des effets mécaniques et thermiques a été étudié pour deux profils de températures différents, sans transformation chimique. Pour une composition donnée, les poudres initiales sont issues d'un même lot préalablement caractérisé par mesure de surface spécifique et si possible par granulométrie laser en voie humide.

Les conditions de températures choisies pour l'étude sont voisines des conditions rencontrées par la poudre au cours de la pyrohydrolyse réductrice dans le four tournant (environ 500 à 700°C pour  $\text{UO}_3$  et environ 600 à 700°C pour  $\text{U}_3\text{O}_8$  et  $\text{UO}_2$ ). Le contre courant est le plus proche possible des conditions de pyrohydrolyse réductrice, en veillant toutefois à ne pas permettre la transformation chimique du composé étudié. Pour les essais sur  $\text{U}_3\text{O}_8$  et  $\text{UO}_3$ , le contre-courant gazeux ne contient pas d'hydrogène. Pour  $\text{UO}_3$ , la vapeur d'eau a été également supprimée pour réduire les risques de prise en masse du produit.

Les conditions d'étude et les résultats des mesures spécifiques sont présentées dans les tableaux 4.1, 4.2 et 4.3 ci-dessous. Le temps de séjour de la poudre dans le four de conversion obtenu par la relation 4.4 de la Partie I est de 37 min pour une vitesse de rotation  $n = 2 \text{ tr min}^{-1}$ .

Essai	T entrée, °C	Températures des zones de chauffe, °C						T sortie, °C	S <sub>B.E.T</sub> initiale, m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	S <sub>B.E.T</sub> finale, m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
FR47	300	520	505	525	540	560	550	200	9,6	9,0
FR48	300	710	730	750	750	760	740	200		6,1

TAB. 4.1 – Essais  $\text{UO}_3$  sans réaction  $Q_{N_2} = 1,1 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$

Essai	T entrée, °C	Températures des zones de chauffe, °C						T sortie, °C	S <sub>B.E.T</sub> initiale, m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	S <sub>B.E.T</sub> finale, m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
FR30	300	610	630	650	650	660	640	200	3,9	3,4
FR29	300	710	730	750	750	760	740	200		3,1

TAB. 4.2 – Essais  $\text{U}_3\text{O}_8$  sans réaction  $Q_{\text{H}_2\text{O}} = 3,6 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$ ,  $Q_{N_2} = 1,1 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$

Essai	T entrée, °C	Températures des zones de chauffe, °C						T sortie, °C	S <sub>B.E.T</sub> initiale, m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	S <sub>B.E.T</sub> finale, m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
FR14	300	610	630	650	650	660	640	200	2,7	2,8
FR15	300	710	730	750	750	760	740	200		2,7

TAB. 4.3 – Essais  $UO_2$  sans réaction  $Q_{H_2O} = 3,6 Nm^3 h^{-1}$ ,  $Q_{N_2} = 1,1 Nm^3 h^{-1}$ ,  $Q_{H_2} = 2,5 Nm^3 h^{-1}$ 

Les résultats des mesures de surfaces spécifiques confirment qualitativement les résultats obtenus pour les essais en four statique (*cf.* Chapitre précédent). L'évolution morphologique par préfrittage thermique, dans le cas sans réaction se traduit par une diminution de la surface spécifique pour  $UO_3$  et  $U_3O_8$ . Cette diminution est plus faible que dans le four statique à la même température, mais les temps de séjour et la répartition de la poudre et son transport dans les fours sont différents. La poudre d' $UO_2$  ne semble, quant à elle, pas subir d'évolution morphologique par préfrittage pour les profils de températures testés compte tenu des temps de séjour dans le four tournant. Une évolution de la morphologie par des mécanismes liés à la mécanique du procédé peut également exister pour ces essais et modifier le comportement des poudres au préfrittage. Nous avons cherché à quantifier l'évolution morphologique en utilisant la granulométrie laser voie humide sur les poudres avant et après traitement dans le four. Cette technique expérimentale permet de déterminer la distribution granulométrique d'une poudre mise en suspension dans un mélange d'eau et de dispersant.

Les distributions granulométriques obtenues pour les essais précédents sont présentées sur les figures 4.1 pour  $U_3O_8$  et 4.2 pour  $UO_2$ . Les lots d' $UO_3$  n'ont pas été caractérisés en granulométrie laser en raison de leur solubilité dans le milieu dispersant.

Le granulomètre laser voie humide BECKMAN COULTER LS 130 n'indique pas directement les distributions de tailles de particules mais leur fraction volumique dans différentes classes de taille. À partir de ce spectre de fractions volumiques de particules, nous avons déterminé la densité<sup>6</sup> en volume et en nombre des particules [Madec 2000]. Rappelons que, dès que la taille des particules et la longueur d'onde du faisceau incident deviennent comparables, aux alentours du micromètre, les phénomènes de réflexion et de réfraction ne sont plus négligeables, ce qui impose de recourir à la théorie complète de MIE pour traiter les signaux mesurés. La connaissance des indices de réfraction des particules et du milieu de dispersion est alors indispensable.

Les courbes présentées ci-dessous ont été obtenues à partir de la théorie de MIE en supposant, par manque de données bibliographiques pour  $U_3O_8$ , que les indices de réfraction d' $U_3O_8$  et d' $UO_2$  sont identiques. Nous constatons tout d'abord que le passage d'une densité en volume à une densité en nombre entraîne un changement de la forme des courbes : les densités ainsi obtenues sont de forme exponentielle décroissante. Cet état de fait s'explique par le nombre important de petites particules présentes jusqu'à la limite de détection de l'appareil (soit  $\sim 0,1 \mu m$ ). On

<sup>6</sup>on parlera de densité lorsque la fonction cumulée est normée à 1

peut donc penser que la mise en suspension liquide de la poudre provoque une fragmentation des particules et crée de nombreuses fines.

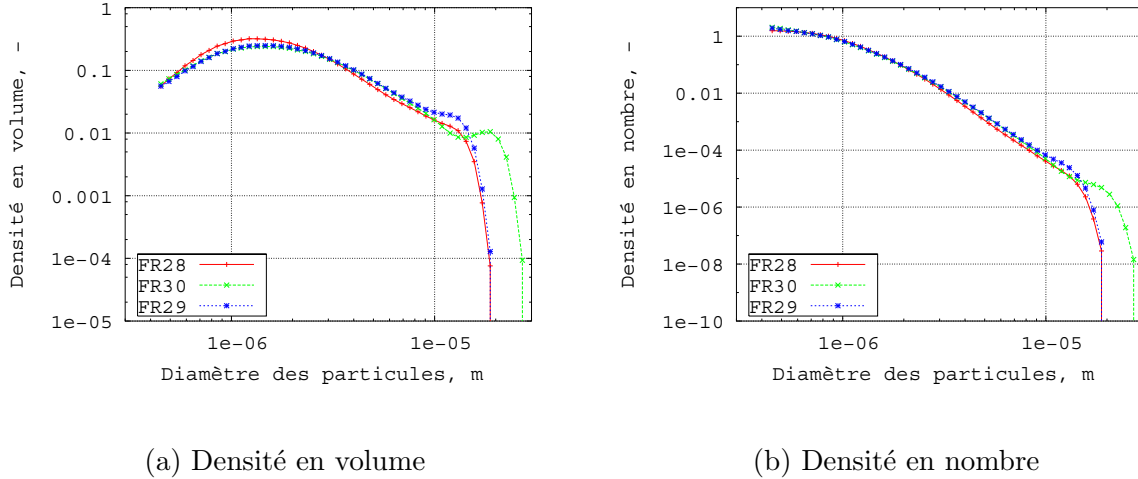


FIG. 4.1 – Évolution des distributions granulométriques (sans ultra-sons) de la poudre d' $U_3O_8$  entre l'entrée (essai FR28) et la sortie du four (essais FR29 et 30)

Les figures 4.1 et 4.2 ne montrent pas de diminution conséquente des particules de faibles tailles (sauf pour l'essai FR15). En revanche, on remarque l'apparition de particules de diamètres proches de  $10 \mu m$ . Si on suppose que le granulomètre donne des résultats exploitables pour les tailles de particules de l'ordre de la dizaine de microns, alors, on peut penser que cette apparition et cet élargissement de la distribution sont vraisemblablement liés aux phénomènes d'agglomération que nous avons décrits dans la Partie II - Chapitre 1. On observe l'apparition d'un mode de grosses particules pour l'essai FR29 et pour la poudre d' $U_3O_8$  et ce mode semble être décalé vers des tailles plus grandes pour FR30. Pour  $UO_2$ , on n'assiste pas à l'apparition d'un nouveau mode, mais uniquement à un élargissement de la distribution des particules. Les distributions obtenues après passage dans le four tournant ne sont pas influencées par la température de la même manière selon que la poudre est de l' $UO_2$  ou de l' $U_3O_8$ . Ainsi, pour  $UO_2$ , en augmentant la température ( $T_{FR14} < T_{FR15}$ ) la taille des particules les plus importantes augmente également. Les essais sur  $U_3O_8$  présentent une tendance inverse ( $T_{FR30} < T_{FR29}$ ). Il est difficile de se prononcer sur les mécanismes d'évolution morphologique responsables de cette différence sur les distributions finales. Si l'on se réfère aux mécanismes évoqués Chapitre 3, seuls l'agglomération brownienne et le pré-frittage sont directement fonction de la température et les différences constatées entre les poudres pourraient être liées à une compétition entre les phénomènes de pré-frittage et d'agglomération.

Quoi qu'il en soit, nous n'avons pas pu utiliser ces distributions expérimentales ni comme données d'entrée de notre modèle morphologique, ni pour confronter les distributions en sortie de four expérimentales et issues de la simulation. En effet, il est difficile de conclure sur la repré-

sentativité de ces distributions par rapport aux entités que nous avons définies en Introduction. Il est également difficile de connaître et de maîtriser l'évolution morphologique de la poudre liée à la mesure par granulométrie elle-même. De plus, l'efficacité du milieu dispersant n'est pas optimale puisqu'on assiste à une agglomération des particules lorsqu'on passe certains échantillons aux ultra-sons. Par ailleurs, la forme de la distribution du côté des fines est sujette à caution. Les distributions obtenues par réaction gaz  $\rightarrow$  solide (cas de l'hydrolyse d' $\text{UF}_6$ ) sont généralement log-normales ou quasi log-normales [Kodas et Hampden-Smith 1999]. C'est pourquoi, nous utiliserons des distributions initiales log-normales en agglomérats comme données d'entrée de notre modèle morphologique.

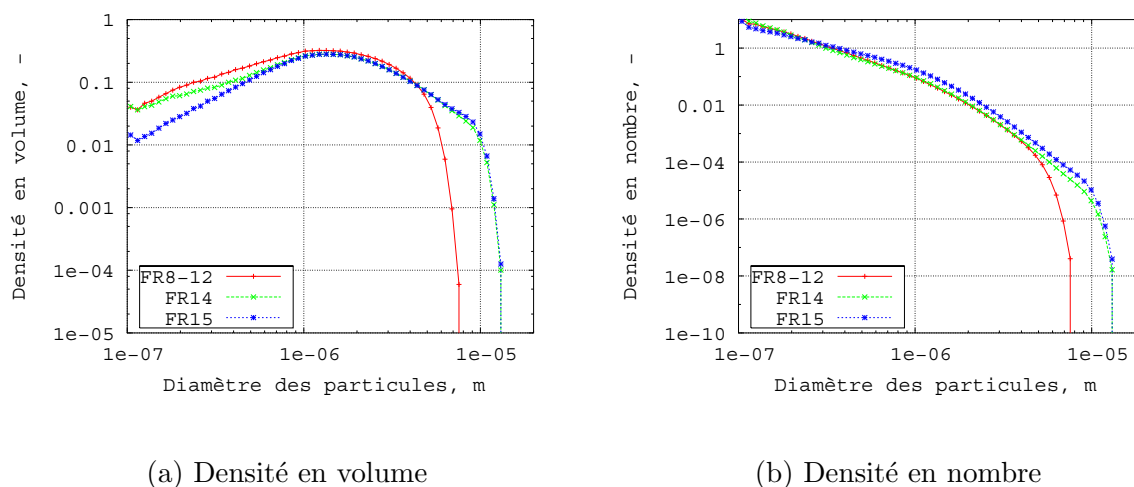


FIG. 4.2 – Évolution des distributions granulométriques (sans ultra-sons) de la poudre d' $\text{UO}_2$  entre l'entrée (essai FR8-12) et la sortie du four (essais FR14 et 15)

#### 4.2.2 Résultats numériques

Le modèle morphologique que nous avons présenté dans le Chapitre 2 couplé au modèle dynamique de la Partie I a été utilisé pour calculer l'évolution des variables morphologiques lors du passage sans réaction chimique d'une poudre d'oxyde d'uranium dans le four tournant.

Le calcul est mené de l'entrée à la sortie du four. L'initialisation des variables morphologiques a été faite à partir d'un certain nombre d'hypothèses. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, il n'a pas été possible de déterminer précisément les distributions granulométriques des poudres initiales avant traitement. Nous avons donc supposé que la distribution initiale d'agglomérats durs était log-normale avec une dispersion de 1,3 et un diamètre moyen des agglomérats de  $3 \mu\text{m}$ . Les diamètres des particules primaires ont été déduits, pour chaque poudre, des mesures d'aire spécifique en supposant des particules primaires sphériques toutes de même taille. Cette hypothèse est utilisée uniquement pour les simulations sans réaction. Une discrétisation de la distribution de taille des particules en 80 sections en utilisant une raison géométrique égale à 1,33 est apparue suffisante. Rappelons que le modèle de [Hounslow et al. 1988] largement utilisé dans la littérature, est limité à une raison géométrique de 2 et donc à un maillage beaucoup plus

grossier.

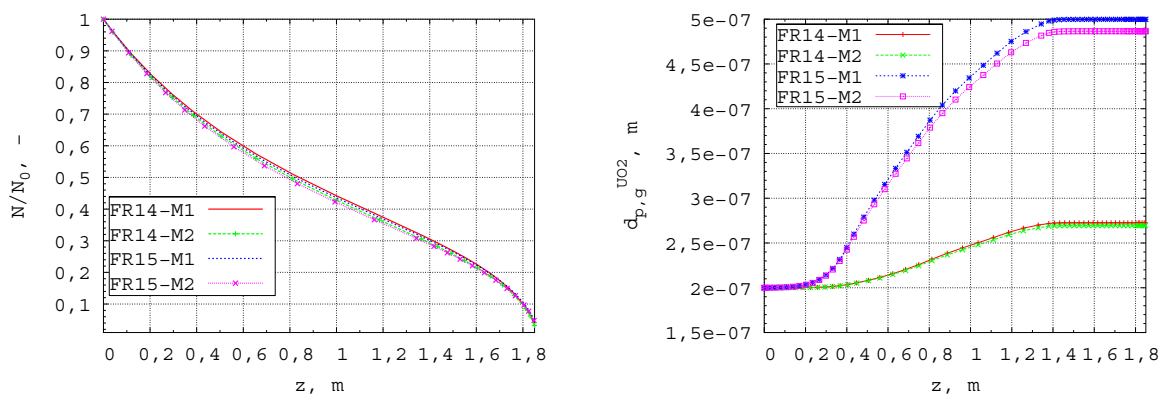
#### 4.2.2.1 Résultats généraux

Les résultats généraux présentés dans ce paragraphe se limitent à l'interprétation des simulations des essais sur la poudre d' $\text{UO}_2$ , mais les tendances obtenues pour les poudres d' $\text{U}_3\text{O}_8$  et d' $\text{UO}_3$  sont comparables.

Les figures 4.3 (a) et (b) montrent respectivement l'évolution du nombre relatif total d'agglomérats et des diamètres des particules primaires par agglomération brownienne et par préfrittage pour une poudre d' $\text{UO}_2$ . Le nombre relatif d'agglomérats est le rapport de la concentration numérique totale d'agglomérats à une abscisse donnée,  $N$ , sur la concentration à l'entrée,  $N_0$ . Ces figures comparent les résultats des modèles monodispersé et à sections. On retrouve les effets des hypothèses des modèles qu'ont décrits [Kruis et al. 1993]. Le modèle monodispersé (noté M1) sous-estime légèrement l'évolution du nombre relatif d'agglomérats par rapport au modèle à sections (noté M2) (*cf.* Fig.4.3 (a)). D'après [Kruis et al. 1993], cet effet provient du fait que le taux d'agglomération est minimal entre particules de même taille. La faible différence dans notre cas de figure vient du fait que, quelle que soit l'abscisse du four considérée, la distribution des agglomérats a une dispersion moyenne,  $\sigma_{a,g} \simeq 1,3$ , relativement proche de 1, valeur correspondant à une population de particules monodispersée. De plus, l'effet de la température influe également sur le diamètre moyen des agglomérats puisque les agglomérats partiellement frittés ont une surface de collision plus importante que les particules compactes de même taille. Plus la température est élevée et plus les agglomérats subissent l'effet du préfrittage thermique et moins la surface de collision est importante. Cette influence de la température se retrouve sur le diamètre moyen des particules primaires (*cf.* Fig.4.3 (b)). L'augmentation de la température entraîne une augmentation du diamètre moyen des particules primaires par préfrittage se traduisant par une diminution de la surface spécifique lors des essais expérimentaux. Le modèle monodispersé indique une augmentation légèrement plus importante pour les deux essais FR14 et FR15 qu'avec le modèle à sections. Les calculs montrent, par ailleurs, que l'évolution du diamètre des particules primaires n'est pas influencée de façon notable par des mécanismes d'agglomération différents.

Les figures 4.4 (a) et (b) présentent l'évolution des diamètres moyens des agglomérats et de la dispersion moyenne,  $\sigma_{a,g}$ , pour le modèle à sections en fonction de l'abscisse du four et de différents mécanismes d'évolution morphologique. Ces deux figures permettent d'apprécier l'influence des différents mécanismes et de retrouver des résultats généraux évoqués dans le chapitre précédent. Ainsi, l'influence des mécanismes d'agglomération est beaucoup plus marquée sur la dispersion moyenne des agglomérats que sur le diamètre moyen. L'agglomération par sédimentation différentielle (3 et 4) entraîne une nette augmentation de la dispersion moyenne. La différence de taille entre les agglomérats est le moteur de ce type d'agglomération : l'augmentation de la dispersion moyenne favorise l'agglomération par sédimentation différentielle et réciproquement. On peut également observer le rôle déterminant de l'efficacité de capture de l'agglomération

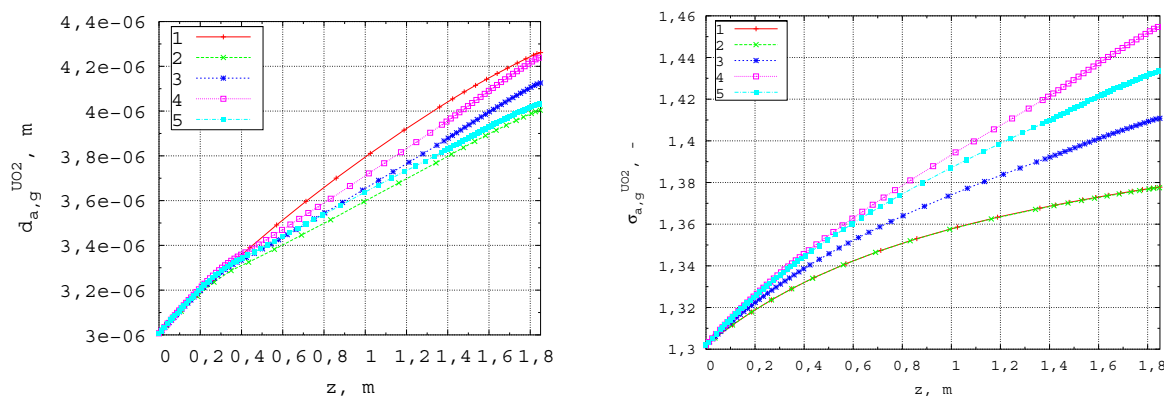
par sédimentation différentielle. Or, comme nous l'avons vu, ce paramètre est inconnu et paraît difficilement accessible expérimentalement. L'utilisation d'une efficacité de capture supérieure à 0,01 donne des résultats en terme de distribution de particules qui sont irréalistes physiquement : les particules ont tendance à s'accumuler dans la dernière classe. Ces résultats sont similaires à ceux observés par [Lee et al. 2000] qui concluent, comme nous l'avons fait, que la dynamique de l'agglomération est trop rapide pour des efficacités de collision trop importantes.



(a) Évolution du nombre relatif d'agglomérats le long du four

(b) Évolution du diamètre moyen des particules primaires,  $d_{p,g}$ , le long du four

FIG. 4.3 – Comparaison entre le modèle monodispersé (M1) et le modèle à sections (M2) pour les essais sur la poudre d' $UO_2$  - Évolution par agglomération brownienne et préfrittage



(a) Évolution du diamètre moyen des agglomérats,  $d_{a,g}$ , le long du four

(b) Évolution de la dispersion moyenne des agglomérats,  $\sigma_{a,g}$ , le long du four

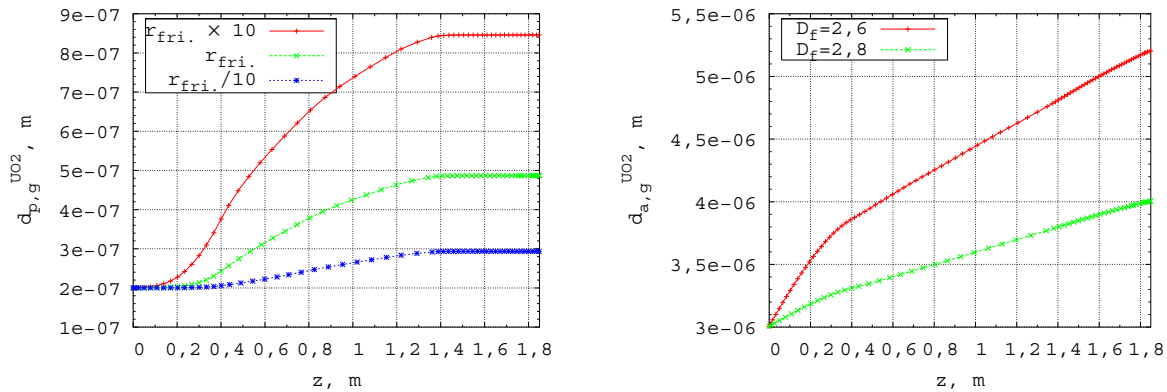
FIG. 4.4 – Effet des différents mécanismes d'évolution morphologique sur le diamètre moyen des agglomérats et sur la dispersion moyenne, 1 : agglomération brownienne, 2 : 1+ frittage, 3 : 2+agglomération par sédimentation ( $\alpha = 0,005$ ), 4 : 2+agglomération par sédimentation ( $\alpha = 0,01$ ), 5 : 4+fragmentation ( $A = 10^5$ )

Le préfrittage joue un rôle non négligeable sur l'évolution du diamètre moyen des agglomérats et un rôle nul sur la dispersion moyenne si on compare les évolutions dans le cas de l'agglomération brownienne seule et dans le cas agglomération+préfrittage (notées 1 et 2 sur les figures 4.4 (a) et (b)).

Enfin, l'ajout du mécanisme de fragmentation uniforme (5) permet de diminuer de manière conséquente à la fois le diamètre moyen et la dispersion moyenne des agglomérats, mais nécessite comme pour l'agglomération par sédimentation différentielle de connaître un paramètre ( $A$ ) de façon expérimentale. Or, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, ce paramètre est difficilement accessible, c'est pourquoi nous avons choisi une valeur de  $A$  permettant de modifier de façon visible la distribution. Dans ce paragraphe et dans la suite de ce mémoire, nous n'avons pas présenté de résultats concernant l'agglomération par cisaillement dans la couche active du lit du fait du nombre trop important de paramètres et d'hypothèses liés à cette forme d'agglomération (*cf.* Chapitre 3). Dans l'optique de son intégration dans le modèle morphologique, il faudra chercher à mieux comprendre les phénomènes mécaniques ayant lieu dans la couche active, notamment à l'aide d'expérimentations appropriées.

#### 4.2.2.2 Influence des paramètres morphologiques

Les figures 4.5 (a) et (b) montrent l'influence de la vitesse de préfrittage et de la dimension fractale sur l'évolution du diamètre moyen des particules primaires dans le cas d'une évolution par agglomération brownienne et par préfrittage.



(a) Influence de la vitesse de préfrittage sur l'évolution du diamètre moyen des particules primaires,  $d_{p,g}$ , le long du four

(b) Influence de la dimension fractale sur l'évolution du diamètre moyen des agglomérats,  $d_{a,g}$ , le long du four

FIG. 4.5 – Influence de la vitesse de frittage sur le diamètre des particules primaires et de la dimension fractale sur le diamètre des agglomérats pour l'essai FR15 ( $r_{fri}$  : vitesse de frittage)

Comme nous l'avons vu dans le Chapitre précédent, la vitesse de frittage et donc le temps caracté-



téristique de préfrittage sont des paramètres difficiles à déterminer que ce soit par l'expérience ou par les données bibliographiques. La sensibilité du diamètre des particules primaires à la vitesse de frittage a été testée en faisant varier d'un facteur 10, la vitesse de frittage. La taille des particules primaires varie d'un facteur  $10^{1/4}$  (1,78). Des incertitudes sur les vitesses de frittage peuvent donc entraîner de fortes différences sur les résultats des diamètres de particules primaires et par conséquent sur la surface spécifique déduite.

La sensibilité à la dimension fractale a été également évaluée Fig. 4.5 (b). La dimension fractale n'a aucune influence sur la taille des particules primaires. Une diminution de la dimension fractale entraîne la formation d'agglomérats moins compacts qui ont un diamètre de collision supérieur d'où une augmentation de la fréquence d'agglomération. Une agglomération plus importante entraîne en théorie un frittage accru. Cependant, cet accroissement est difficilement perceptible sur les résultats de simulation, car le diamètre des particules primaires apparaît à la puissance 4 dans l'expression du temps de préfrittage.

#### 4.2.2.3 Essais sur $\text{UO}_2$

La figure 4.6 montre l'évolution de la distribution de particules,  $N_i$ , entre l'entrée et la sortie du four pour différents mécanismes d'évolution morphologique dans le cas de l'essai FR15.

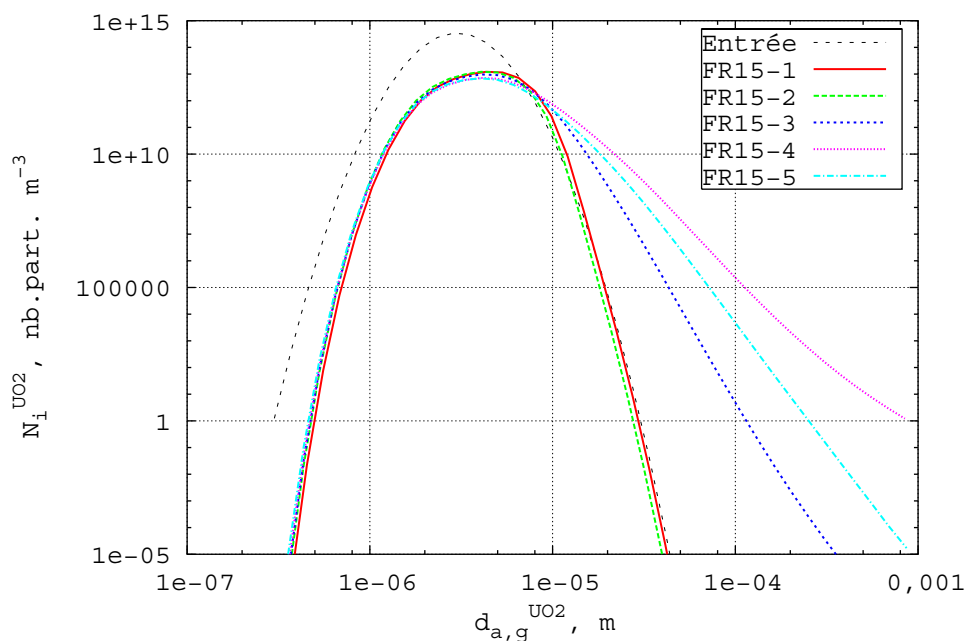


FIG. 4.6 – Évolution simulée de la distribution des agglomérats entre l'entrée et la sortie du four pour la poudre d' $\text{UO}_2$ . Essai FR15 avec différents mécanismes d'évolution morphologique - 1 : agglomération brownienne, 2 : 1+ frittage, 3 : 2+agglomération par sédimentation ( $\alpha = 0,005$ ), 4 : 2+agglomération par sédimentation ( $\alpha = 0,01$ ), 5 : 4+fragmentation ( $A = 10^5$ )

Nous avons choisi de représenter la distribution de particules sur une échelle log-log afin de mieux visualiser les différences quel que soit le diamètre de l'agglomérat considéré. Cette figure présente d'une manière différente les résultats généraux précédemment évoqués. Le temps de séjour calculé à partir de notre modèle dynamique est de 38,5 min. Pour les simulations incluant l'agglomération par sédimentation, on observe la création de particules de diamètre de l'ordre de  $100\mu\text{m}$ . La différence entre les distributions FR15-3 et FR15-4 montre la forte sensibilité de cette forme d'agglomération vis-à-vis de l'efficacité de capture. Il est intéressant de constater que l'agglomération par sédimentation, et elle seule, entraîne l'étalement de la distribution en sortie de four. Qualitativement, ce résultat se retrouve au niveau des distributions expérimentales. On peut donc penser que l'agglomération par sédimentation différentielle est effectivement un mécanisme d'agglomération important. Enfin, l'ajout du phénomène de fragmentation (FR15-5) permet de limiter cette dispersion.

La figure 4.7 montre l'évolution du nombre relatif total des agglomérats et du diamètre des particules primaires en fonction de l'abscisse du four. La diminution du nombre d'agglomérats provient à la fois de la diminution du taux de remplissage entre l'entrée et la sortie du four et des mécanismes d'évolution morphologique. La courbe FR14/15-0 de la figure 4.7 montre le seul effet de la diminution du taux de remplissage sur le nombre d'agglomérat. Contrairement à ce qui était observable sur les distributions de particules mesurées par granulométrie, l'élévation de température entre les essais FR14 et FR15 n'entraîne pas de changement important sur la distribution des particules en sortie de four. De plus, l'élévation de température a tendance à diminuer le nombre de particules pour les plus grands diamètres. Cet effet est lié au mécanisme de préfrittage et à sa prise en compte dans la modélisation : le préfrittage augmente le volume des particules primaires et donc l'effet de l'agglomération sur le diamètre des agglomérats. L'évolution du diamètre des particules primaires représentée sur la figure 4.7 pour les essais FR14 et FR15 montre que la température joue un rôle important sur le diamètre des particules primaires en sortie de four. Il est utile de rappeler ici que les mesures de surface spécifique sur la poudre après traitement montrent que les diamètres équivalents des particules primaires restent constants avant et après traitement dans le four LCU. Le modèle morphologique ne simule donc pas correctement l'évolution morphologique des particules primaires induite par le préfrittage thermique. Or, comme nous l'avons vu, celles-ci ne sont pas influencées de façon notable par les mécanismes d'agglomération mais au contraire fortement influencées par les paramètres du préfrittage (énergie d'activation et terme pré-exponentiel). Il est donc probable que le jeu de paramètres proposé dans le Chapitre 3 surestime le phénomène de préfrittage.

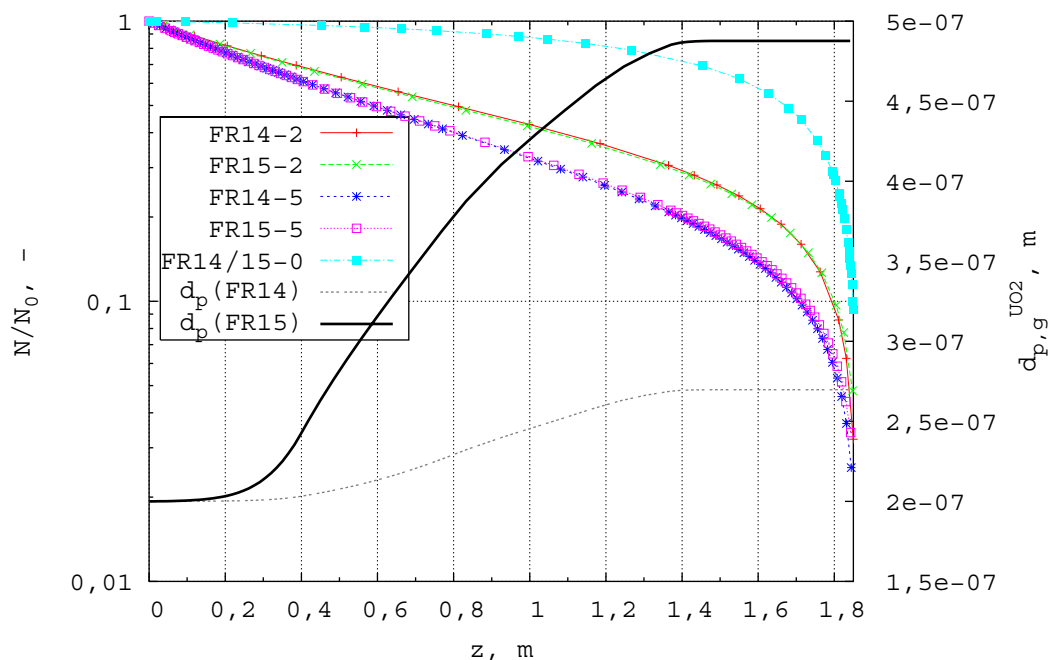


FIG. 4.7 – Évolution simulée du nombre relatif des agglomérats et de la taille des particules primaires pour la poudre d'UO<sub>2</sub> - 0 : sans mécanismes d'évolution morphologique - 2 : agglomération brownienne+frittage, 5 : 2+agglomération par sédimentation+agglomération par sédimentation ( $\alpha = 0,01$ )+fragmentation ( $A = 10^5$ )

La figure 4.8 montre l'évolution de la distribution des particules entre l'entrée et la sortie du four de conversion pour deux profils de température différents (essais FR14 et 15) et pour l'ensemble des mécanismes appelés précédemment (2) et (5). L'effet de la température s'avère être assez faible sur la forme générale des distributions. On observe, néanmoins, que le nombre des particules situées après le diamètre maximum est supérieur pour une température plus élevée dans le cas de l'agglomération brownienne et du préfrittage seul (FR14-2 et FR15-2). Cet effet est directement relié au fait que  $\beta_{bro.} \propto T$  et au fait que l'augmentation du noyau d'agglomération avec la température soit prépondérante par rapport à l'augmentation du temps caractéristique de frittage avec la température. On a compétition entre les phénomènes d'agglomération et les phénomènes de préfrittage. Cette tendance s'inverse pour FR14-5 et FR15-5, essais pour lesquels l'agglomération par sédimentation différentielle, qui n'est pas fonction de la température, joue un rôle plus important que le préfrittage.

#### 4.2.2.4 Essais sur U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>

Le temps de séjour calculé à partir de notre modèle dynamique est de 43,3 min. La figure 4.9 montre l'évolution de la distribution d'agglomérats entre l'entrée et la sortie du four pour la poudre d'U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> et pour les deux essais FR29 et FR30. Qualitativement, les résultats sont similaires à ceux obtenus pour UO<sub>2</sub>. L'effet de la température sur les distributions de particules est néanmoins plus important que pour la poudre d'UO<sub>2</sub> du fait de la meilleure frittabilité d'U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>.

La compétition entre le mécanisme d'agglomération et le mécanisme de préfrittage tourne à l'avantage du préfrittage. La conséquence directe est qu'un profil de température plus élevé (FR29) entraîne un nombre de particules inférieur pour les classes de particules de grand diamètre quels que soient les mécanismes d'évolution morphologique. Notons que l'on retrouve cet effet dans les distributions expérimentales (Fig. 4.1). On observe également un effet moindre en terme d'étalement de la distribution de l'agglomération par sédimentation différentielle que pour  $\text{UO}_2$  sur la distribution en sortie. Cette différence s'explique en raison du rôle de la masse volumique, qui est plus faible pour  $\text{U}_3\text{O}_8$  que pour  $\text{UO}_2$ , dans l'expression du noyau d'agglomération par sédimentation différentielle.

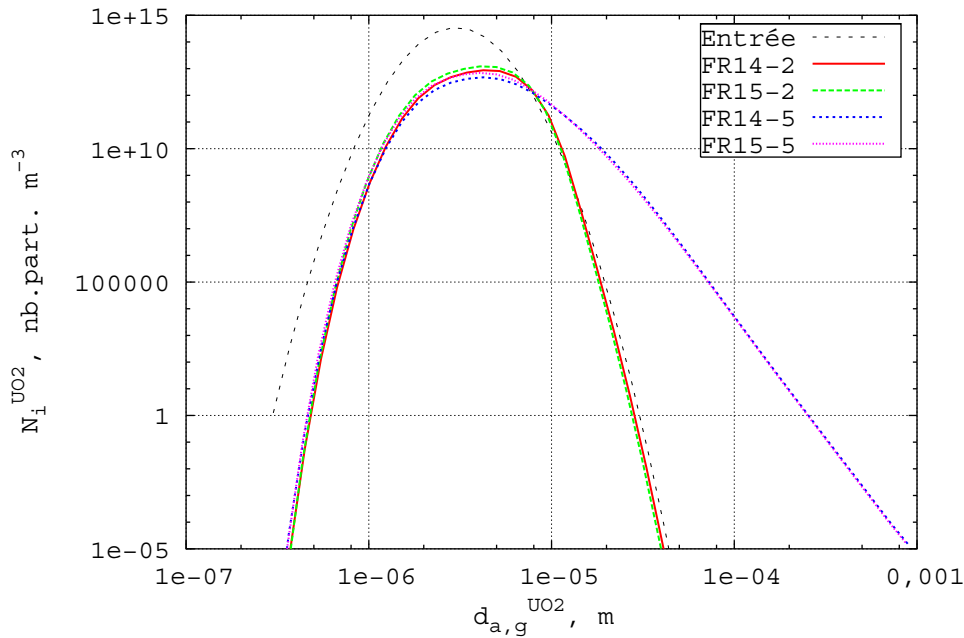


FIG. 4.8 – Évolution simulée de la distribution des agglomérats entre l'entrée et la sortie du four pour la poudre d' $\text{UO}_2$ . Essais FR14 et 15 - 2 : agglomération brownienne+frittage, 5 : 2+agglomération par sédimentation+agglomération par sédimentation ( $\alpha = 0,01$ )+fragmentation ( $A = 10^5$ )

La figure 4.10 montre l'évolution du nombre relatif des agglomérats et du diamètre des particules primaires en fonction de l'abscisse du four. Ici encore, on remarque que le diamètre moyen final des particules primaires prédit par le modèle morphologique est surestimé par rapport aux données expérimentales : le calcul d'un diamètre moyen à partir des mesures spécifiques expérimentales donne  $d_{p,fin.}(FR30) = 0,21 \mu\text{m}$  et  $d_{p,fin.}(FR29) = 0,23 \mu\text{m}$ .

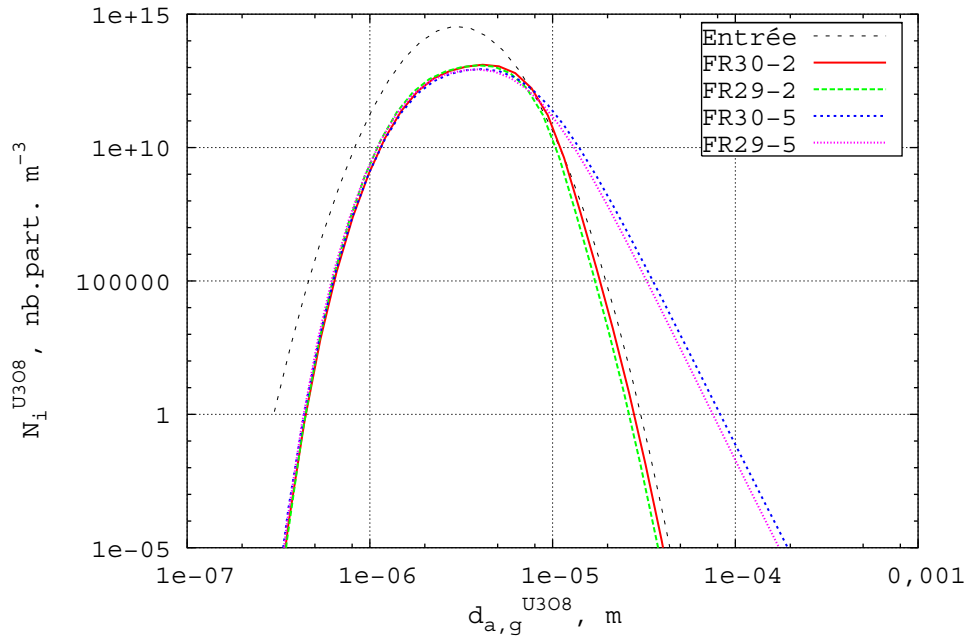


FIG. 4.9 – Évolution simulée de la distribution des agglomérats entre l'entrée et la sortie du four pour la poudre d' $U_3O_8$  - 2 : agglomération brownienne+frittage, 5 : 2+agglomération par sédimentation+agglomération par sédimentation ( $\alpha = 0,01$ )+fragmentation ( $A = 10^5$ )

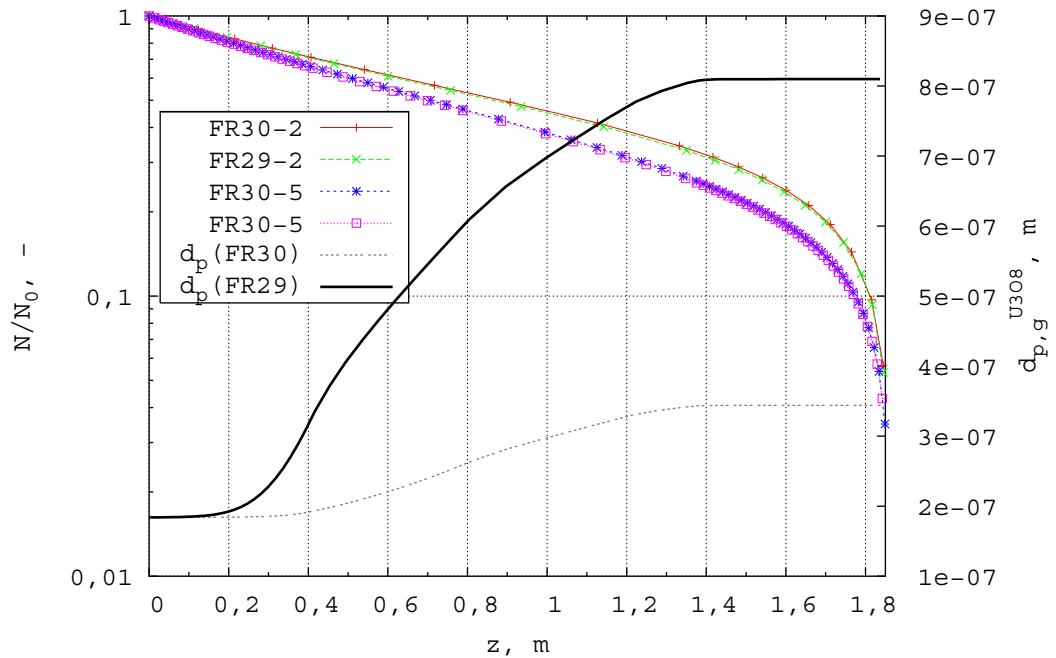


FIG. 4.10 – Évolution simulée du nombre relatif des agglomérats et de la taille des particules primaires pour la poudre d' $U_3O_8$  - 2 : agglomération brownienne+frittage, 5 : 2+agglomération par sédimentation+agglomération par sédimentation ( $\alpha = 0,01$ )+fragmentation ( $A = 10^5$ )

#### 4.2.2.5 Essais sur $\text{UO}_3$

Le temps de séjour calculé à partir de notre modèle dynamique est de 26 min. La figure 4.11 présente l'évolution de la distribution de particules entre l'entrée et la sortie du four pour les conditions de fonctionnement correspondant aux essais FR47 et FR48. Les distributions en sortie de four des deux essais sont représentées pour les mécanismes d'évolution morphologique notés (2) et (5) précédemment. Dans le cas de la poudre d' $\text{UO}_3$ , la différence de profils de température entre les essais FR47 et FR48 n'entraîne quasiment aucune variation sur les distributions en sortie. Ici encore, l'étalement induit par l'agglomération par sédimentation différentielle est moindre que pour  $\text{UO}_2$  et  $\text{U}_3\text{O}_8$  du fait de la masse volumique d' $\text{UO}_3$ .

La figure 4.12 montre l'évolution du nombre relatif des agglomérats et du diamètre des particules primaires en fonction de l'abscisse du four. Le diamètre moyen final des particules primaires prédit par le modèle morphologique est plus proche des données expérimentales que pour les autres poudres mais les sous-estime néanmoins : le calcul d'un diamètre moyen à partir des mesures spécifiques expérimentales donne  $d_{p,fin.}(FR47) = 0,092 \mu\text{m}$  et  $d_{p,fin.}(FR48) = 0,136 \mu\text{m}$ . Cette sous-estimation explique la faible différence entre les distributions des agglomérats en sortie pour les deux essais.

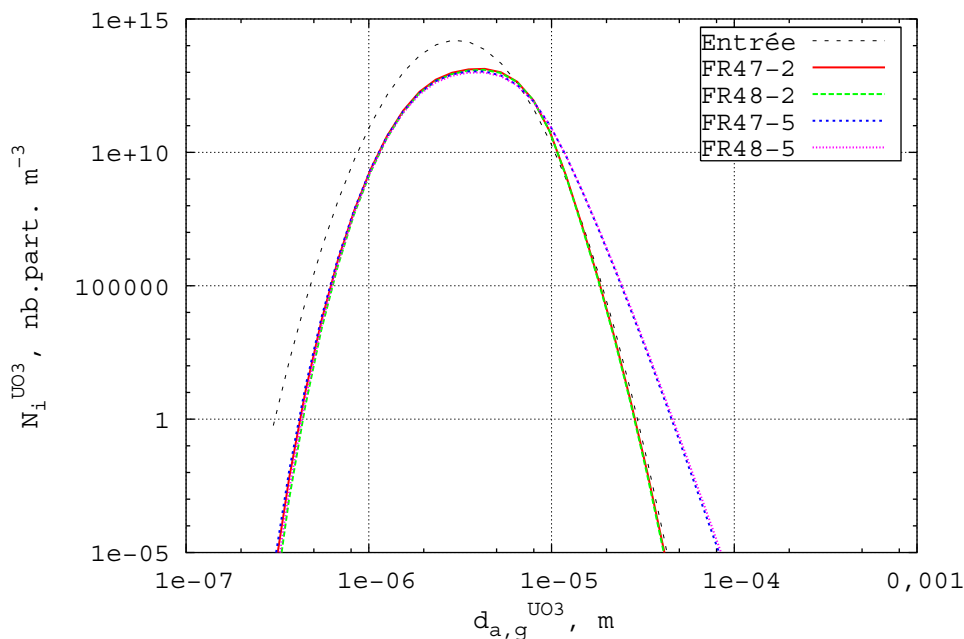


FIG. 4.11 – Évolution simulée de la distribution des agglomérats pour la poudre d' $\text{UO}_3$  - 2 : agglomération brownienne+frittage, 5 : 2+agglomération par sédimentation+agglomération par sédimentation ( $\alpha = 0,01$ )+fragmentation ( $A = 10^5$ )

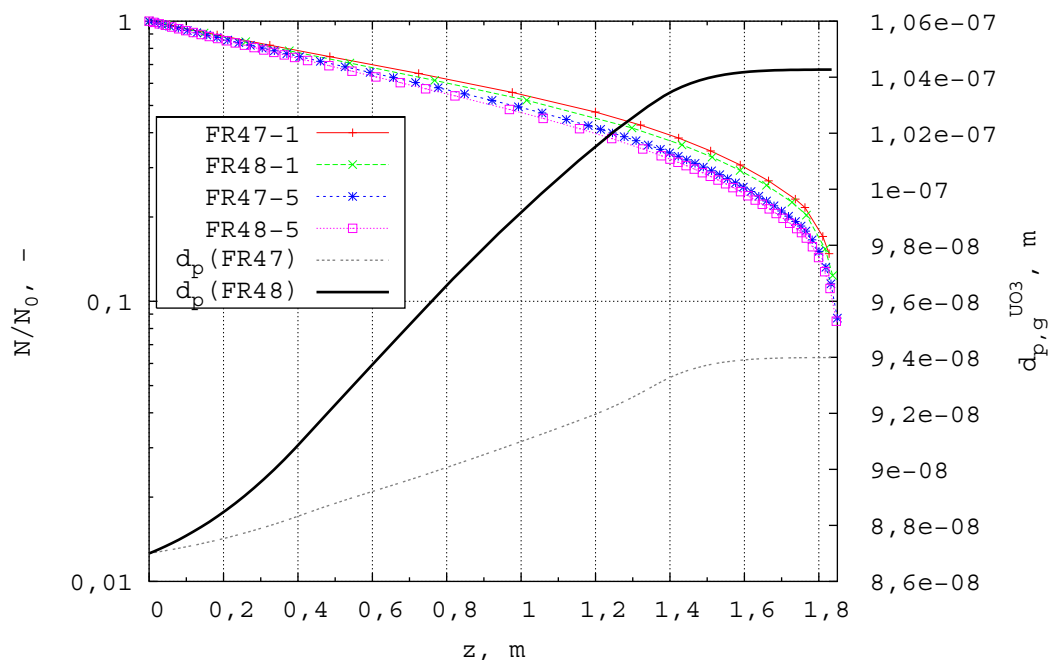


FIG. 4.12 – Évolution simulée du nombre relatif des agglomérats et de la taille des particules primaires pour la poudre d' $UO_3$  - 2 : agglomération brownienne+frittage, 5 : 2+agglomération par sédimentation+agglomération par sédimentation ( $\alpha = 0,01$ )+fragmentation ( $A = 10^5$ )

### 4.3 Discussion - Cas des essais avec réaction

Nous avons utilisé le modèle morphologique couplé au modèle dynamique pour simuler l'évolution morphologique des poudres d'oxydes d'uranium lors du fonctionnement nominal dans le four LCU. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à l'évolution morphologique des poudres d' $U_3O_8$  et d' $UO_2$ , représentées dans notre modèle par une seule distribution,  $UO_x$ . L'évolution morphologique (autre que celle d'origine chimique) de la poudre d' $UO_2F_2$  n'a pas été prise en compte dans la modélisation car les particules d' $UO_2F_2$  sont probablement détruites lors de la transformation  $UO_2F_2 \rightarrow UO_3 \rightarrow U_3O_8$ . Entre autres résultats, les simulations prédisent la distribution granulométrique de la poudre à toute abscisse du four (et donc aussi pour  $UO_2$  en sortie). Du fait de l'hypothèse d'exnucléation, cette distribution est finalement indépendante de la distribution granulométrique initiale (mal connue) de la poudre d' $UO_2F_2$ .

#### 4.3.1 Influence de la taille du germe d' $U_3O_8$ exnucléé

La taille du germe d' $U_3O_8$  exnucléé a une influence considérable sur les temps de calculs : plus la taille du germe est petite et plus les temps de calculs sont longs. Par exemple, dans le cas d'une évolution par agglomération brownienne et par préfrittage thermique, le temps de calcul sur un PC Athlon 1800XP est de plusieurs jours avec un germe initial d' $U_3O_8$  de 10 nm, de quelques heures pour 20 nm, et de moins d'une heure pour un germe de 50 nm. Par ailleurs, le

temps de calcul est d'autant plus important qu'on intègre de mécanismes d'évolution morphologique. Ainsi, l'ajout de l'agglomération par sédimentation différentielle avec une taille de germe de 10 nm dans les simulations donne des temps de calculs rédhibitoires largement supérieurs à une semaine. Nous nous sommes intéressés à l'évolution des caractéristiques morphologiques des poudres d' $\text{UO}_x$  en fonction de la taille du germe initial pour évaluer la sensibilité du modèle à ce paramètre.

La figure 4.13 rappelle l'évolution supposée des fractions molaires des différents composés chimiques en fonction de l'abscisse dans le four LCU. Cette figure permet d'avoir à l'esprit les zones du four dans lesquelles interviennent les différents mécanismes chimiques d'évolution morphologique : l'exnucléation des germes d' $\text{U}_3\text{O}_8$  jusqu'à la disparition totale de la poudre d' $\text{UO}_2\text{F}_2$ , puis la transformation chimique d' $\text{U}_3\text{O}_8$  en  $\text{UO}_2$  qui se traduit dans notre modèle par une diminution de la taille des particules primaires d' $\text{UO}_x$  (cf. Chapitre 3).

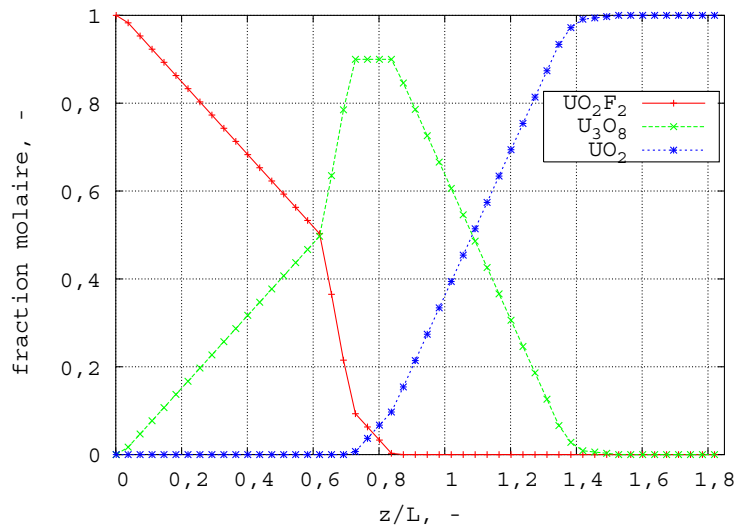


FIG. 4.13 – Profil chimique supposé pour les simulations le long du four LCU

Les figures 4.14 et 4.15 montrent la variation du diamètre moyen des agglomérats et des particules primaires le long du four pour différentes tailles de germes initiales dans le cas d'une évolution par agglomération brownienne et par préfrittage thermique. Plus la taille du germe d' $\text{U}_3\text{O}_8$  initial est faible, plus le diamètre moyen des agglomérats est élevé et plus le diamètre moyen des particules primaires est faible. Les diamètres moyens finaux sont néanmoins relativement proches quelle que soit la taille du germe initial. La brusque augmentation du diamètre moyen des agglomérats pour  $z = 1,1$  m correspond à la disparition de tous les germes d' $\text{U}_3\text{O}_8$ . En effet, avant  $z = 1,1$  m, la présence d'un nombre élevé de germes aboutit à un calcul de diamètre moyen très faible qui masque la présence des agglomérats situés dans les classes supérieures. Le diamètre moyen des particules primaires d' $\text{UO}_x$  augmente du fait du préfrittage thermique et diminue du fait de la transformation  $\text{U}_3\text{O}_8 \rightarrow \text{UO}_2$ . Il augmente progressivement par préfrittage thermique jusqu'à l'apparition d' $\text{UO}_2$  dans le four ( $z \sim 0,7$ ) qui provoque une légère diminution



du diamètre moyen en raison de la diminution de volume associée à la transformation chimique. Puis, le préfrittage thermique entraîne à nouveau une augmentation du diamètre moyen jusqu'à  $z \sim 1,4$ , abscisse du four à laquelle tout l' $U_3O_8$  a disparu. Dans les derniers centimètres du four, le diamètre moyen reste constant, signe que  $UO_2$ , seul composé chimique encore présent, n'est pas affecté sensiblement par le préfrittage thermique à cette température et pour les temps de séjour considérés.

Les figures 4.16 et 4.17 montrent la variation de la dispersion moyenne des distributions des agglomérats et des particules primaires. La dispersion moyenne de la distribution des agglomérats augmente très rapidement de la valeur de 1 correspondant à une population monodispersée de germes d' $U_3O_8$  à des valeurs comprises entre 1 et 2 en raison de l'agglomération brownienne des germes d' $U_3O_8$ . Plus le diamètre des germes est élevé, plus  $\sigma_{a,g}^{UO_x}$  est élevé. Une fois que tous les germes d' $U_3O_8$  ont disparus,  $\sigma_{a,g}^{UO_x}$  reste relativement constant et identique quel que soit le diamètre initial des germes. La dispersion moyenne de la distribution de particules primaires reste proche de 1 tout au long du four. L'augmentation de  $\sigma_{p,g}^{UO_x}$  est la plus importante lors de l'apparition des germes d' $U_3O_8$ . On obtient donc quelle que soit la taille des germes initiaux une population de particules primaires quasi-monodispersée.

Afin d'avoir des temps de calculs raisonnables, nous avons choisi de considérer dans la suite de ce manuscrit que la taille du germe initial est de 50 nm. Au vu des figures précédentes, cette hypothèse est justifiée puisque, quelle que soit la taille du germe initial entre 10 et 50 nm, les résultats sont relativement proches. Ils diffèrent naturellement le plus pour l'évolution du diamètre moyen des particules primaires d' $UO_x$  qui est directement reliée à la taille du germe initial.

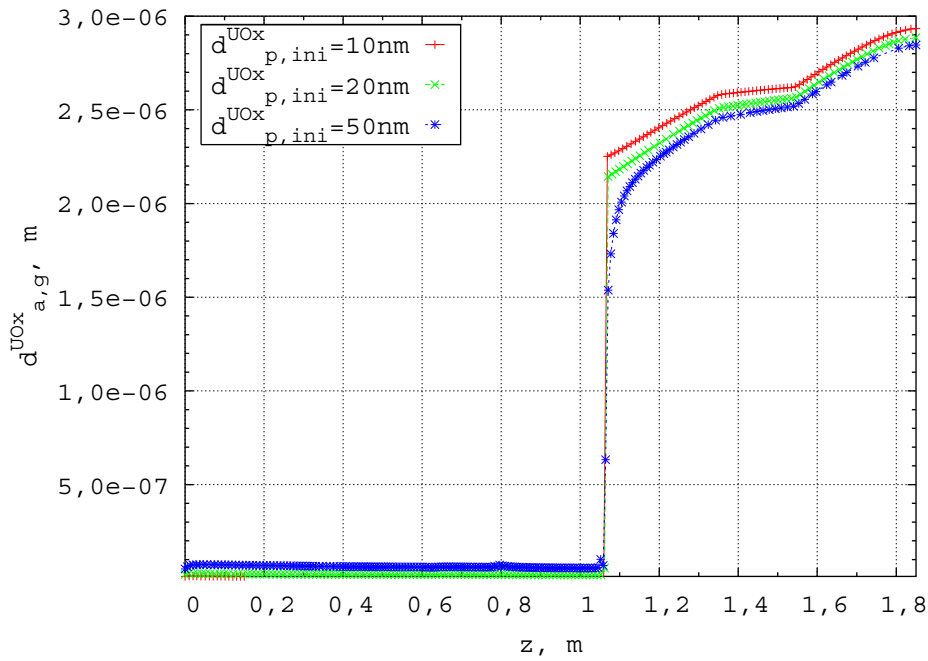


FIG. 4.14 – Évolution simulée du diamètre moyen des agglomérats le long du four pour différentes tailles de germes initiales

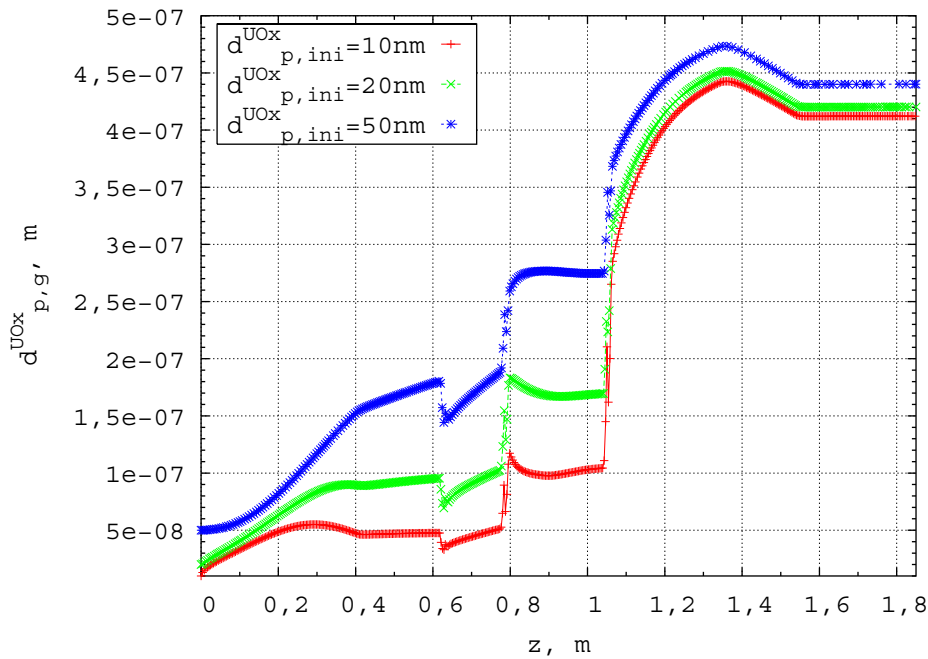


FIG. 4.15 – Évolution simulée du diamètre moyen des particules primaires le long du four pour différentes tailles de germes initiales

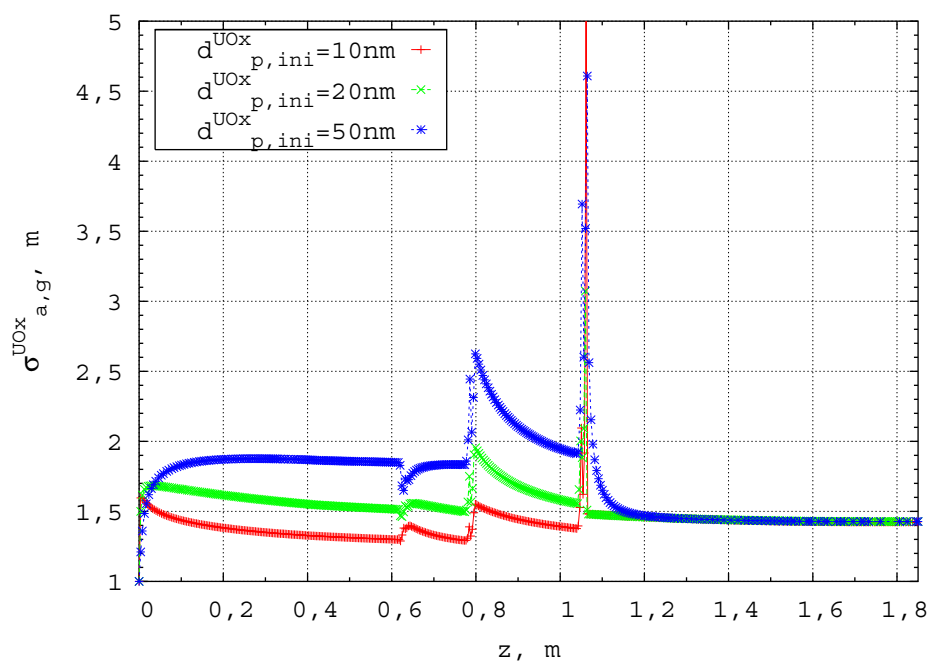


FIG. 4.16 – Évolution simulée de la dispersion moyenne de la distribution des agglomérats le long du four pour différentes tailles de germes initiales

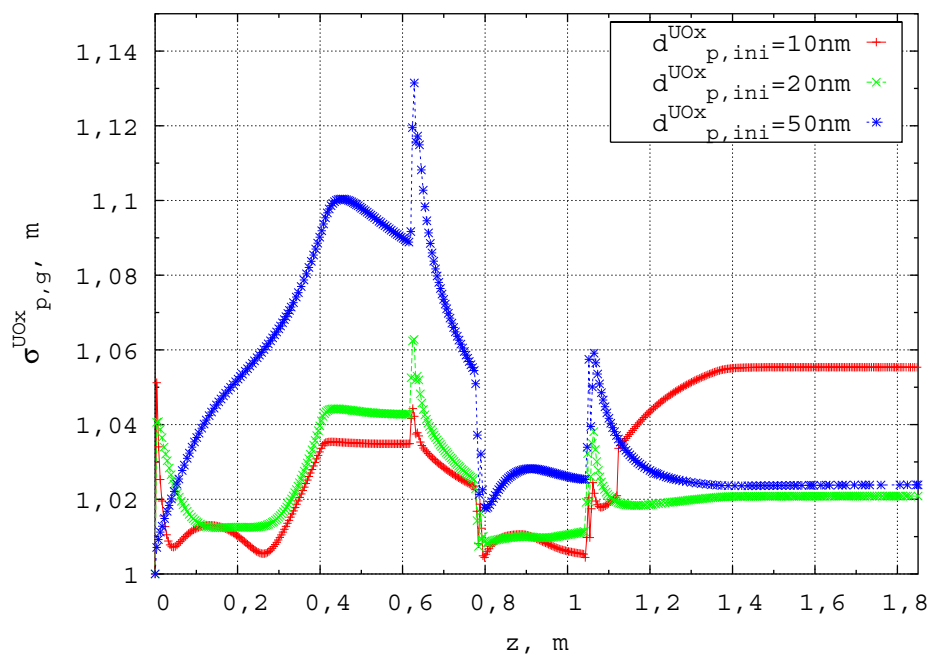


FIG. 4.17 – Évolution simulée de la dispersion moyenne de la distribution des particules primaires le long du four pour différentes tailles de germes initiales

### 4.3.2 Résultats pour un fonctionnement nominal

Les résultats présentés dans ce paragraphe ont également été obtenus dans les conditions de fonctionnement nominal du four LCU avec les mêmes paramètres du modèle que précédemment mais en considérant, à présent, une taille de germe d' $\text{U}_3\text{O}_8$  exnucléé de 50 nm.

La figure 4.18 montre l'évolution progressive par agglomération brownienne de la distribution de particules d' $\text{UO}_x$  à différentes abscisses du four. On voit ainsi l'apparition continue des germes d' $\text{U}_3\text{O}_8$  jusqu'à la fin du phénomène d'exnucléation qui se situe approximativement à  $z = 0,85$  m. À partir de cette abscisse, on observe que le nombre de germes diminue fortement du fait de l'agglomération brownienne. Les particules primaires de diamètre 50 nm s'agglomèrent entre elles pour former des agglomérats durs toujours formés de particules primaires de diamètre 50 nm puisque nous ne considérons pas ici le phénomène de préfrittage thermique. La distribution de particules se décale peu à peu par agglomération vers des diamètres plus importants. On remarque également, dans un premier temps ( $z = 1$  m), un deuxième mode qui tend à disparaître lorsque la poudre avance vers la sortie du four.

De manière similaire à la figure 4.18, la figure 4.19 montre l'évolution par l'ensemble des mécanismes d'évolution morphologique (par agglomération brownienne, par sédimentation différentielle; par fragmentation et par préfrittage) de la distribution de particules d' $\text{UO}_x$ . On retrouve l'effet d'étalement induit par l'agglomération par sédimentation différentielle évoqué lors des simulations des essais sans réaction. Les figures 4.20-(a) et (b) présentent l'évolution du diamètre moyen des agglomérats d' $\text{UO}_x$  respectivement sur l'ensemble du four et sur la zone ( $1, 1 \leq z \leq 1,85$ ) dans laquelle il n'y a plus d'apparition de germes d' $\text{U}_3\text{O}_8$ . L'agglomération brownienne sans préfrittage (1) entraîne un diamètre moyen des agglomérats plus important qu'avec préfrittage (2), ce qui, comme nous l'avons vu précédemment, est lié à l'écriture du noyau d'agglomération et à sa dépendance vis-à-vis du diamètre des particules primaires. L'influence des autres mécanismes (3,4 et 5) est peu sensible, les diamètres moyens des agglomérats obtenus par modélisation sont relativement similaires. L'effet de l'agglomération par sédimentation différentielle est beaucoup plus visible sur les distributions de particules d'autant que la représentation des distributions en échelle log-log accentue cette impression d'étalement. Cette différence est due au fait que les caractéristiques morphologiques moyennes ( $d_{a,g}^{\text{UO}_x}$ ,  $\sigma_{a,g}^{\text{UO}_x}$ ,  $d_{p,g}^{\text{UO}_x}$ ,  $\sigma_{p,g}^{\text{UO}_x}$ ) sont calculées à partir des concentrations numérales. L'influence des mécanismes est identique à celle relevée pour les essais sans réaction. Plus l'efficacité de capture est importante (3 et 4), plus le diamètre moyen est important. La fragmentation (5) peut entraîner, quant à elle, une diminution conséquente du diamètre moyen des agglomérats.

La figure 4.21 montre les distributions en sortie de four des particules d' $\text{UO}_x$  pour différents mécanismes d'évolution morphologique. Cette figure permet d'apprécier l'effet des différents mécanismes sur la distribution en sortie des agglomérats d' $\text{UO}_2$ . Ces distributions sont relativement proches d'une distribution log-normale avec, cependant, un nombre de fines plus important. Le diamètre moyen des agglomérats compris entre 2 et 3,5  $\mu\text{m}$  est de l'ordre des diamètres obtenus expérimentalement (*cf.* Introduction). De plus, l'effet qualitatif d'étalement de la distribution

vers les grosses particule est également observé sur les distributions obtenues par granulométrie, même s'il est plus fort pour les distributions calculées.

Nous terminerons ces commentaires en notant que la modélisation morphologique telle que nous l'avons proposée permet d'obtenir l'évolution des caractéristiques morphologiques moyennes et des distributions d'agglomérats des poudres d'oxyde d'uranium dans le four tournant de conversion. Les résultats obtenus avec l'ensemble des mécanismes d'évolution morphologique proposés rendent bien compte de l'ordre de grandeur de ces caractéristiques. Il n'est cependant pas possible, à l'heure actuelle, de les considérer comme validés quantitativement. La principale difficulté rencontrée reste l'évaluation des paramètres associés à chacun des mécanismes. Il serait judicieux de s'intéresser plus précisément à l'efficacité de capture de l'agglomération par sédimentation différentielle et au paramètre  $A$  du phénomène de fragmentation. Le couplage de ces deux mécanismes permet, en effet, de limiter l'action de l'agglomération par sédimentation. Nous avons également montré que les caractéristiques morphologiques des particules primaires sont très sensibles aux paramètres de la loi de préfrittage.

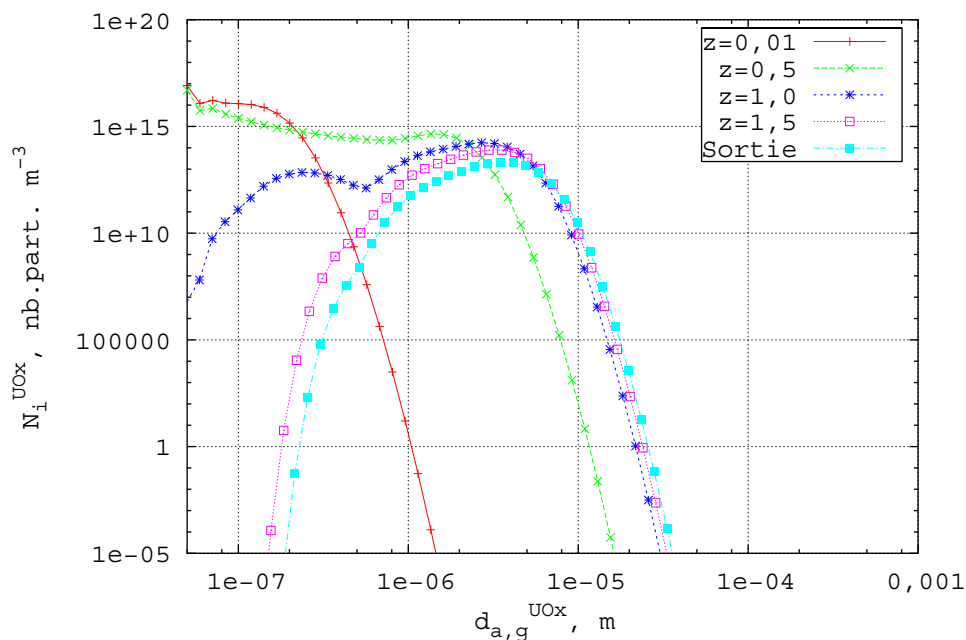


FIG. 4.18 – Évolution simulée de la distribution des agglomérats d' $UO_x$  avec comme seul mécanisme d'évolution morphologique, l'agglomération brownienne

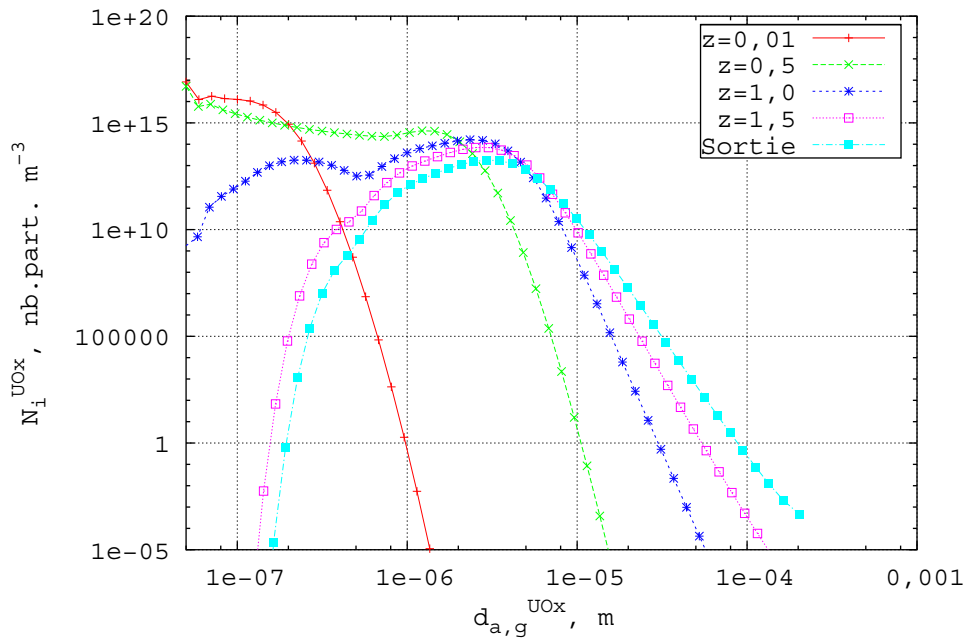
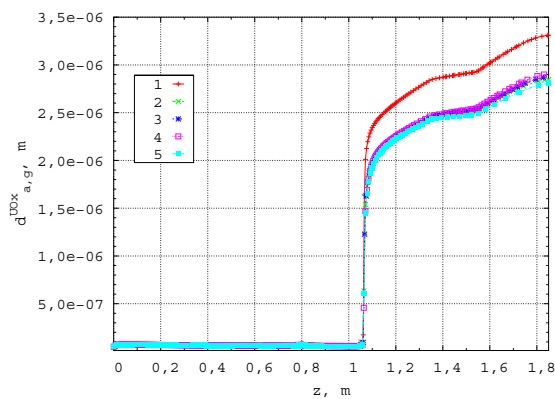
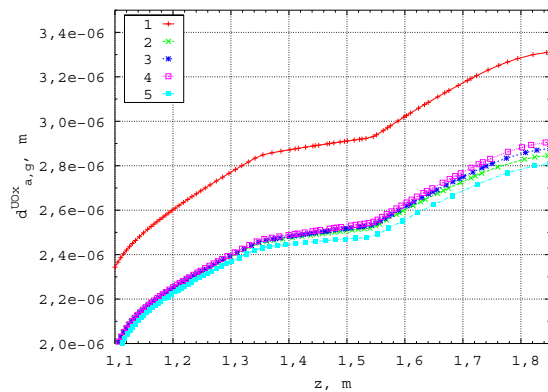


FIG. 4.19 – Évolution simulée de la distribution des agglomérats d' $UO_x$  pour l'ensemble des mécanismes d'évolution morphologique ( $\alpha = 0,01$ ,  $A = 10^5$ )



(a) Évolution du diamètre moyen des agglomérats d' $UO_x$  pour  $0 \leq z \leq 1,85$



(b) Évolution du diamètre moyen des agglomérats d' $UO_x$  pour  $1,1 \leq z \leq 1,85$

FIG. 4.20 – Évolution simulée du diamètre moyen des agglomérats d' $UO_x$  le long du four en fonction des différents mécanismes d'évolution morphologique - 1 : agglomération brownienne, 2 : 1+ frittage, 3 : 2+agglomération par sédimentation ( $\alpha = 0,005$ ), 4 : 2+agglomération par sédimentation ( $\alpha = 0,01$ ), 5 : 4+fragmentation ( $A = 10^5$ )

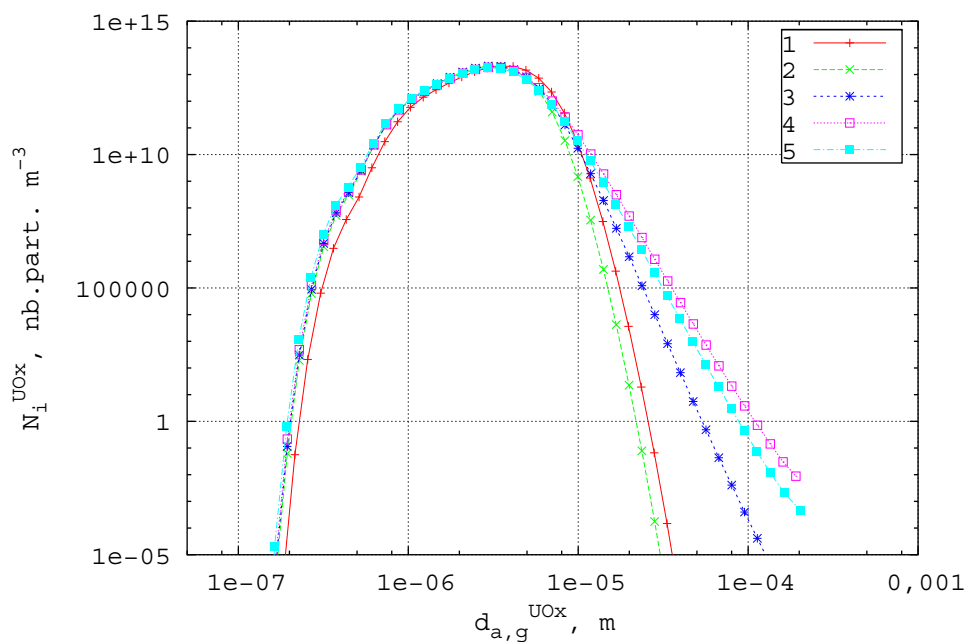


FIG. 4.21 – Distributions simulées des agglomérats d' $UO_x$  en sortie de four selon les différents mécanismes d'évolution morphologique - 1 : agglomération brownienne, 2 : 1+ frittage, 3 : 2+agglomération par sédimentation ( $\alpha = 0,005$ ), 4 : 2+agglomération par sédimentation ( $\alpha = 0,01$ ), 5 : 4+fragmentation ( $A = 10^5$ )

## 4.4 Conclusion

Nous avons montré, dans ce chapitre, les possibilités du modèle original d'évolution morphologique que nous avons développé. À notre connaissance, il s'agit du premier modèle utilisant les bilans de population et étant couplé à la dynamique d'un four tournant muni de relevateurs.

Nous avons dans un premier temps utilisé le modèle morphologique et dynamique pour simuler l'évolution morphologique d'une poudre d'oxyde d'uranium après traitement dans le four LCU sans réactions chimiques. Nous avons pu mettre en évidence l'influence de chacun des mécanismes sur la forme de la distribution des particules et sur les caractéristiques morphologiques moyennes des poudres. En revanche, il est malaisé de juger de la pertinence quantitative des résultats obtenus. En effet, les incertitudes sur les distributions obtenues expérimentalement par granulométrie en voie humide font qu'il est difficile de se prononcer sur les distributions en entrée et en sortie de four et donc de les confronter aux caractéristiques calculées.

Les simulations montrent que l'agglomération par sédimentation entraîne un étalement des distributions vers les diamètres élevés, qui dépend de l'efficacité de capture choisie. À l'inverse, la fragmentation détruit les plus grosses particules, ce mécanisme étant contrôlé par un paramètre  $A$  qui reste à l'heure actuelle indéterminé. Les paramètres de la loi de préfrittage que nous avons déterminés expérimentalement et intégrés dans le modèle morphologique ne représentent pas correctement l'évolution du diamètre moyen des particules primaires. L'évolution du diamètre

moyen des particules primaires n'est pas affecté par les mécanismes d'agglomération ni par la dimension fractale des agglomérats.

Dans un deuxième temps, nous avons simulé l'évolution morphologique des poudres d'oxyde d'uranium dans le cas d'un fonctionnement nominal du four LCU. On retrouve les mêmes influences des différents mécanismes d'évolution morphologique que dans le cas des essais sans réaction. La différence réside dans la prise en compte de l'exnucléation des germes d' $\text{U}_3\text{O}_8$  et de la transformation  $\text{U}_3\text{O}_8 \rightarrow \text{UO}_2$ . La taille du germe initial d' $\text{U}_3\text{O}_8$  joue un rôle conséquent dans les temps de calculs, mais un rôle plus faible sur les caractéristiques morphologiques des poudres en sortie de four. L'ordre de grandeur des distributions ainsi que des caractéristiques morphologiques moyennes obtenues à l'aide du modèle correspond aux informations expérimentales.



# Conclusion sur l'étude morphologique

Dans cette deuxième partie, nous avons évalué l'évolution morphologique des poudres d'oxyde d'uranium dans les fours de conversion. Le premier chapitre de cette partie nous a permis de dresser un inventaire des mécanismes d'évolution morphologique susceptibles d'avoir lieu dans le four tournant. Ces mécanismes ont été classés d'après leur origine : les mécanismes d'origine mécanique rassemblent les phénomènes d'agglomération et de fragmentation des agglomérats ; les mécanismes d'origine thermique correspondent aux phénomènes de préfrittage des particules primaires au sein d'un agglomérat ; enfin les mécanismes d'origine chimique sont liés aux transformations chimiques ( $\text{UO}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8 \rightarrow \text{UO}_2$ ). L'effet de ces mécanismes sur les caractéristiques morphologiques des poudres a été traduit sous forme mathématique à l'aide de bilans de population.

Le deuxième chapitre de cette partie est consacré à la présentation du modèle de résolution des équations différentielles obtenues par bilan de population. Ce modèle est basé sur les travaux de [Kumar et Ramkrishna 1997] et a été complété pour prendre en compte l'ensemble des mécanismes évoqués dans le premier chapitre de cette partie. L'influence du préfrittage sur l'évolution surfacique des particules est ainsi décrite. L'évolution morphologique par exnucléation associée à la transformation chimique  $\text{UO}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8$  est modélisée à l'aide d'une apparition de germes d' $\text{U}_3\text{O}_8$ . Enfin, la transformation chimique  $\text{U}_3\text{O}_8 \rightarrow \text{UO}_2$  est intégrée à l'aide de la méthode des pivots mobiles en considérant qu'elle entraîne une diminution de la taille des particules primaires d' $\text{U}_3\text{O}_8$ .

Dans le troisième chapitre, nous nous sommes intéressés à l'influence des différents mécanismes d'évolution morphologique sur les caractéristiques morphologiques des particules. Nous avons montré que l'agglomération brownienne dans la phase dispersée entraîne une évolution de la morphologie et que cette forme d'agglomération se situait dans le régime continu et pour les particules les plus petites (par exemple les germes d' $\text{U}_3\text{O}_8$ ) dans le régime de transition. L'agglomération par sédimentation différentielle est également un phénomène important et tend à faire évoluer très rapidement la distribution des particules. En revanche, contrairement à l'agglomération brownienne, des questions subsistent quant à l'écriture du noyau d'agglomération et plus particulièrement quant à la difficile détermination de l'efficacité de capture. L'agglomération turbulente au sein de la phase dispersée a pu être écartée des mécanismes influents. Une forme

d'agglomération encore peu comprise peut intervenir dans la phase dense : il s'agit de l'agglomération induite par le gradient de vitesse localisé dans la couche active du talus de poudre. Au vu du peu de données bibliographiques et expérimentales, nous n'avons pas pu intégrer cette forme d'agglomération dans nos simulations. Nous avons également fait le point sur les informations disponibles dans la littérature à propos de la fragmentation des particules. Cette forme d'évolution est difficile à prendre en compte de manière précise en l'absence de données expérimentales. L'étude à la fois bibliographique et expérimentale du préfrittage thermique nous a permis de proposer une loi de frittage pour les composés  $\text{UO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{UO}_3$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$  et  $\text{UO}_2$ . Enfin, l'incorporation de l'évolution morphologique par réaction chimique ainsi que les résultats des essais avec réaction en four statique ont été présentés. La modélisation repose sur les hypothèses d'exnucléation du composé  $\text{UO}_3$  lors de la transformation  $\text{UO}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{UO}_3$  et sur l'hypothèse qu'une particule d' $\text{UO}_3$  donne une particule d' $\text{U}_3\text{O}_8$  puis une particule d' $\text{UO}_2$  pour la transformation  $\text{UO}_3 \rightarrow \text{UO}_2$ . Les essais en four statique montrent qu'il est important de pouvoir délimiter les domaines d'existence des différents composés dans le four tournant afin d'appréhender l'importance du préfrittage thermique des composés intermédiaires.

Enfin, dans le quatrième et dernier chapitre, nous avons testé le modèle d'évolution morphologique, couplé au modèle dynamique présenté dans la première partie, afin de déterminer l'influence des différents mécanismes sur l'évolution des caractéristiques morphologiques des poudres d'oxyde d'uranium dans le four de conversion LCU. Nous nous sommes, dans un premier temps, intéressés à l'évolution morphologique lors du passage des poudres d' $\text{U}_3\text{O}_8$ , d' $\text{UO}_3$  et d' $\text{UO}_2$  dans le four tournant sans réaction chimique. Nous avons cherché à comparer les essais expérimentaux et les simulations et à interpréter les différences constatées. Cette étape s'est avérée délicate dans la mesure où les résultats expérimentaux ne permettent pas d'accéder à toutes les grandeurs utiles et, pour la granulométrie en voie humide, demanderaient à être confirmés. Les paramètres de la loi de préfrittage utilisés ne permettent pas de retrouver les diamètres expérimentaux des particules primaires en sortie de four obtenus par mesure des surfaces spécifiques. En revanche, les simulations de l'évolution morphologique de la poudre dans les conditions nominales de fonctionnement du four LCU permettent de prédire des distributions granulométriques finales d' $\text{UO}_2$ , en fonction des mécanismes d'évolution morphologique, dont les diamètres moyens des agglomérats d' $\text{UO}_2$  sont bien dans le domaine de taille évoqué dans l'Introduction.

Pour conclure, nous avons développé un modèle morphologique basé sur les bilans de population, couplé à la dynamique du procédé étudié, qui permet d'évaluer l'influence des mécanismes suivants : l'agglomération brownienne et par sédimentation différentielle, la fragmentation, le préfrittage et l'exnucléation des germes d' $\text{U}_3\text{O}_8$  et leur transformation en particule d' $\text{UO}_2$ . Ce modèle est opérationnel pour prédire l'évolution morphologique dans des conditions données. Néanmoins, l'ensemble de ces mécanismes rend le modèle et sa résolution complexe. De plus, les paramètres des mécanismes d'évolution morphologique sont pour la plupart indéterminés et difficilement accessibles. Une attention particulière devra être accordée à leur détermination pour obtenir des résultats quantitatifs exploitables en terme d'optimisation du procédé.

## **Conclusion générale et perspectives**



L'une des étapes du procédé de conversion par voie sèche de l'hexafluorure d'uranium  $\text{UF}_6$  en oxyde d'uranium  $\text{UO}_2$  est la pyrohydrolyse réductrice de la poudre d' $\text{UO}_2\text{F}_2$  en poudre  $\text{UO}_2$  dans un four tournant.

Une meilleure compréhension des mécanismes physico-chimiques intervenant dans le procédé peut permettre d'améliorer la qualité de la poudre produite par voie sèche. Dans cette optique, nous avons cherché à prédire les caractéristiques granulométriques et morphologiques de la poudre d' $\text{UO}_2$  en fonction des conditions opératoires de la pyrohydrolyse. L'étude de l'évolution des caractéristiques morphologiques des poudres à l'aide d'un modèle mathématique nécessite de connaître précisément la dynamique de transport de la poudre en tous points du four.

C'est ce qui nous a conduit, en préalable à la modélisation morphologique, à développer un modèle dynamique permettant de décrire le transport de la poudre dans un four tournant muni de releveurs. Cette première étape de notre démarche globale a été présentée dans la première partie de ce manuscrit. Notre modèle dynamique permet de prendre en compte les propriétés de transport différentes des phases dense et dispersée. Son originalité réside dans le fait qu'il s'adapte à tous types de fours munis ou non de releveurs. À l'aide d'essais en maquette froide, nous avons pu déterminer les paramètres dynamiques nécessaires à notre modèle (angles de repos cinétique et dynamique, propriétés du rideau de poudre chutant des releveurs en déchargement *etc.*).

Notre modèle dynamique a été confronté aux données expérimentales disponibles. Les résultats obtenus sont satisfaisants : les temps de séjour moyen calculés, par exemple, sont en bon accord avec ceux mesurés. En étudiant l'influence de différents paramètres, nous avons montré que le profil de chargement obtenu est particulièrement sensible au profil chimique supposé. Finalement, grâce au modèle, on peut prédire l'ensemble des variables dynamiques, notamment celles de la phase dispersée qui ne sont pas décrites par les modèles de four tournant sans releveurs communément utilisés dans la littérature.

Ayant accès à ces variables dynamiques, la deuxième étape de notre démarche globale a consisté à étudier et à modéliser l'évolution morphologique des poudres d'oxyde d'uranium dans le four tournant. Après avoir classé les mécanismes d'évolution morphologique selon leur origine mécanique, thermique et chimique, nous avons traduit mathématiquement leurs effets sur les caractéristiques morphologiques des poudres à l'aide de bilans de population. La distribution granulométrique des poudres est discrétisée en sections. L'écriture des équations différentielles (bilan en nombre, volume, surface par section) s'appuie sur la méthode des pivots mobiles. Le modèle rend compte de l'agglomération par mouvement brownien et par sédimentation différentielle, de la fragmentation, du préfrittage ainsi que de l'évolution morphologique engendré par les transformations chimiques ( $\text{UO}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8 \rightarrow \text{UO}_2$ ).

L'influence de chacun de ces mécanismes d'évolution morphologique sur les caractéristiques morphologiques a été évaluée. Les diverses formes d'agglomération ont notamment été testées. L'agglomération par mouvement brownien, l'agglomération par sédimentation différentielle ont été retenues comme mécanismes influents. L'agglomération turbulente a pu être écartée et l'ag-

glomération par cisaillement dans la couche active, forme d'agglomération pour laquelle nous avons construit un noyau d'agglomération original, n'a pas été retenue par manque de données bibliographiques et expérimentales. La fragmentation a également été intégrée au modèle morphologique mais les paramètres la décrivant n'ont pas pu être déterminés. Enfin, l'étude bibliographique et expérimentale du préfrittage thermique a permis de proposer une loi de frittage pour les composés  $\text{UO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{UO}_3$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$  et  $\text{UO}_2$ .

Pour résumer, le modèle morphologique développé dans le cadre de cette étude permet grâce au couplage avec le modèle dynamique, de décrire l'évolution morphologique associée aux mécanismes suivants : l'agglomération brownienne et par sédimentation différentielle, la fragmentation, le préfrittage et l'exnucléation des germes d' $\text{U}_3\text{O}_8$  et leur transformation en particule d' $\text{UO}_2$ . Grâce à cet outil, nous pouvons prédire théoriquement la distribution granulométrique de la poudre d' $\text{UO}_2$  du four LCU en fonction des mécanismes d'évolution morphologique, pour des valeurs supposées des paramètres caractéristiques de ces mécanismes. La capacité prédictive du modèle est cependant limitée par le fait que ces paramètres sont encore, à l'heure actuelle, pour la plupart indéterminés et difficilement accessibles.

Ce travail de recherche a produit un modèle original couplant à la fois le transport de la poudre et son évolution morphologique. Au terme de cette étude, de nombreuses questions restent néanmoins en suspens et nécessitent de poursuivre les investigations, notamment parce que les expérimentations qui ont été réalisées dans le cadre de cette étude n'ont pas toutes permis d'obtenir les données attendues, que ce soit pour la détermination des paramètres physiques ou pour la validation des calculs.

Concernant la description du transport de la poudre, il serait souhaitable de pouvoir observer expérimentalement à la fois (i) le mélange et la ségrégation des particules (ii) le mouvement de la charge à l'aide de techniques récentes et non-intrusives de visualisation (NMR : Résonance Magnétique Nucléaire, PEPT : Positron Emission Particle Tracking, PET : Positron Emission Tomography). Ces techniques permettent en effet d'obtenir des mesures quantitatives du mouvement d'une particule dans un milieu granulaire cohésif.

Concernant la description de l'évolution morphologique, il paraît important de caractériser au mieux la granulométrie des produits entrant et sortant du four tournant. Un des outils expérimentaux adaptés pour cette caractérisation est par exemple le granulomètre laser voie sèche. Il permet en effet de mesurer, avec une certaine précision, les agrégats de poudre, contrairement au granulomètre laser voie humide qui nécessite une mise en solution de la poudre, responsable d'une destruction des agrégats.

Il s'est avéré difficile de valider notre modèle morphologique du fait (i) de la difficulté d'avoir une mesure fiable de la distribution granulométrique de la poudre étudiée (ii) de l'impossibilité de découpler totalement les mécanismes d'évolution morphologique les uns des autres. Ce travail de recherche s'est limité à l'utilisation de paramètres caractéristiques des mécanismes d'agglomération et de fragmentation obtenus grâce à la littérature. Il pourrait être judicieux d'utiliser des paramètres déduits directement de mesures granulométriques. Cette méthode ne permettrait

plus de distinguer les différentes formes d'agglomération et les traduirait en une seule constante cinétique d'agglomération, mais qui aurait été déterminée expérimentalement.

Enfin, il serait également intéressant de coupler notre modèle dynamique et morphologique à des modèles thermiques et cinétiques de four tournant afin de prendre en compte l'ensemble des variables du procédé.

Pour conclure, une poudre d' $\text{UO}_2$  produite par voie sèche dense et coulable en sortie de conversion est plus que jamais recherchée par l'industriel. Atteindre cet objectif en jouant sur les conditions de fonctionnement du procédé est aujourd'hui encore difficile. D'autres voies tels que la simplification des opérations de transformation de la poudre en granulés sont sans doute également à explorer.





# Nomenclature

$a_a$	Surface d'un agglomérat, $m^2$
$a_p$	Surface d'une particule primaire, $m^2$
$A$	Section du lit, $m^2$
$A_i$	Aire totale des particules de la classe $i$ par $m^3$ physique, nb.part. [m de part] $m^{-3}$
$c$	Longueur de talus dans un releveur ne déchargeant pas, m
$C_D$	Coefficient de traînée, -
$d$	Diamètre, m
$d_p$	Diamètre des particules primaires, m
$D$	Diamètre du four, m
$D_i$	Coefficient de diffusion de la particule de volume $v_i$ , $m^2 s^{-1}$
$D_s$	Dimension fractale de surface, -
$D_f$	Dimension fractale de masse, -
$D_0$	Terme pré-exponentiel du coefficient de diffusion, $m^2 s^{-1}$
$e_r$	épaisseur du rideau de poudre, m
$E_a$	Énergie d'activation, $J mol^{-1}$
$g$	Accélération de la pesanteur, $m s^{-2}$
$F$	Flux massique solide, $kg s^{-1}$
$F_d$	Force de traînée, N
$F_g$	Force de pesanteur, N
$Fr$	Nombre de Froude, -
$f$	Flux massique solide pour un releveur, $kg s^{-1}$
$G(v)$	Vitesse de croissance du volume d'une particule, $m^3 s^{-1}$
$\bar{G}$	Évolution du volume d'une particule par rapport à $z$ , $m^3 [m de four]^{-1}$
$h$	Hauteur du lit de poudre, m
$h_o$	Dimension d'un releveur dans la direction orthogonale à la paroi, m
$h_p$	Dimension d'un releveur dans la direction parallèle à la paroi, m
$J$	Intégrale de $l^3 d\theta$ , $m^3 rad$
$J(t)$	Vitesse de germination des particules, nb. part $s^{-1} m^{-3}$
$k_b$	Constante de BOLTZMANN, $J K^{-1}$
$k_0$	Terme pré-exponentiel, variable
$K$	Fonction de traînée, $m^{-1}$

$Kn$	Nombre de KNUDSEN, -
$K_i(t)$	Vitesse de croissance des particules de la classe $i$ , nb. part $s^{-1}$ [m de part.] <sup>3</sup> $m^{-3}$
$L$	Longueur du four, m
$L_c$	Longueur chauffée du four, m
$L_r$	Longueur du rideau de poudre, m
$l$	Longueur du talus dans un releveur en déchargement, m
$l_{cycle}$	Déplacement axial parcouru pendant un cycle, m
$M$	Rétention solide de la phase solide, $kg\ m^{-1}$ de four ou nombre total de sections, -
$m$	Rétention solide d'un releveur, $kg\ m^{-1}$ de four
$n$	Vitesse de rotation, $tr\ s^{-1}$
$n(v)$	Nombre de particules par $m^3$ de l'espace physique et $m^3$ de volume, $m^{-6}$
$n_{i,k}$	Nombre total de particules apparaissant dans la classe $i$ lors de la fragmentation d'une particule de volume $x_k$ , -
$N$	Nombre de releveurs
$N_i$	Nombre moyen de particules dans la classe $i$ (ou section entre $v_i$ et $v_{i+1}$ ), nb. part. $m^{-3}$
$N_s$	Nombre de releveurs ne déchargeant pas de poudre et dont le lit de poudre est incliné par rapport à l'axe du four, -
$n_p$	Nombre de particules primaires composant l'agglomérat, -
$P(v, v')$	Distribution des fragments de volume $v$ dus à la fragmentation d'une particule de volume $v'$ , $m^{-3}$
$R$	Rayon du four, m
$R_a$	Longueur caractéristique de l'agglomérat, m
$R_A$	Paramètre adimensionnel défini par l'équation 2.47 de la Partie I, -
$Re$	Nombre de Reynolds, -
$r$	Déplacement transversal, Eq. (2.15), m
$S(v)$	Vitesse de germination d'une particule de volume $v$ , nb. part. $m^{-6}\ s^{-1}$
$t$	Temps, s
$t_1$	Temps de chute, s
$u$	Vitesse, $m\ s^{-1}$
$u_r$	Vitesse du gaz dans le rideau, $m\ s^{-1}$
$v_a$	Volume de l'agglomérat, $m^3$
$v_i$	Volume de l'agglomérat de la section $i$ , $m^3$
$v_p$	Volume d'une particule primaire, $m^3$
$V_i$	Volume total des particules de la section $i$ , nb.part. [m de part.] <sup>3</sup> $m^{-3}$
$x_i$	Volume représentatif de la section $i$ , $m^3$
$y$	Hauteur de chute, m
$z$	Position axiale, m

---

Lettres grecques

$\alpha$	Inclinaison du four, rad
$\beta$	Angle défini par l'équation (1.13), rad
$\beta(v, v')$	Fréquence d'agglomération entre une particule de volume $v$ et une particule de volume $v'$ , $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$
$\Delta Y$	Hauteur d'un élément de rideau, m
$\delta$	Déplacement axial, m
$\delta_{i,j}$	Symbole de KRONECKER, -
$\varepsilon_a$	Porosité de l'agglomérat, -
$\varepsilon_r$	Porosité du rideau, -
$\gamma$	Pente du lit par rapport à l'axe du four, rad
$\gamma(v)$	Nombre de particules filles résultant de la fragmentation d'une particule de volume $v$ , -
$\Gamma$	Angle de remplissage pour un releveur, rad
$\Gamma(v)$	Fréquence de fragmentation d'une particule de volume $v$ , $\text{s}^{-1}$
$\eta$	Variable définie par l'équation 2.15 de la Partie II, -
$\eta'$	Variable définie par l'équation 2.24 de la Partie II, -
$\eta_r$	Échelle de KOLMOGOROV moyenne, m
$\lambda_g$	Libre parcours moyen du gaz, m
$\theta$	Position angulaire du sommet du releveur, rad
$\theta_{init}$	Angle correspondant au premier déchargement, rad
$\theta_{cin}$	Angle d'avalanche ou angle de repos cinétique, rad
$\theta_D$	Angle correspondant à la position angulaire atteinte par le talus du premier releveur en déchargement, rad
$\theta_{dyn}$	Angle de repos dynamique, rad
$\theta_f$	Position angulaire à la verticale de $\theta_{init}$ , rad
$\kappa$	paramètre adimensionnel (eq. 4), -
$\mu$	Viscosité, Pa s
$\mu_{W,c}$	Coefficient de frottement critique de la paroi, -
$\rho$	Masse volumique, $\text{kg m}^{-3}$
$\sigma_p$	Tension superficielle, $\text{J m}^{-2}$
$\tau_s$	Temps de séjour, s
$\tau_f$	Temps caractéristique de frittage, s
$\omega$	Vitesse angulaire, $\text{s}^{-1}$
$\omega_p$	Épaisseur du joint de grain, m
$\Upsilon_m$	Source massique totale, $\text{kg [m de four]}^{-3} \text{s}^{-1}$
$\Upsilon_v$	Source volumique totale, $[\text{m de poudre}]^3 [\text{m de four}]^{-3} \text{s}^{-1}$

Indices

1	Phase dispersée
2	Phase dense
agg.	Agglomération
<i>b</i>	Lit (“ bulk ”)
bro.	Brownien
cis.	cisaillement
cro.	croissance
<i>FPM</i>	Flat Plate Model
fra.	Fragmentation
fri.	Préfrittage
<i>g</i>	Moyen
ger.	Germination
<i>ISM</i>	Isolated Sphere Model
<i>i</i>	Relatif à la classe <i>i</i>
jdg.	joint de grain
<i>p</i>	particule
<i>r</i>	rideau
<i>s</i>	surface
sed. sédimenta- tion	
tur.	turbulent
<i>v</i>	volume
<i>z</i>	composante axiale (suivant <i>z</i> )

Exposant

1	composé chimique ( $\text{UO}_2\text{F}_2$ ou $\text{UO}_x$ )
---	---

# A

## Calculs dynamiques

### A.1 Calcul de la longueur de talus

Domaine 1 :  $[\beta, \frac{\pi}{2} + \phi]$

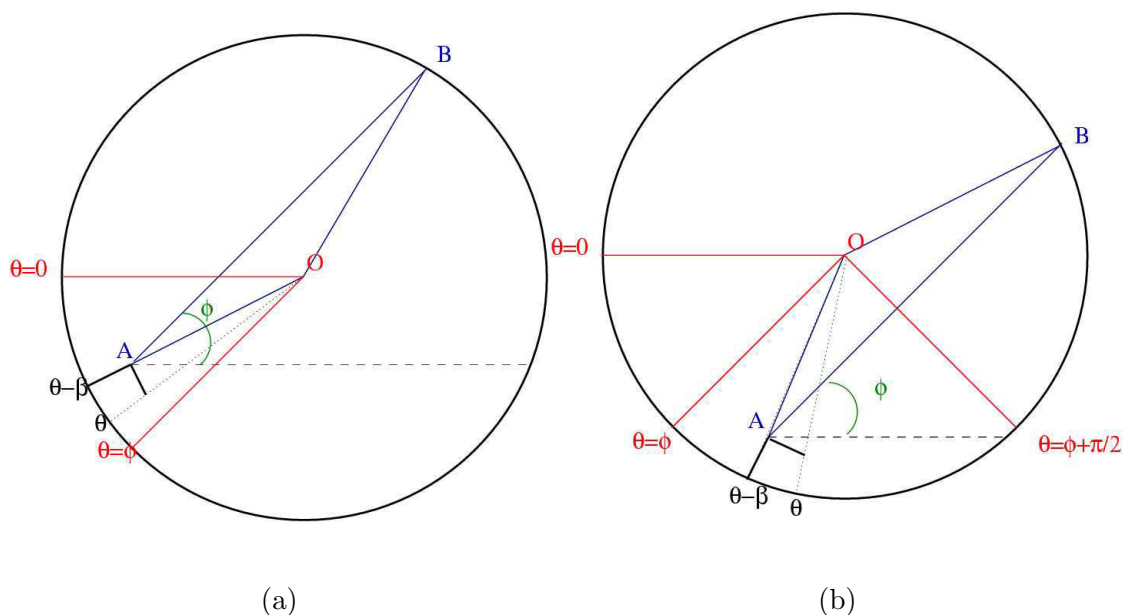


FIG. A.1 – (a) Exemple de releveur appartenant au domaine  $[\beta, \phi]$  - (b) Exemple de releveur appartenant au domaine  $[\phi, \frac{\pi}{2} + \phi]$

En raisonnant sur le triangle OAB, on a :

$$OB^2 = OA^2 + AB^2 - 2 \cdot OA \cdot AB \cdot \cos(O\hat{A}B)$$

Or  $OB = R$ ,  $OA = R - h_o$ ,  $AB = l(\theta)$ ,  $O\hat{A}B = \theta - \phi - \beta$  d'où :

$$l(\theta)^2 - 2 \cdot (R - h_o) \cdot \cos(\theta - \beta - \phi) \cdot l(\theta) - R^2 + (R - h_o)^2 = 0$$

Il suffit alors de résoudre l'équation du deuxième degré et de choisir la racine positive d'où

$$l(\theta) = (R - h_o) \cos(\theta - \phi - \beta) + (R^2 - (R - h_o)^2 \sin^2(\theta - \phi - \beta))^{\frac{1}{2}}$$

Domaine 2 :  $[\frac{\pi}{2} + \phi, \pi + \beta + \theta_2]$

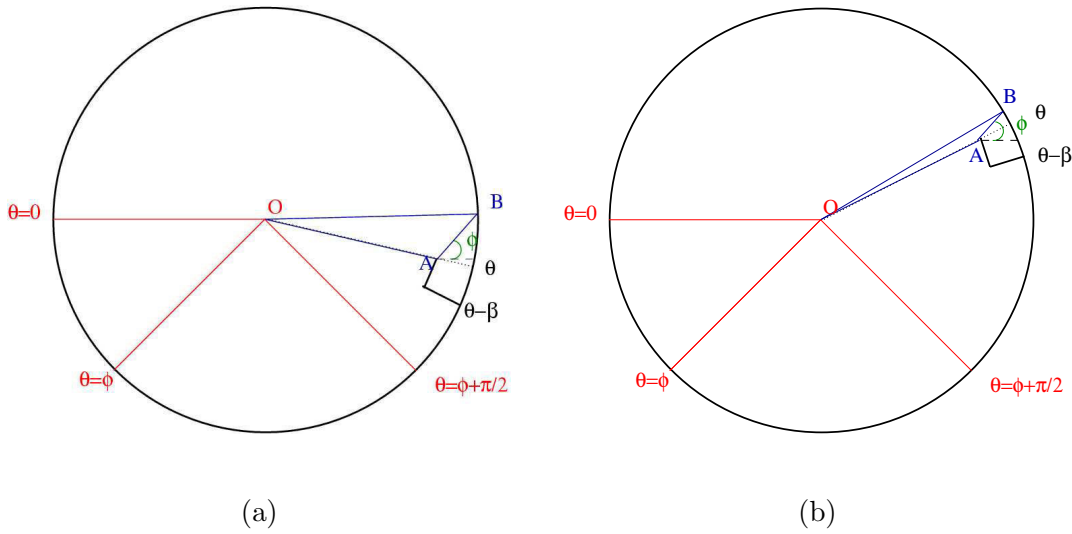


FIG. A.2 - (a) Exemple de releveur appartenant au domaine  $[\phi + \frac{\pi}{2}, \pi]$  - (b) Exemple de releveur appartenant au domaine  $[\pi, \pi + \beta + \theta_2]$

En raisonnant également sur le triangle OAB, avec  $OB = R$ ,  $OA = \frac{R-h_o}{\cos\beta} = l_t$ ,  $AB = l(\theta)$ ,  $\widehat{OAB} = \theta - \phi$ , on obtient :

$$l(\theta)^2 - 2 \cdot l_t \cdot \cos(\theta - \phi) \cdot l(\theta) - R^2 + l_t^2 = 0$$

On résout l'équation du deuxième degré et on retient la racine positive, soit :

$$l(\theta) = l_t \cos(\theta - \phi) + (R^2 - l_t^2 \sin^2(\theta - \phi))^{\frac{1}{2}}$$

Domaine 3 :  $[\pi + \beta + \theta_2, \phi + \frac{3\pi}{2} - \beta]$

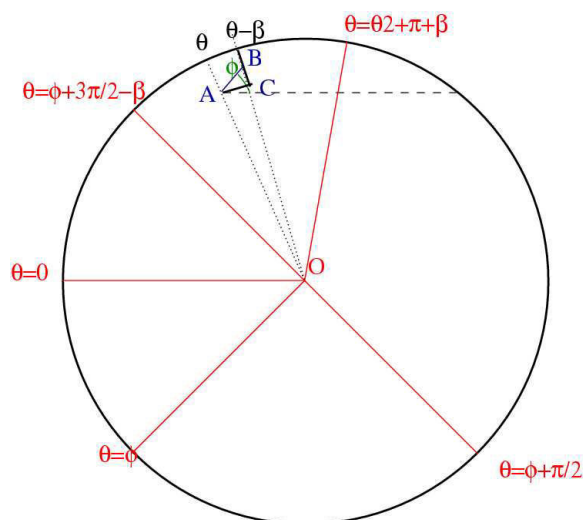


FIG. A.3 – Exemple de releveur appartenant au domaine  $[\pi + \beta + \theta_2, \phi + \frac{3\pi}{2} - \beta]$

En raisonnant sur le triangle ABC rectangle en C, on a :

$$\cos(C\hat{A}B) = \frac{h_p}{AB}$$

or  $AB = l(\theta)$  et  $C\hat{A}B = \phi - \theta + \pi + \beta + \frac{\pi}{2}$  d'où

$$l(\theta) = \frac{h_p}{\sin(\phi - \theta + \beta)}$$

## A.2 Calcul de la hauteur de chute

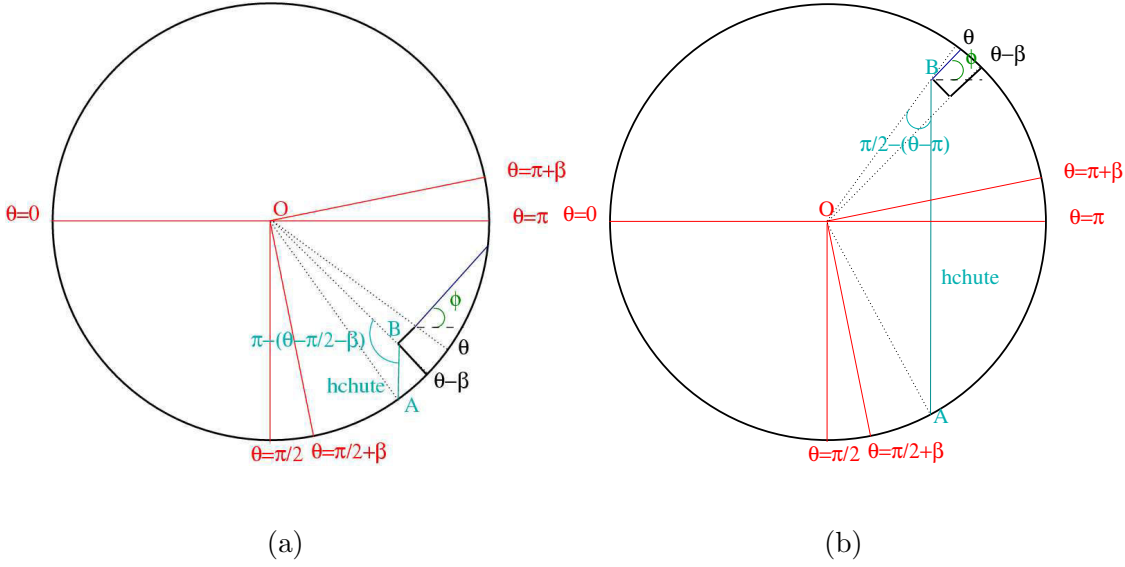


FIG. A.4 - (a) *Domaine 1* :  $\theta \in [\frac{\pi}{2} + \beta, \pi + \beta]$  - (b) *Domaine 2* :  $\theta \in [\pi + \beta, 2\pi]$

Domaine 1 :  $\theta \in [\frac{\pi}{2} + \beta, \pi + \beta]$

En raisonnant sur le triangle OAB, on a :

$$OA^2 = OB^2 + AB^2 - 2 \cdot OB \cdot AB \cdot \cos(\widehat{OBA})$$

Or  $OA = R$ ,  $OB = R - h_o$ ,  $AB = y(\theta)$ ,  $\widehat{OBA} = \frac{\pi}{2} - \theta + \beta$  :

$$y(\theta)^2 - 2 \cdot (R - h_o) \cdot \cos(\frac{\pi}{2} - \theta + \beta) \cdot y(\theta) + (R - h_o)^2 - R^2 = 0$$

Il suffit alors de résoudre l'équation du deuxième degré et de choisir la racine positive :

$$y(\theta) = (R - h_o) \sin(\theta - \beta) + (R^2 - (R - h_o)^2 \cos^2(\theta - \beta))^{\frac{1}{2}}$$

Domaine 2 :  $\theta \in [\pi + \beta, 2\pi]$

En raisonnant encore sur le triangle OAB, avec  $OA = R$ ,  $OB = l_t$ ,  $AB = y(\theta)$ ,  $\widehat{OBA} = \frac{3\pi}{2} - \theta$  :

$$y(\theta)^2 - 2 \cdot l_t \cdot \cos(\frac{3\pi}{2} - \theta) \cdot y(\theta) + l_t^2 - R^2 = 0$$

On résout de nouveau l'équation du deuxième degré en retenant la racine positive :

$$y(\theta) = -l_t \sin(\theta) + (R^2 - l_t^2 \cos^2 \theta)^{\frac{1}{2}}$$



## B

# Équations différentielles décrivant l'évolution morphologique

### B.1 Évolution suivant $z$ du débit numéral total de particules du composé $l$

$$\begin{aligned}
 \frac{d\dot{N}_i^l(z)}{dz} = & \sum_{\substack{j \geq k \\ x_{i-1}^l(z) \leq (x_j^l(z) + x_k^l(z)) \leq x_{i+1}^l(z)}} \left(1 - \frac{1}{2} \delta_{j,k}\right) \eta \beta_{j,k}^l \dot{N}_j^l(z) \dot{N}_k^l(z) - \dot{N}_i^l(z) \sum_{k=1}^M \beta_{i,k}^l \dot{N}_k^l(z) \\
 & + \sum_{k=1}^M n_{i,k}^l \Gamma_k^l \dot{N}_k^l(z) - \Gamma_i^l \dot{N}_i^l(z) \\
 & + J^l \delta_{i,m} S
 \end{aligned} \tag{B.1}$$

avec comme noyau d'agglomération équivalent pour les deux phases solides,  $\beta_{j,k}^l$ , défini par

$$\beta_{j,k}^l = \frac{M_1^2}{F^2 V_r'} \beta_{1,j,k}^l + \frac{\rho_b^2 V_{ca}'}{F^2} \beta_{2,j,k}^l \tag{B.2}$$

et comme fréquence de fragmentation équivalente des deux phase solides,  $\Gamma_i^l$ , définie par

$$\Gamma_i^l = \frac{M_1}{F} \Gamma_{1,i}^l + \frac{\rho_b V_{ca}'}{F} \Gamma_{2,i}^l \tag{B.3}$$

## B.2 Évolution suivant $z$ du débit volumique $\dot{V}_i^l$ du composé $l$

$$\begin{aligned}
 \frac{d\dot{V}_i^l(z)}{dz} = & \sum_{\substack{j \geq k \\ j,k}}^{x_{i-1}^l(z) \leq (x_j^l(z) + x_k^l(z)) \leq x_{i+1}^l(z)} \left(1 - \frac{1}{2} \delta_{j,k}\right) \eta' \beta_{j,k}^l (\dot{N}_j^l(z) \dot{V}_k^l(z) + \dot{N}_k^l(z) \dot{V}_j^l(z)) \\
 & - \dot{V}_i^l(z) \sum_{k=1}^M \beta_{i,k}^l \dot{N}_k^l(z) \\
 & + \sum_{k=1}^M n_{i,k}^{\prime,l} \Gamma_k^l \dot{V}_k^l(z) - \Gamma_i^l \dot{V}_i^l(z) \\
 & + J^l \delta_{i,m} S v_m + K_i^l(z) S
 \end{aligned} \tag{B.4}$$

## B.3 Évolution suivant $z$ du débit surfacique $\dot{A}_i^l$ du composé $l$

$$\begin{aligned}
 \frac{d\dot{A}_i^l(z)}{dz} = & \sum_{\substack{j \geq k \\ j,k}}^{x_{i-1}^l(z) \leq (x_j^l(z) + x_k^l(z)) \leq x_{i+1}^l(z)} \left(1 - \frac{1}{2} \delta_{j,k}\right) \eta' \beta_{j,k}^l (\dot{N}_j^l(z) \dot{A}_k^l(z) + \dot{N}_k^l(z) \dot{A}_j^l(z)) \\
 & - \dot{A}_i^l(z) \sum_{k=1}^M \beta_{i,k}^l \dot{N}_k^l(z) \\
 & + \sum_{k=1}^M n_{i,k}^{\prime,l} \Gamma_k^l \dot{A}_k^l(z) - \Gamma_i^l \dot{A}_i^l(z) \\
 & + J^l \delta_{i,m} S a_m^l + \frac{4}{d_{p,i}^l} S K_i^l(z) - \frac{M}{\tau_{f,i}^l F} \left(\dot{A}_i^l(z) - \dot{N}_i^l(z) a_{i,s}^l\right)
 \end{aligned} \tag{B.5}$$

## B.4 Évolution suivant $z$ du pivot $x_i^l$ du composé $l$

$$\frac{dx_i^l(z)}{dz} = \frac{S}{\dot{N}_i^l} \left( K_i^l + (v_m^l - x_i^l) J^l \delta_{i,m} \right) \tag{B.6}$$

## B.5 Définitions des caractéristiques moyennes des distributions de particules

Les résultats présentés dans ce manuscrit sont présentés en utilisant les diamètre moyens et les dispersions standards des distributions de particules. Afin de pouvoir comparer de manière cohérente les résultats, qu'ils soient issus du modèle à sections, du modèle monodispersé mais

aussi des mesures expérimentales de surface spécifique, nous avons introduit le diamètre de SAUTER moyen des particules primaires

$$d_p = \frac{6 \sum_i N_i x_i}{\sum_i A_i} = \frac{\sum_i N_i n_{p,i} d_{p,i}^3}{\sum_i N_i n_{p,i} d_{p,i}^2} \quad (\text{B.7})$$

La dispersion de la distribution des agglomérats est définie par

$$\begin{aligned} \ln^2(\sigma_{a,g}) &= \frac{1}{9} \int_0^\infty \frac{n(v,t)}{N} \ln^2 \left( \frac{v}{v_{a,g}} \right) dv \\ &= \frac{1}{9} \sum_i \frac{N_i}{N} \ln^2 \left( \frac{x_i}{v_{a,g}} \right) \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

avec

$$N = \int_0^\infty n(v,t) dv = \sum_i N_i \quad (\text{B.9})$$

et

$$\ln v_{a,g} = \int_0^\infty \frac{n(v,t)}{N} \ln v dv = \sum_i \frac{N_i}{N} \ln x_i \quad (\text{B.10})$$

Les définitions des caractéristiques moyennes des particules primaires  $v_{p,g}$ , volume moyen des particules primaires et  $\sigma_{p,g}$  dispersion de la distribution des particules primaires sont définies de manière identique en remplaçant dans les équations B.8 et B.10  $N_i$  par  $N_i n_{p,i}$ ,  $N$  par  $\sum_i N_i n_{p,i}$ ,  $v$  par  $v_p$  et  $x_i$  par  $v_{p,i} = \pi d_{p,i}^3/6$ .



## C

# Détermination des temps de frittage

La méthode proposée dans cette Annexe nous a servi à obtenir les paramètres de préfrittage des poudres d'oxyde d'uranium à partir des essais en four statique. En exprimant la relation 1.23 de la Partie II - Chapitre 1 en fonction du diamètre de la particule primaire  $d_p = \frac{6v_a}{a_a}$ , on obtient :

$$\frac{da_a}{dt} = -\frac{6v_a}{d_p^2} \frac{dd_p}{dt} = -\left(\frac{6v_a}{d_p} - \left(\frac{v_a}{v_p}\right)^{\frac{2}{3}} a_p\right) \frac{1}{\tau_f} \quad (\text{C.1})$$

*i.e.* avec la relation 3.51

$$\frac{d_p^{m-1} dd_p}{1 - \left(\frac{\pi}{6v_a}\right)^{\frac{1}{3}} d_p} = \frac{\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}{K_0 T} dt \quad (\text{C.2})$$

Cette relation peut alors être intégrée sur la durée de l'expérience.

$$\int_{d_{p,0}}^{d_{p,f}} \frac{d_p^{m-1} dd_p}{1 - 4 \left(\frac{\pi}{6v_a}\right)^{\frac{1}{3}} d_p} = \int_0^{t_f} \frac{\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}{K_0 T} dt \quad (\text{C.3})$$

*i.e.* avec  $m = 4$  et  $\Omega = 4 \left(\frac{\pi}{6v_a}\right)^{\frac{1}{3}}$

$$\left[ -\ln\left(\frac{\Omega d_p - 1}{\Omega^4}\right) - \frac{2\Omega^2 d_p^3 + 3\Omega d_p^2 + 6d_p}{6\Omega^3} \right]_{d_{p,0}}^{d_{p,f}} = \int_0^{t_f} \frac{\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}{K_0 T} dt \quad (\text{C.4})$$

Une séparation des variables pour la relation 1.25 proposée par [Johannessen et al. 2000] dans la Partie II - Chapitre 1 donne également :

$$\int_{d_{p,0}}^{d_{p,f}} \frac{d_p^{n-1} dd_p}{(2 - 2^{2/3}) \left(1 - \left(\frac{\pi}{6v_a}\right) \frac{d_p^3}{v_a}\right)} = \int_0^{t_f} \frac{\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}{K_0 T} dt \quad (\text{C.5})$$

*i.e.* avec  $\Phi_1 = 2 - 2^{2/3}$  et  $\Phi_2 = \frac{\pi}{6v_a}$  et  $m = 4$

$$\left[ \frac{1}{\Phi_1} \left( -\frac{d_p}{\Phi_2} + \frac{\ln \left( d_p^2 \Phi_2^{2/3} + d_p \Phi_2^{1/3} + 1 \right)}{6\Phi_2^{4/3}} + \frac{\tan^{-1} \left( \frac{2d_p \Phi_2^{2/3} + \Phi_2^{1/3}}{\sqrt{3}\Phi_2^{1/3}} \right)}{\sqrt{3}\Phi_2^{4/3}} - \frac{\ln \left( \frac{d_p \Phi_2^{1/3} - 1}{\Phi_2^{1/3}} \right)}{3\Phi_2^{4/3}} \right) \right]_{d_{p_0}}^{d_{p_f}} = \int_0^{t_f} \frac{\exp \left( -\frac{E_a}{RT} \right)}{K_0 T} dt \quad (\text{C.6})$$

Le calcul de  $\int_0^{t_f} \frac{\exp \left( -\frac{E_a}{RT} \right)}{K_0 T} dt$  dans les relations C.4 et C.6 nécessite de faire une hypothèse sur l'évolution de la température. En faisant l'hypothèse que la température reste constante au cours de l'expérience, on peut écrire :

$$\int_0^{t_f} \frac{\exp \left( -\frac{E_a}{RT} \right)}{K_0 T} dt = \frac{t_f \exp \left( -\frac{E_a}{RT} \right)}{K_0 T} \quad (\text{C.7})$$

ce qui permet, à partir de deux essais expérimentaux, d'obtenir la valeur de  $K_0$  et donc celles du facteur pré-exponentiel  $k_0$  et de l'énergie d'activation du frittage. Les courbes de température obtenues grâce au thermocouple plongé dans la poudre montrent que la température de la poudre ne reste pas constante au cours de l'essai. Il faut donc prendre en compte l'évolution de la température avec le temps *i.e.*  $T = f(t)$ . La courbe de température obtenue expérimentalement est ajustée à l'aide de segments de droites *i.e.*

$$T = a_i t + b_i \text{ valable pour l'intervalle } [t_i, t_{i+1}] \quad (\text{C.8})$$

avec  $i \in [1, N - 1]$  et  $t_1 = 0$  et  $t_N = t_f$

Il s'agit alors de calculer l'intégrale suivante :

$$\begin{aligned} I &= \int_{\alpha}^{\beta} \frac{\exp \left( -\frac{E_a}{RT} \right)}{T} dT = - \int_{\frac{E_a}{R\alpha}}^{\frac{E_a}{R\beta}} \frac{\exp(-X)}{X} dX \\ &= E_1 \left( \frac{E_a}{R\beta} \right) - E_1 \left( \frac{E_a}{R\alpha} \right) \end{aligned} \quad (\text{C.9})$$

d'où :

$$\int_0^{t_f} \frac{\exp \left( -\frac{E_a}{RT} \right)}{K_0 T} dt = \sum_{i=1}^{N-1} \frac{1}{a_i K_0} \left( E_1 \left( \frac{E_a}{RT_{i+1}} \right) - E_1 \left( \frac{E_a}{RT_i} \right) \right) \quad (\text{C.10})$$

avec  $E_1(z) = \int_z^{\infty} \frac{\exp(-t)}{t} dt$

On obtient donc une équation avec un couple d'inconnues ( $K_0, E_a$ ) et à partir de deux essais expérimentaux, il est donc possible de les déterminer.

# Bibliographie

- [Ablitzer 1999] Ablitzer C. 1999, *Etude de la formation de poudre dans des jets réactifs*, Thèse de doctorat, INPG et Ecole des Mines de Sait-Etienne
- [Ablitzer 2000a] Ablitzer C. 2000a, *Etude de la conversion voie sèche - Modélisation de l'étape d'hydrolyse et confrontation à l'expérience*, Note technique NT LCU 188, C.E.A
- [Ablitzer 2000b] Ablitzer C. 2000b, *Fiches de résultats - Bilan des caractérisations de deux lots d'UO<sub>2</sub> voie sèche de la campagne CVS1*, Note technique F.R. LCU 065, CEA
- [Ablitzer 2001] Ablitzer C. 2001, *Etude de la conversion voie sèche - Etude et modélisation de la morphologie des particules d'UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>*, Note technique NT LCU 201, CEA
- [Ablitzer 2003] Ablitzer C. 2003, *Etude de la conversion voie sèche - Evolutions morphologiques des poudres en fours statiques et four tournant*, Note technique NT LCU 006, CEA
- [Ablitzer et al. 2002] Ablitzer C., Bertaux C., et Marion F. 2002, *Etude de la conversion voie sèche - Etude de l'influence des caractéristiques de la poudre d'UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> sur la poudre d'UO<sub>2</sub>*, Note technique NT LCU 217, CEA
- [Abouzeid et Fuerstenau 1980] Abouzeid A. et Fuerstenau D. 1980, A study of the hold-up in rotary drums with discharge end constrictions, *Powder Technology* 25 :21–29
- [Adler et Mills 1979] Adler P. et Mills P. 1979, *Journal of Rheology* 23 :25
- [Afacan et Masliyah 1990] Afacan A. et Masliyah J. 1990, Solids hold-up in rotary drums, *Powder Technology* 61 :179–184
- [Akhtar et al. 1994] Akhtar M., Lipscomb G., et Pratsinis S. 1994, Monte Carlo simulation of particle coagulation and sintering, *Aerosol Science and Technology* 21 :83–93
- [Allen 1990] Allen T. (ed.) 1990, *Particle size measurement - Powder sampling and particle measurement*, Vol. 1, Kluwer Academic, Dordrecht
- [Asnaghi et al. 1992] Asnaghi D., Carpineti M., Giglio M., et Sozzi M. 1992, Coagulation kinetics and aggregate morphology in the intermediate regimes between diffusion-limited and reaction-limited cluster aggregation, *Physical review A* 45 :1018–1023
- [Bagnold 1954] Bagnold R. A. 1954, Experiments on a gravity free dispersion of large solid spheres in a Newtonian fluid under shear, 330 :49–63
- [Baker 1988] Baker C. 1988, The design of flights in cascading rotary dryers, *Drying Technology* 6 :631–653

- [Baker 1992] Baker C. 1992, Air-solids drag in cascading rotary dryers, *Drying Technology* 10(2) :365–393
- [Balek 1970] Balek V. 1970, Temperature-dependence of characteristic properties of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders, *Journal of Material Science Letters* 5 :714–718
- [Batterham et al. 1981] Batterham R., Halls J., et Barton G. 1981, in *Proceedings of the 3rd International Symposium on Agglomeration*, page A136, Nuernberg
- [Bemrose et Bridgwater 1987] Bemrose C. et Bridgwater J. 1987, A review of attrition and attrition test methods, *Powder Technology* 49 :97–126
- [Bernache-Assolant 1993] Bernache-Assolant D. (ed.) 1993, *Chimie-Physique du frittage*, Hermès, Paris
- [Bernard Michel 1999] Bernard Michel B. 1999, *Caractérisation granulométrique et morphologique de particules cristallines. Applications en cristallisation et en précipitation.*, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine
- [Bideau et Hansen 1993] Bideau D. et Hansen A. (eds.) 1993, *Disorder and granular media*, Elsevier Science Publishers B.V, Paris
- [Blumberg et Schünder 1995] Blumberg W. et Schünder E. U. 1995, Transversale Schüttgutbewegung und konvektiver Stoffübergang in Drehrohren - Teil 1 / Ohne Hubschaufeln., *Chemical Engineering and Processing* 35 :395–405
- [Boateng 1998] Boateng A. A. 1998, Boundary layer modeling of granular flow in the transverse plane of a partially filled rotating cylinder, *International Journal of Multiphase Flow* 24(3) :499–521
- [Borts et Gupalo 1971] Borts M. et Gupalo P. 1971, *Theo. Found. Chem. Eng.* 5 :383
- [Boutin-Lacombe 1995] Boutin-Lacombe S. 1995, *Modélisation de la conversion de l'hexafluorure d'uranium en dioxyde d'uranium par un procédé en voie sèche*, Thèse de doctorat, Université de Rouen, Rouen
- [Brun 1997] Brun C. 1997, *Modélisation de la cinétique de réduction d'oxydes d'uranium par hydrogène. Réactivités de germination et de croissance*, Thèse de doctorat, INPG et Ecole des Mines de Saint-Etienne, Saint-Etienne
- [Cao et Langrish 1999] Cao W. et Langrish T. 1999, Comparison of residence time models for cascading rotary dryers, *Drying Technology* 17(4) :825–836
- [Castel ] Castel B., in *Techniques de l'ingénieur, Traité de Génie des Procédés.*, Vol. J 3380, pages 1–26
- [Chaillot 2000] Chaillot D. 2000, *Etude du mécanisme de réduction du difluorure d'uranyle par le dihydrogène en présence de vapeur d'eau*, Thèse de doctorat, Université d'Aix-Marseille I, Marseille
- [Chermant 1992] Chermant J. (ed.) 1992, *Caractérisation des poudres et des céramiques*, Hermès, Paris



- 
- [Chevrel 1990] Chevrel H. 1990, *Frittage à basse température du dioxyde d'uranium en conditions de surstoechiométrie temporaire*, Thèse de doctorat, Université de Limoges, Limoges
- [Collins 1981] Collins J. 1981, *Failure of materials in mechanical design*, New York
- [Danckwerts 1953] Danckwerts P. 1953, Continuous flow systems - distribution of residence times, *Chemical Engineering Science* 2 :1
- [Das Gupta et al. 1991] Das Gupta S., Khakhar D., et Bhatia S. 1991, Axial transport of granular solids in horizontal rotating cylinders. Part 1 : Theory, *Powder Technology* 67 :145–151
- [David et al. 1991] David R., Villermaux J., Marshal P., et Klein J. 1991, Crystallization and precipitation engineering IV. Kinetic model for adipic acid crystallization, *Chemical Engineering Science* 46 :1129–1136
- [Davis 1984] Davis R. 1984, The rate of coagulation of a dilute polydisperse system of sedimenting spheres, *Journal of Fluids Mechanics* 145 :179–199
- [Debacq 2001] Debacq M. 2001, *Etude et modélisation des fours tournants de défluoration et réduction du difluorure d'uranyle*, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine
- [Dehaut et al. 2001] Dehaut P., Bourgeois L., et Chevrel H. 2001, Activation energy of UO<sub>2</sub> and UO<sub>2+x</sub> sintering, *Journal of Nuclear Materials* 299 :250–259
- [Di Muzio et al. 2000] Di Muzio F., Masi M., et Carrà S. 2000, Modeling of aerosol deposition of titania thin films, *Materials Chemistry and Physics* 66 :286–293
- [Ding et al. 2002a] Ding Y. L., Forster R., Seville J. P. K., et Parker D. J. 2002a, Granular motion in rotating drums : bed turnover time and slumping-rolling transition, *Powder Technology* 124(1-2) :18–27
- [Ding et al. 2002b] Ding Y. L., Forster R., Seville J. P. K., et Parker D. J. 2002b, Segregation of granular flow in the transverse plane of a rolling mode rotating drum, *International Journal of Multiphase Flow* 28(4) :635–663
- [Ding et al. 2001] Ding Y. L., Forster R. N., Seville J. P. K., et Parker D. J. 2001, Scaling relationships for rotating drums, *Chemical Engineering Science* 56(12) :3737–3750
- [Earner 1994] Earner N. 1994, *The effect of air flow on the movement of solids in rotary drums*, Thèse de doctorat, University of Queensland
- [Emeruwa 1989] Emeruwa E. 1989, *Compressibilité des poudres - Influence de la morphologie des poudres et actions d'une impulsion ultrasonore*, Thèse de doctorat, Université de Limoges
- [Emeruwa et al. 1991] Emeruwa E., Jarrige E. J., et Mexmain J. 1991, Application of mercury porosimetry to powder (UO<sub>2</sub>) analysis, *Journal of Nuclear Materials* 184 :53–58
- [Family et al. 1985] Family F., Meakin P., et Vicsek T. 1985, Cluster size distribution in chemically controlled cluster-cluster aggregation, *Journal of Chemical Physics* 83 :4144–4150
- [Fan et Ahn 1961] Fan L. et Ahn Y. 1961, Axial dispersion of solids in rotary solide flow systems, *Applicate Science Research* A10 :465

- [Favre 1977] Favre P. 1977, *Etude de la pyrohydrolyse réductrice du fluorure d'uranyle en dioxyde d'uranium*, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon I, Lyon
- [Frenkel 1945] Frenkel J. 1945, Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tension., *Journal of Physics* 9(5) :385–391
- [Frenklach et Harris 1987] Frenklach S. et Harris S. 1987, Dynamic modeling using the method of moments, *Journal of Colloid Interface Science* 118 :252–261
- [Friedlander et Wu 1994] Friedlander S. K. et Wu M. K. 1994, Linear rate law for the decay of the excess surface area of a coalescing solid particle., *Physical Review B* 49 :3622–3624
- [Friedlander 1977] Friedlander S. 1977, *Smoke, dust and haze : fundamentals of aerosol behavior*, Wiley, New York
- [Fuchs 1934] Fuchs N. 1934, *Zeitschrift Physik*. 89 :736–743
- [Fuchs 1964] Fuchs N. 1964, *The mechanics of aerosols*, Pergamon Press, Oxford
- [Fulconis 1996] Fulconis J. 1996, *Etude de la déshydratation et de la réduction directe du fluorure d'uranyle*, Thèse de doctorat, Université de Provence (Aix Marseille III)
- [German 1996] German R. M. (ed.) 1996, *Sintering theory and practice.*, Wiley-Interscience, New-York
- [Gmachowski 2002] Gmachowski L. 2002, Hydrodynamics of aggregated media, *Journal of Colloid Interface Science* 123 :114–125
- [Grasseli et Herrmann 1997] Grasseli Y. et Herrmann H. 1997, On the angles of dry granular heaps, *Physical Review A* 246 :301–312
- [Groen et al. 1986] Groen G., Ferment J., Gronneveld M., Decler J., et Delva A. 1986, *Scaling down of the calcination process for industrial catalyst manufacturing*, Amsterdam
- [Harr 1977] Harr M. E. (ed.) 1977, *Mécanique des milieux formés de particules*, Presses Polytechniques Romandes, Paris
- [Harris et Maricq 2002] Harris S. J. et Maricq M. M. 2002, The role of fragmentation in defining the signature size distribution of diesel soot, *Journal of Aerosol Science* 33(6) :935–942
- [Hatzilyberis et Androutsopoulos 1999] Hatzilyberis K. et Androutsopoulos G. 1999, An RTD study for the flow of lignite particles through a pilot rotary dryer, *Drying Technology* 17(4) :759–774
- [Hehl et al. 1978] Hehl M., Kroger H., Helmrich H., et Schugerl K. 1978, Longitudinal mixing in a rotating cylinders - Part 1. Theory, *Powder Technology* 20 :29
- [Hidy 1965] Hidy G. 1965, On the theory of the coagulation of noninteracting particles in brownian motion, *Journal of Colloid Interface Science* 29 :123–144
- [Hiram et Nir 1983] Hiram Y. et Nir A. 1983, *Journal of Colloid and Interface Science* 95 :462
- [Hogg 1990] Hogg R. 1990, in T. I. o. C. Engineers (ed.), *Iche-5th international symposium on agglomeration*, pages 483–493, Rugby

- 
- [Hounslow et al. 1988] Hounslow M., Ryall R., et Marshall V. 1988, A discretized population balance for nucleation, growth and aggregation, *A.I.Ch.E Journal* 34 :1821–1832
- [Huber 2000] Huber J. 2000, *La formation des poussières dans un four électrique d'aciérie.*, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine
- [Jia et al. 2000] Jia X., Wedlock D., et Williams R. 2000, Simulation of simultaneous aggregation and sedimentation, *Minerals Engineering* 13 :1349–1360
- [Johannessen et al. 2000] Johannessen T., Pratsinis S. E., et Livbjerg H. 2000, Computational fluid-particle dynamics for the flame synthesis of alumina particles, *Chemical Engineering Science* 55(1) :177–191
- [Johnson et al. 1996] Johnson C., Li X., et Logan B. 1996, Settling velocities of fractal aggregates, *Environmental Science & Technology* 30 :1911–1918
- [Jullien 1986] Jullien R. 1986, Les phénomènes d'agrégation et les agrégats fractals., *Annual Telecommunications* 41(7-8) :343–372
- [Kamke 1984] Kamke F. 1984, *Engineering analysis of a rotary dryer : Drying of wood particles*, Thèse de doctorat, Oregon State University, Corvallis, Oregon
- [Kao et Mason 1975] Kao S. et Mason S. 1975, *Nature* 253 :619
- [Kelly et O'Donnell 1968] Kelly J. et O'Donnell P. 1968, Dynamics of granular material in rotary dryers and coolers, *Drying Technology* 29 :34–44
- [Kelly et O'Donnell 1992] Kelly J. et O'Donnell P. 1992, Flight design in rotary dryers, *Drying Technology* 10 :979–993
- [Knörr et al. 1989] Knörr D., Cannon R., et Coble R. 1989, An analysis of diffusion and diffusional creep in stoichiometric and hyperstoichiometric uranium dioxide, *Acta Metallurgica* 8 :2103
- [Koch et Friedlander 1990] Koch W. et Friedlander S. 1990, The effect of particle coalescence on the surface area of a coagulating aerosol, *Journal of colloid and interface Science* 140(2) :419–427
- [Kodas et Hampden-Smith 1999] Kodas T. et Hampden-Smith M. 1999, *Aerosol processing of materials*, Wiley-Vch, New-York
- [Kohav et al. 1995] Kohav T., Richardson J., et Luss D. 1995, Axial dispersion of solid particles in a continuous rotary kiln, *AIChE Journal* 41 :2465–2475
- [Kostoglou 2003] Kostoglou M. 2003, Exact self similar solutions to the fragmentation equation with the homogeneous discrete kernel, *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications* 320 :84–96
- [Kostoglou et Karabelas 2002] Kostoglou M. et Karabelas A. 2002, An assessment of low-order methods for solving the breakage equation, *Powder Technology* 127 :116–127
- [Kramers et Croockewit 1952] Kramers H. et Croockewit P. 1952, The passage of granular solids through inclined rotary kilns, *Chemical Engineering Science* 1 :259–265

- [Kruis et al. 1993] Kruis F., Kusters K., et Pratsinis S. 1993, A simple model for the evolution of the characteristics of aggregate particles undergoing coagulation and sintering, *Aerosol Science Technology* 13 :514–526
- [Kumar et Ramkrishna 1996a] Kumar S. et Ramkrishna D. 1996a, On the solution of population balance equations by discretization–I. A fixed pivot technique, *Chemical Engineering Science* 51(8) :1311–1332
- [Kumar et Ramkrishna 1996b] Kumar S. et Ramkrishna D. 1996b, On the solution of population balance equations by discretization–II. A moving pivot technique, *Chemical Engineering Science* 51(8) :1333–1342
- [Kumar et Ramkrishna 1997] Kumar S. et Ramkrishna D. 1997, On the solution of population balance equations by discretization–III. Nucleation, growth and aggregation of particles, *Chemical Engineering Science* 52(24) :4659–4679
- [Kusters 1991] Kusters K. 1991, *The influence of turbulence on aggregation of small particles in agitated vessels*, Thèse de doctorat, Eindhoven University of Technology, Pays Bas
- [Lai et al. 1972] Lai F. S., Friedlander S., Pich J., et Hidy G. 1972, The self-preserving particle size distribution for the brownian coagulation in the free-molecule regime, *Journal of colloid and interface Science* 39(2) :395–405
- [Landgrebe et Pratsinis 1990] Landgrebe J. et Pratsinis S. 1990, A discrete-sectionnal model for powder production by gas-phase chemical reaction and aerosol coagulation in the free-molecular regime, *Journal of Colloid and Interface Science* 163 :63–86
- [Langrish 1989] Langrish T. 1989, *The mathematical modelling of cascading rotary dryers*, Thèse de doctorat, Oxford University, Oxford, England
- [Langrish 1993] Langrish T. 1993, The assesment of a model for particle transport in the absence of air flow through cascading rotary dryers, *Powder Technology* 74 :61–65
- [Lebas et al. 1995] Lebas E., Hanrot F., Ablitzer D., et Houzelot J. 1995, Experimental study of residence time, particle movement and bed depth profile in rotary kilns, *Canadian Journal of Chemical Engineering* 73 :173–179
- [Ledac 1982] Ledac A. 1982, *Analyse et essai d'interprétation des relations entre les caractéristiques des poudres, leur compressibilité, leur compactibilité et leur frittabilité.*, Note technique Compte-rendu DTP/SECC n°DR0792, CEA
- [Lee et al. 2000] Lee D., Bonner J., Garton L., Ernest A., et Autenrieth R. 2000, Modeling coagulation kinetics incorporating fractal theories : a fractal rectilinear approach, *Water resources* 34 :1987–2000
- [Lehtinen et al. 1996] Lehtinen K. E. J., Windeler R. S., et Friedlander S. K. 1996, Prediction of nanoparticle size and the onset of dendrite formation using the method of characteristic times, *Journal of Aerosol Science* 27(6) :883–896

- 
- [Lepeytre 2002] Lepeytre C. 2002, *Etude de la réduction de l'UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> - Influence de la température, de la vapeur d'eau, du dihydrogène et du fluorure d'H<sub>2</sub>*, Thèse de doctorat, Université Montpellier II, Montpellier
- [Lerat et Le Mer 2001] Lerat P. et Le Mer D. 2001, *Etude du critère d'agglomération turbulente de poudre d'uranium dans un four tournant*, Rapport de projet d'axe, Ecole des Mines de Nancy
- [Levich 1962] Levich V. 1962, *Physicochemical hydrodynamics*, New York
- [Li et al. 2002] Li S., Chi Y., Li R., Zhang Z., Huang J., Yan J., et Cen K. 2002, Axial transport and residence time of MSW in rotary kilns : Part 2. Theoretical and optimal analyses, *Powder Technology* 12(3) :228–240
- [Madec 2000] Madec L. 2000, *Conception, mise en oeuvre et modélisation d'un procédé d'agglomération submicroniques en vue de les rendre filtrables et redispersables*, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy
- [Maiya 1971] Maiya P. 1971, Surface diffusion, surface free energy and grain boundary free energy of uranium dioxide, *Journal of Nuclear Materials* 40 :57
- [Mandelbrot 1977] Mandelbrot B. (ed.) 1977, *The fractal geometry of Nature*, W.H. Freeman and Company, New-York
- [Marchal et al. 1990] Marchal P., David R., Klein J., et Villermaux J. 1990, Crystallization and precipitation engineering - I. An efficient method for solving population balances in crystallization with agglomeration, *Chemical Engineering Science* 43 :59–67
- [Matchett et Sheikh 1990] Matchett A. et Sheikh M. 1990, An improved model of particle motion in cascading rotary dryers, *Trans. I. Chem. E* 68 :139–148
- [Matsoukas et Friedlander 1991] Matsoukas T. et Friedlander S. 1991, Dynamics of aerosols agglomerate formation., *Journal of colloid and interface Science* 146(2) :495–506
- [Matzke 1983] Matzke H. 1983, Diffusion processes and surface effects in non stoichiometric nuclear fuel oxides UO<sub>2+x</sub> and (U,Pu)O<sub>2+x</sub>, *Journal of Nuclear Materials* 114 :121
- [Maury et al. 1995] Maury C., Fort C., Masson S., Chotard A., Guedeney P., et Perrais C. 1995, *Programme de R&D concernant l'élaboration UO<sub>2</sub> voie sèche*, Note technique NT LTpu 040, CEA
- [Mellmann 2001] Mellmann J. 2001, The transverse motion of solids in rotating cylinders—forms of motion and transition behavior, *Powder Technology* 118(3) :251–270
- [Moulard 1988] Moulard M. 1988, *Oxydation de poudre d'UO<sub>2</sub> 350° C-550° C-950° C 2 heures pour examen MEB au CSV*, Note technique MM/AMB-SPO/650, FBFC
- [Mu et Perlmutter 1980] Mu J. et Perlmutter D. 1980, The mixing of granular solids in a rotary cylinder, *AIChE Journal* 26(6) :928
- [Mureau 1992] Mureau P. 1992, *Modélisation d'un four rotatif de conversion de l'hexafluorure d'uranium en dioxyde d'uranium*, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, Toulouse

- [Nicmanis et Hounslow 1996] Nicmanis M. et Hounslow M. 1996, A finite element analysis of the steady state population balance equation for particulate systems : aggregation and growth, *Computers Chemical Engineering* 20 :S261–S266
- [Perrais 2000] Perrais C. 2000, *Etude de la conversion voie sèche - Bilan de la première campagne d'essai - CVS1.*, Note technique NTLCU 171, CEA Cadarache
- [Perrin 2002] Perrin S. 2002, *Modélisation de la cinétique de transformations non isothermes et (ou) non isobares. Application à la déshydroxylation de la kaolinite et à la réduction de l'octoxyde de triuranium par hydrogène*, Thèse de doctorat, INPG et Ecole des Mines de Saint-Etienne, Saint-Etienne
- [Perry et Chilton 1974] Perry R. et Chilton C. 1974, *Handbook*, McGraw-Hill
- [Pratsinis 1988] Pratsinis S. 1988, Simultaneous nucleation, condensation and coagulation kernel in aerosol reactors, *Journal of Colloid Interface Science* 124 :416–426
- [Press et al. 1992] Press W., Teukolsky S., Vetterling W., et Flannery B. 1992, *Numerical recipes in Fortran 77 : The art of scientific computing*, Cambridge
- [Ramkrishna 1985] Ramkrishna D. 1985, The status of population balance, *Reviews in Chemical Engineering* 3(1) :49–95
- [Ramkrishna 2000] Ramkrishna D. 2000, *Population balances-theory and applications to particulate systems in engineering*, Academic Press, San Diego
- [Randolph et Larson 1971] Randolph A. et Larson M. 1971, *The theory of particulate processes*, Academic Press, New York
- [Reerink et Overbeek 1954] Reerink H. et Overbeek J. 1954, The rate of coagulation as a measure of the stability of silver iodide sols, *Discussions of the Faraday Society* 18 :74–84
- [Reich et Vold 1959] Reich I. et Vold R. 1959, *J. Phys.Chem.* 63 :1497
- [Revol et al. 2001] Revol D., Briens C., et Chabagno J. 2001, The design of flights in rotary dryers, *Powder Technology* 121 :230–238
- [Rogers et Gardner 1979] Rogers R. et Gardner P. 1979, A Monte Carlo method for simulating dispersion and transport through horizontal rotary cylinder, *Powder Technology* 23 :159–167
- [Rosner et Tandon 1994] Rosner D. et Tandon P. 1994, Prediction and correlation of accessible area of large multiparticle aggregates, *AIChE Journal* 40(7) :1167–1181
- [Rumpf 1970] Rumpf H. 1970, *Chemical Engineering Technology* 42 :538–540
- [Rutgers 1965] Rutgers R. 1965, Longitudinal mixing of granular material flowing through a rotary cylinder : Part 1 - Descriptive and theoretical, *Chemical Engineering Science* 20 :1079–1087
- [Saeman 1951] Saeman W. 1951, Passage of solids through rotary kilns, factors affecting time of passage, *Chemical engineering Progress* 47(10) :508–514

- 
- [Sai et al. 1990] Sai P., Surender G., Damodaran A., Suresh V., Philip Z., et Sankaran K. 1990, Residence time distribution and material flow studies in a rotary kiln, *Metallurgical Transactions B* 21B :1005–1011
- [Sastry et Fuesternau 1977] Sastry K. et Fuesternau D. 1977, Size distribution of agglomerates in coalescing dispersed phase systems, *I&EC Fundamentals* 9(1) :145–149
- [Sastry et Lofftus. 1990] Sastry K. et Lofftus. K. 1990, in *Iche-5th international symposium on agglomeration*, pages 623–631, The Institution of Chemical Engineers, Rugby
- [Savage 1979] Savage S. B. 1979, Gravity flow of cohesionless granular materials in chutes and channels, *Journal of Fluid Mechanics* 92 :53–96
- [Schofield et Glikin 1962] Schofield F. et Glikin P. 1962, Rotary driers and coolers for granular fertilizers, *Drying Technology* 40 :183–190
- [Scott 1968] Scott W. 1968, Analytic studies of cloud droplet coalescence, *Journal of Atmospheric Science* 25 :54
- [Seinfeld 1986] Seinfeld J. 1986, *Atmospheric chemistry end physics of air pollution*, New York
- [Seleznev et Naumenko 1976] Seleznev V. et Naumenko N. 1976, Kinetics of hydrolysis of uranyl fluoride in mixtures of water and hydrogen fluoride vapors, *Kinetika i Kataliz* 17 :601–607
- [Sherritt et Caple 1993] Sherritt R. et Caple R. 1993, The movements of solids through flighted rotating drums. Part I Model formulation, *Canadian Journal of Chemical Engineering* 71 :337–346
- [Sherritt et Caple 1994] Sherritt R. et Caple R. 1994, The movements of solids through flighted rotating drums. Part II Solids-gas Interaction and model validation, *Canadian Journal of Chemical Engineering* 72 :240–248
- [Shin et Lee 1997] Shin H. et Lee B. 1997, Agglomeration parameter, aggregation number and aggregate porosity, *Journal of Materials Science* 32 :4803–4806
- [Smoluchowski 1917] Smoluchowski M. 1917, Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik Kolloider Lösungen, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 92 :129–166
- [Spicer et al. 2002] Spicer P. T., Chaoul O., Tsantilis S., et Pratsinis S. E. 2002, Titania formation by TiCl<sub>4</sub> gas phase oxidation, surface growth and coagulation, *Journal of Aerosol Science* 33(1) :17–34
- [Spurling et al. 2000] Spurling R., Davidson J., et Scott D. 2000, The no-flow problem for granular material in rotating kilns and dish granulators, *Chemical Engineering Science* 55 :2303–2313
- [Tambo et Watanabe 1979] Tambo N. et Watanabe Y. 1979, Physical characteristics of flocs I : The floc density function and aluminiumfloc, *Water Research* 13 :429
- [Tandon et Rosner 1999] Tandon P. et Rosner D. 1999, Monte Carlo simulation of particle aggregation and simultaneous restructuring, *Journal of Colloid Interface Science* 213 :273–286

- [Thümmeler et Oberacker 1993] Thümmeler F. et Oberacker R. 1993, *Introduction to powder technology*, The Institute of Materials, London.
- [Tontrup et al. 2000] Tontrup C., Gruy F., et Cournil M. 2000, Turbulent aggregation of titania in water, *Journal of Colloid and Interface Science* 229 :511
- [Tsantilis et al. 2002] Tsantilis S., Kammler H. K., et Pratsinis S. E. 2002, Population balance modeling of flame synthesis of titania nanoparticles, *Chemical Engineering Science* 57(12) :2139–2156
- [Tsantilis et Pratsinis 2000] Tsantilis S. et Pratsinis S. 2000, Evolution of primary and aggregate particle size distributions by coagulation and sintering, *AIChE Journal* 46(2) :407–415
- [Vahl et Kigma 1952] Vahl L. et Kigma W. 1952, Transport of solids through horizontal rotary cylinders, *Chemical Engineering Science* 1 :253
- [Van Peborgh Gooch et Houslow 1996] Van Peborgh Gooch J. et Houslow M. 1996, Monte Carlo simulation of size-enlargement mechanisms in crystallisation, *American Institute of Chemical Engineering Journal* 42 :1864–1874
- [Vemury et al. 1994] Vemury S., Kusters K., et Pratsinis S. 1994, in *Proceedings of the International Particle Technology Forum*, Vol. 2, page 350
- [Verkoeijen et al. 2002] Verkoeijen D., A. Pouw G., M. H. Meesters G., et Scarlett B. 2002, Population balances for particulate processes—a volume approach, *Chemical Engineering Science* 57(12) :2287–2303
- [Vold 1963] Vold M. 1963, Computer simulation of floc formation in a colloidal suspension, *Journal of Colloid Science* 18 :684–695
- [Wang et al. 1994] Wang F., Cameron I., Litster J., et Rudolph V. 1994, in *Proceedings of the 9th International Drying Symposium*, pages 1327–1334
- [Wes et al. 1976] Wes G., Drinkenburg A., et Stermerding S. 1976, Solids mixing and residence time distribution in a horizontal rotary drum reactor, *Powder Technology* 13 :177–184
- [Wightman et al. 1998] Wightman C., Moakhar M., Muzzio F., et Walton O. 1998, Simulation of flow and mixing of particles in a rotating and rocking cylinder, *AIChE Journal* 44 :1266–1276
- [Wu et Friedlander 1992] Wu M. et Friedlander S. 1992, Enhanced power law agglomerate growth in the free molecule regime, *Journal of Aerosol Science* 24(3) :273–282
- [Xiong et Pratsinis 1993] Xiong Y. et Pratsinis S. 1993, Formation of agglomerate particule by coagulation and sintering part i : a two-dimensionnal solution of the population balance equation, *Journal of Aerosol science* 24(3) :283–300



## Résumé

La poudre d'UO<sub>2</sub> utilisée pour la fabrication des pastilles de combustible UO<sub>2</sub> est obtenue en France par une conversion par voie sèche d'UF<sub>6</sub> gazeux. Dans le cadre d'une optimisation du procédé, l'étape de pyrohydrolyse réductrice de l'UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> en UO<sub>2</sub>, mise en œuvre dans un four tournant incliné muni de barres de relevage, est étudiée. L'objectif est de développer un modèle décrivant l'évolution morphologique des poudres dans le four tournant, de façon à disposer d'un outil de prédiction des caractéristiques morphologiques de la poudre d'UO<sub>2</sub> en fonction de ses conditions d'élaboration. La première partie du travail a consisté à modéliser le transport de la poudre dans le four, en décrivant notamment les échanges entre la phase dense (lit de poudre) et la phase dispersée (pluie de particules en suspension). Une des originalités du modèle développé est la prise en compte fine du rôle des releveurs pour le calcul des variables dynamiques. La seconde partie a consisté à identifier, décrire et coupler au modèle dynamique précédent les phénomènes responsables des évolutions morphologiques (agglomération brownienne, agglomération par sédimentation différentielle, préfrittage, fragmentation, transformations chimiques par ex-nucléation ou par croissance). En résolvant un bilan de population, le modèle prédit l'évolution granulométrique de la poudre, pour des valeurs données des paramètres physiques caractéristiques des différents phénomènes. Les résultats des calculs dynamiques et morphologiques ont été comparés aux mesures disponibles.

**Mots-clés:** Dioxyde d'uranium, four tournant avec releveurs, modélisation, bilan de population, agglomération, poudre.

## Abstract

In France, the UO<sub>2</sub> powder used for the manufacturing of fuel pellets is produced by a dry conversion process  $UF_6 \rightarrow UO_2F_2 \rightarrow UO_2$ . The reducing pyrohydrolysis of UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> into UO<sub>2</sub> is carried out in an inclined rotary kiln equipped with lifters. The main purpose of this work is to develop a model describing the morphological evolution of the powders in the rotary kiln, in order to have a tool for predicting the morphological characteristics of the UO<sub>2</sub> powder according to the operating conditions. The first part of this work consisted in modelling the transport of the powder in the furnace and in describing the mass transfer between the dense phase (powder bed) and the dispersed phase (airborne particles). A strong feature of the model developed is its ability to take into account the role of the lifters for the calculation of the dynamical variables. The second part was devoted to identify, describe and couple with the preceding dynamic model the phenomena responsible for the morphological evolutions (Brownian agglomeration, agglomeration by differential sedimentation, presintering, fragmentation, chemical conversion by ex-nucleation or growth). By solving a population balance, the model predicts the granulometric evolution of the powder, for given values of the physical parameters that are characteristic of the various morphological phenomena. Results of dynamic and morphological calculations were compared with available measurements.

**Keywords:** Uranium dioxide, rotary kiln with lifters, modelling, population balance, agglomeration, powder.

