



HAL
open science

Modélisation du procédé de précipitation du peroxyde d'uranium en réacteur à lit fluidisé

Luz-Adriana Mojica-Rodriguez

► **To cite this version:**

Luz-Adriana Mojica-Rodriguez. Modélisation du procédé de précipitation du peroxyde d'uranium en réacteur à lit fluidisé. Génie des procédés. Université de Lorraine, 2015. Français. NNT : 2015LORR0225 . tel-03888688

HAL Id: tel-03888688

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-03888688>

Submitted on 7 Dec 2022

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

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



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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

Modélisation du procédé de précipitation du peroxyde d'uranium en réacteur à lit fluidisé

THÈSE

présentée et soutenue le 3 décembre 2015
pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université de Lorraine

Domaine : Génie des Procédés et des Produits

École Doctorale : Sciences et Ingénierie des Ressources, Procédés, Produits et
Environnement

par

Luz-Adriana MOJICA-RODRIGUEZ

Ingénieur de l'École Nationale Supérieure des Industries Chimiques
Ingénieur Chimiste Universidad Industrial de Santander, Colombie

Thèse soutenue à huis clos devant le jury :

Rapporteurs :

Dr. Christine FRANCES

Directeur de Recherche CNRS, LGC -
Toulouse

Dr. Philippe MOISY

Directeur de Recherche, CEA - Marcoule

Examineurs :

Dr. Hervé MUHR

Directeur de Recherche CNRS, LRGP - Nancy

Dr. Murielle BERTRAND

Chef de Laboratoire, HDR, CEA - Marcoule

Dr. Daniel MEYER

Directeur de Recherche, ICSM - Marcoule

Alexandre MICHAUT

Ingénieur Procédé, AREVA - Mines, Paris

Invités :

Pr. Edouard PLASARI

Professeur de l'Université de Lorraine, LRGP -
Nancy

Frédéric AUGER

Ingénieur R&D, AREVA - Mines, Bessines

Dr. Jean-Ph. DANCAUSSE

Chef de Service, CEA - Marcoule

AVERTISSEMENT

Ce mémoire de thèse UDL est classé confidentiel pendant 7 ans à compter de la date de soutenance. Durant cette période, toute reproduction doit être soumise à l'accord d'AREVA Mines et du CEA. Le lecteur est tenu à la confidentialité quant aux informations contenues dans ce document.

Ce mémoire de thèse tombe dans le domaine public le 03 décembre 2022.

REMERCIEMENTS

Trois ans se sont écoulés depuis le début de cette thèse. Trois ans d'interactions humaines et professionnelles avec différentes personnes auxquelles je voudrais rendre hommage au travers de ces lignes. C'est grâce à vous qu'aujourd'hui cette étape de ma vie professionnelle s'achève avec, également, une belle aventure humaine qui restera à jamais dans mes souvenirs. Il est toujours difficile d'être complètement exhaustive, merci à ceux que j'oublie au moment où j'écris ces mots de ne pas m'en tenir rigueur.

Je tiens tout d'abord à remercier Hervé Muhr, mon directeur de thèse, qui a su être présent en étant toujours constructif et avec une dose d'enthousiasme. Malgré la distance Marcoule-Nancy, nos échanges ont été très fructueux, tant sur le plan scientifique et le monde du lit fluidisé qu'autour d'un repas très gourmand (mais attention car il va falloir courir après !).

C'est également avec une énorme et infinie gratitude que je remercie Murielle Bertrand, ma co-directrice de thèse, qui a su piloter ces travaux tout en s'assurant qu'ils se déroulent dans les meilleures conditions. Merci à elle pour sa grande disponibilité et pour le soutien constant. Merci pour accepter avec un grand sourire mes interruptions de « deux secondes » qui se transformaient en quelques heures. Ses connaissances sur les procédés de précipitation ont largement contribué à l'accomplissement de ce travail, ce fut un plaisir et un honneur de les recevoir.

J'adresse ma plus profonde et sincère gratitude au Professeur Edouard Plasari, pour le temps précieux lors de discussions enrichissantes (sur l'histoire, les vins et bien évidemment sur la précipitation) ainsi que pour ses conseils avisés.

Je tiens ensuite à remercier Christine Frances et Philippe Moisy pour avoir accepté de rapporter ce travail et pour toute l'attention qu'ils lui ont consacrée. Je remercie également Daniel Meyer d'avoir présidé le jury et Alexandre Michaut d'avoir examiné cette thèse.

Se voir accueillie au sein d'un groupe tel que le LPCP/LDPS fut une expérience extraordinaire. Je garderai à vie leur dynamisme, leur humour, le café et les viennoiseries de 8h30, les reportings et les discussions scientifiques ou de tout ce qui pouvait nous traverser l'esprit (et vous savez bien qu'il y en a des histoires...). Ces remerciements seraient incomplets si je ne parlais pas de certains de mes collègues de travail. Merci à Nadège Cedat pour les discussions sur la mode et pour me tenir au courant du début des soldes (ah, les soldes ...). Merci à Martine-Nicole Raymond, toujours avec un sourire énergique et chaleureux pour commencer la journée (même à 5 h du matin), la première personne avec qui j'ai échangé des mots, sa sympathie a fortement marquée le début de mes travaux. Je remercie cette ardéchoise pour m'inviter à partager et à vivre la joie d'appartenir à ce laboratoire, que ce soit à partir de ses anecdotes, les photos historiques ou une chorégraphie. Mes émotifs

remerciements également pour m'avoir proposé la relecture de mon manuscrit (sans savoir ce qui l'attendait), tu es et seras ma « seule et unique relectrice extra-officielle préférée ». Patricia Di-Natale, l'avignonnaise, merci pour les nombreuses rigolades, j'espère que le jour où tu gagneras le loto tu penseras à moi (et le partageras aussi). Merci à Michel Gastaldi, pour partager avec moi la passion du football et pour faire un pont entre deux générations (toujours réussi) sur des sujets aussi cruciaux que futiles. Merci à Manon Marbet, pour avoir couru un marathon avec moi (celui entre ma sorbonne et le granulo) et pour ton aide précieuse sur l'ICP. Pour partager avec moi tes séries et ses beaux protagonistes ;-), pour les sorties : à Avignon et en Andorre (tout en passant par le « château » d'eau de...Bédarrides, youhuuuu !). Pour chaque verre de mojito, de Guinness, de Kilkenny, de cosmopolitan et santé ! et merci pour Icito, « mon » chien adoré. Merci à Danièle Sans, à qui je dois ma formation sur l'ICP et qui m'a été d'une aide précieuse lors de la réception/envoi de matière nucléaire. Merci pour partager sa joie de vivre, ses conseils (sur la vie, la mort et l'amour), son expérience et son professionnalisme. Merci à elle pour me montrer cette facette de la femme française : élégance, glamour, ténacité, laboriosité, intéressée par la littérature, l'art, le théâtre et très ... gourmande également ! Merci à Guillaume Serve, mon voisin de bureau, pour le courage en partant le soir durant ces derniers mois, j'espère que tu penseras à moi quand Quintana gagnera le tour de France, avec un peu plus d'entraînement tu partageras le podium. Merci à Christian Solihnac, « Sosso », pour son extrême gentillesse, pour sa spontanéité et ses énergies positives. Il y aura toujours une pensée pour toi quand je prendrai l'apéro. Un grand merci à Christine Bouyer, tout d'abord pour nos discussions constructives sur les techniques d'analyses, pour son écoute et disponibilité et également pour partager avec moi son caractère rigoureux et critique lors des échanges quotidiens. Merci à Beatrice Cames, pour rendre (avec ses bouquins) plus agréables mes trajets Avignon-Marcoule et pour nos REX sur la vie et les soins de nos chers et aimés amis, les animaux. Merci à Frédéric Cuer, pour son optimisme et son positivisme (il comprendra). Un peu plus sérieusement, merci pour ton caractère pratique et ton humour et pour supporter la Colombie dans tous les évènements sportifs. Le pastis et l'avion me font, dorénavant, penser à toi (surtout ce dernier !). Merci à Patrick Pochon, le plus gentil des ingénieurs, aussi gentil que doué dans le domaine de construction et de conception de piscines. Je souhaite remercier également Florence Martin pour son aide logistique lors de la préparation des séjours dans le limousin et pour ses conseils pour survivre là-bas et Martine Colson pour son aide avec l'organisation de mes démarches administratives (l'envoi de mon manuscrit à Nancy et à Toulouse y compris).

Côté Marcoule, j'ai également une pensée très sincère pour d'autres collègues. David Rudloff, mon ex-voisin du bureau, je tiens à te remercier pour toutes et chacune de tes remarques linguistiques, phonétiques et grammaticales. Merci pour les discussions transcendantales et philosophiques, pour tes recettes du rhum et pour partager avec moi ton caractère honnête, gentil (malgré tout) et un peu hippie. Tu m'as fait aimer le Pérou ! Merci à Thierry Davin pour son aide précieuse avec le spectromètre UV lors de ma première campagne à Bessines et pour ses énergies aussi sportives. Merci à Jean-Pierre Donnarel, la vie m'a permis de te côtoyer durant les premiers 4 mois de ma thèse et ta retraite nous a empêché d'en partager plus. Merci de t'intéresser à l'avancement de mes travaux

lors de chaque reporting (et aussi pour ta mousse au chocolat !). Merci à Raphaël Lefebvre, mon premier (et unique co-bureau), pour animer le début de mes travaux avec une dose de chocolat, pour les soirées qui ont occupé ma première année de thèse et pour le cadeau qui m'a accompagné durant ces presque trois ans et qui, malheureusement est parti un peu juste avant la fin de mes travaux.

Côté Areva, je souhaite remercier Frédéric Auger pour la confiance qu'il a su m'accorder, pour son aide logistique et son partage technique lors de mes quasi 4 mois passés dans le grand pays du Limousin. Merci à Bruno Talamona, à qui je dois la phase de préparation de mes jus d'uranium lors de mes campagnes en lit fluidisé et qui m'a été d'une aide précieuse lors de certaines campagnes. J'ai aussi eu l'occasion de rencontrer des gens formidables au SEPA : Jean-Luc Rey, mon voisin du pilote, pour son courage lors des inconvénients techniques et pour partager sa philosophie de vie et ses connaissances sur les départements français. Le duo Matthieu-Hadrien pour rendre plus agréables mes séjours autour d'une partie de ping-pong et tous les collègues avec qui le repas + café de midi sont devenus sympathiques. Enfin, je souhaite remercier Alain Guillard qui m'a « covoyagé », sans ta rencontre mon séjour dans le limousin n'aurait pas été aussi sympathique. J'ai un souvenir de nos conversations transcendantes durant les trajets Limoges-Bessines (sport, vie, pays, travail, relations humaines, football, basket...) et aussi de ton doux « Scotty ».

Puisque j'écris ces lignes en français et pour ne pas mélanger mes deux langues, j'envoie mes plus tendres pensées à la famille Fleury pour rendre la distance qui me sépare de ma famille colombienne plus courte. À Marie-Claude et Laurent, mes parents français, pour m'avoir accueilli au sein de leur famille. À elle pour ces délicieux gâteaux, pour son regard calme et ses câlins qui rassurent et à lui pour ses conseils et sa prévoyance.

Je ne pourrai pas finir sans remercier de tout mon cœur, la(les) personne(s) qui reconnaîtra les appellations suivantes : Benjitini, Benjushkô, Benji, Roger, Benjamincito, M. Bing Bing.... D'abord, pour la patience (immensurable) et le soutien quotidien, pour la difficile tâche d'avoir le mot rassurant et précis, le regard souriant et compréhensif et, le discours (ou le silence quand il le fallait) qui m'ont aidé à l'aboutissement de cet important investissement personnel. Je te dédie avec beaucoup d'émotion cette thèse, qui représente la fin d'une période mais, surtout un grand début.

A mis padres, Jorge, Zoila y a mi hermana Paola que han estado, estan y estaran, incondicionalmente, a mi lado, apoyándome en cada etapa de mi camino y llenándome de fuerzas para dar siempre lo mejor de mi.

Aux amateurs de sciences, intéressés par le contenu de mes travaux de recherche (et à ceux qui sont tombés par hasard), je vous présente mon manuscrit de thèse. Merci à vous qui me lisez en ce moment.

Bagnols-sur-Cèze, le 07 octobre 2015.

ACRONYMES ET NOTATIONS

ACRONYMES

CEA	Commissariat à l'Énergie Atomique et aux énergies alternatives
FX	Fluorescence de Rayons X
MEB	Microscopie Électronique à Balayage
MSSPR	Mixed Suspension Separated Product Removal
MSMPR	Mixed Suspension Mixed Product Removal
PE	Point d'Échantillonnage
SEPA	Service de Séparation, de Procédés et d'Analyses

NOTATIONS

A	$L^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$	constante de Debye-Hückel
a_i	-	activité de l'espèce i
$B(L, t)$	$\text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$	terme d'apparition dû à l'agglomération
C	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ou $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	concentration
$D(L, t)$	$\text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$	terme de disparition dû à l'agglomération
D	m	diamètre du réacteur
\mathcal{D}	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	coefficient de diffusion
g	m^{-1}	distribution de taille en masse
G	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	vitesse de croissance cristalline
H	m	hauteur du réacteur
I	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$	force ionique
k	$\text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$	constante de Boltzmann
k_g	$\text{m}^4 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	constante de vitesse de croissance cristalline
K_s	$\text{mol}^{m+n} \cdot \text{L}^{-(m+n)}$	constante de solubilité de l'électrolyte $M_m X_n$
L	m	taille d'une particule
m	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	molalité
m_k	m^k	moment d'ordre k de la distribution de taille des particules
$n(L, t)$	m^{-4}	fonction de distribution en nombre
N	min^{-1} ou s^{-1}	vitesse d'agitation

N_T	m^{-3}	nombre total de particules
q	$L \cdot h^{-1}$	débit de la suspension
Q	$L \cdot h^{-1}$	débit
R	-	taux de recirculation
R_N	$m^{-3} \cdot s^{-1}$	vitesse de nucléation
S	-	rapport de sursaturation
S'	-	sursaturation relative
T	$^{\circ} C$ ou K	température
t	s	temps
u	$m \cdot s^{-1}$	vitesse du fluide
v	m^3	volume d'une particule
z_i	-	charge de l'ion i
β_0	m^2	constante du noyau d'agglomération
$\beta(L, \lambda)$	$m^3 \cdot s^{-1}$	noyau d'agglomération en terme de taille
α	-	coefficient de séparation
$\delta(L)$	m^{-1}	fonction Dirac
ε	$kg \cdot mol^{-1}$	coefficient d'interaction
ε	$W \cdot kg^{-1}$	taux de dissipation d'énergie
γ	-	coefficient d'activité
$\dot{\gamma}$	s^{-1}	taux de cisaillement
λ	m	taille de particule
μ	$J \cdot mol^{-1}$	potentiel chimique
μ	$Pa \cdot s$	viscosité dynamique
ϑ	$m^2 \cdot s^{-1}$	viscosité cinématique
φ_V	-	facteur de forme volumique
ρ	$kg \cdot m^{-3}$	masse volumique
τ	s	temps de passage

NOMBRES ADIMENSIONNELS

Pe	$\frac{L \cdot u}{D_{ax}}$	nombre de Péclet
Re	$\frac{u d_t}{\nu}$	nombre de Reynolds
Sc	$\frac{\nu}{D_m}$	nombre de Schmidt

TABLE DES MATIÈRES

TABLE DES MATIÈRES.....	viii
LISTE DES FIGURES	xii
LISTE DES TABLEAUX.....	xv

INTRODUCTION 1

1 CONTEXTE INDUSTRIEL ET OBJECTIFS DE L'ÉTUDE..... 3

1.1 L'extraction minière de l'uranium.....	4
1.2 Les minerais d'uranium.....	6
1.2.1 Minerais d'oxydes.....	7
1.2.2 Autres minerais	7
1.2.3 Traitement des minerais d'uranium	8
1.3 Le Yellow-cake	10
1.3.1 Les uranates	10
1.3.2 Le peroxyde d'uranium ($UO_2(O_2)$).....	11
1.4 Technologies de mise en œuvre de la précipitation de peroxyde d'uranium	13
1.4.1 Réacteur fermé et réacteur continu	13
1.4.2 Réacteur à lit fluidisé	14
1.5 Objectifs de cette étude	18
BILAN SUR LE CONTEXTE INDUSTRIEL	19
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES - CHAPITRE 1.....	20

2 ASPECTS FONDAMENTAUX DE LA PRÉCIPITATION..... 22

2.1 La précipitation en solution	23
2.1.1 La solubilité.....	23
2.1.2 La sursaturation.....	24
2.1.3 Les mécanismes principaux	25
2.2 L'agglomération	31
2.2.1 La vitesse d'agglomération	31
2.2.2 Noyaux théoriques	32
2.3 Le bilan de population	34
2.3.1 Équation de bilan de population	34
2.3.2 Méthodes de résolution du bilan de population	35
BILAN SUR LES ASPECTS FONDAMENTAUX DE LA PRÉCIPITATION.....	39
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES - CHAPITRE 2.....	40

3	ÉTUDE THERMODYNAMIQUE	43
3.1	Écart à l'idéalité	44
3.1.1	Choix de la méthode.....	44
3.1.2	Application de la Théorie d'Interaction Spécifique à la précipitation d' $\text{UO}_2(\text{O}_2)$	46
3.2	Modèle de solubilité	47
3.2.1	Description du modèle de spéciation	47
3.2.2	Étude expérimentale de la solubilité dans la gamme d'utilisation du réacteur à lit fluidisé	48
3.2.3	Comparaison modèle-expérience.....	53
3.3	Calcul de la sursaturation	55
	BILAN SUR L'ÉTUDE THERMODYNAMIQUE	57
	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES - CHAPITRE 3.....	58
4	ÉTUDE CINÉTIQUE DES MÉCANISMES D'AGGLOMÉRATION	60
4.1	Principe de la méthode.....	61
4.2	Réactifs et mode opératoire	63
4.2.1	Montage expérimental	63
4.2.2	Réactifs	64
4.2.3	Protocole opératoire	65
4.2.4	Paramètres opératoires étudiés	66
4.3	Résultats expérimentaux	69
4.3.1	Répétabilité de la mesure granulométrique.....	69
4.3.2	Caractérisation des agglomérats	70
4.3.3	Reproductibilité des essais	72
4.3.4	Influence de la concentration initiale d'uranium	72
4.3.5	Influence de la concentration des ions sulfate	73
4.3.6	Influence de l'excès de peroxyde d'hydrogène	74
4.3.7	Influence du taux de cisaillement.....	74
4.4	Détermination de la loi d'agglomération du peroxyde d'uranium	76
4.4.1	Identification du noyau d'agglomération	76
4.4.2	Validation de la loi à partir des reconstructions granulométriques	78
	BILAN SUR L'ÉTUDE CINÉTIQUE DES MÉCANISMES D'AGGLOMÉRATION	81
	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES - CHAPITRE 4.....	82
5	ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA PRÉCIPITATION DU PEROXYDE D'URANIUM EN RÉACTEUR À LIT FLUIDISÉ.....	83
5.1	Description du pilote	84
5.1.1	Le réacteur à lit fluidisé	84
5.1.2	Mode opératoire	86
5.1.3	Suivi analytique	91
5.2	Résultats expérimentaux	94

5.2.1	Caractérisation des cristaux produits	94
5.2.2	Atteinte du régime permanent.....	97
5.2.3	Phase liquide	98
5.3	Discussion	101
5.3.1	Absence de brisure	101
5.3.2	Influence de la vitesse d'agitation	102
5.3.3	Influence du débit d'alimentation	102
5.3.4	Influence de la concentration en sulfate	103
	BILAN SUR L'ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA PRÉCIPITATION DU PEROXYDE D'URANIUM EN RÉACTEUR À LIT FLUIDISÉ.....	106
	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES - CHAPITRE 5.....	107

6 MODÉLISATION DU RÉACTEUR DE PRÉCIPITATION À LIT FLUIDISÉ108

6.1	Modélisation de l'hydrodynamique du réacteur à lit fluidisé	109
6.1.1	Comportement du réacteur piston à recirculation.....	109
6.1.2	Critère de Péclet.....	112
6.1.3	La colonne de précipitation de cette étude.....	113
6.2	Modélisation et résolution du bilan de population	116
6.2.1	Modèle du réacteur parfaitement mélangé avec séparation de la phase solide	116
6.2.2	Le modèle proposé, représente-t-il le comportement du réacteur à lit fluidisé ?	118
6.3	Application à la précipitation du peroxyde d'uranium en lit fluidisé	121
6.4	Discussion	128
6.4.1	Limite hydrodynamique du modèle	128
6.4.2	Influence de la taille des particules sur le noyau d'agglomération.....	129
6.5	Premiers éléments de modélisation globale du procédé	128
	BILAN SUR LA MODÉLISATION DU RÉACTEUR DE PRÉCIPITATION À LIT FLUIDISÉ	134
	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES - CHAPITRE 6.....	135

CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....137

ANNEXES140

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 – Mine à ciel ouvert exploitée par SOAMÏR (filiale d’AREVA Mines au Niger).....	5
Figure 1.2 – Filtration industrielle du Yellow-cake.....	5
Figure 1.3 – Exemples de minerais d’uranium	8
Figure 1.4 – Situation de l’usine de Tortkuduk.....	9
Figure 1.5 – Filtration du Yellow-cake (gauche) et baril de Yellow-cake (droite)	10
Figure 1.6 – Schéma du procédé neutre ($4 < \text{pH} < 5$) pour la précipitation du peroxyde d’uranium (Cahill et Burkhart, 1990)	13
Figure 1.7 – Photographies MEB de particules typiques de peroxyde d’uranium obtenues par le procédé acide à 25°C (a), le procédé basique ou le procédé neutre à 60 °C (b) et le procédé neutre à 25 °C (c) (Cahill et Burkhart, 1990).....	14
Figure 1.8 – Réacteur pilote à lit fluidisé (AREVA, Service d’Études de Procédés et d’Analyses).....	16
Figure 1.9 – Peroxyde d’uranium obtenu en réacteur parfaitement agité (a) et en réacteur à lit fluidisé (b).....	17
Figure 1.10 – Cristaux de peroxyde d’uranium ($\text{UO}_2(\text{O}_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) obtenus en réacteur parfaitement agité (a) et en réacteur à lit fluidisé (b) (CEA/DEN/DTEC/SGCS/LMAC).....	17
Figure 2.1 – Diagramme de solubilité.....	23
Figure 2.2 – Domaines de prédominance des différents types de nucléation.....	26
Figure 2.3 – Position des limites de zones de métastabilité respectives des différents processus de nucléation (N1HOM : nucléation primaire homogène, N1HET : nucléation primaire hétérogène, N2 : nucléation secondaire) (Espitalier, F., 2009).....	26
Figure 2.4 – Mécanisme de croissance en spirale – Théorie BCF.....	28
Figure 3.1 – Echantillons maintenus sous agitation magnétique.....	49
Figure 3.2 – Influence de la concentration des sulfates sur la solubilité du peroxyde d’uranium tétrahydraté - Concentration totale d’uranium IV à l’équilibre.....	51

Figure 3.3 – Influence du pH sur la solubilité du peroxyde d’uranium tétrahydraté - Concentration totale d’uranium IV à l’équilibre	52
Figure 3.4 – Influence de l’excès de peroxyde d’hydrogène sur la solubilité du peroxyde d’uranium tétrahydraté - Concentration totale d’uranium IV à l’équilibre	52
Figure 3.5 – Comparaison entre les concentrations d’uranium expérimentales et calculées par le modèle à pH = 3.....	54
Figure 4.1 – Schéma et photo du précipitateur standard à surverse.....	63
Figure 4.2 – Montage expérimental en régime continu pour l’étude de la cinétique d’agglomération	64
Figure 4.3 – Exemple d’évolution de la distribution de taille des particules au cours du temps	66
Figure 4.4 – Exemple d’évolution des diamètres caractéristiques, d_{10} , d_{50} et d_{90} , au cours d’une expérience	66
Figure 4.5 – Exemple d’une distribution de taille des particules (Expérience 8)	69
Figure 4.6 – Particules de peroxyde d’uranium ($\text{UO}_2(\text{O}_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) issues de l’Expérience 3 (a et b) et de l’Expérience 8 (c et d) (CEA/DEN/DTEC/SGCS/LMAC).....	71
Figure 4.7 – Diffractogramme des cristaux de peroxyde d’uranium ($\text{UO}_2(\text{O}_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (CEA/DEN/DTEC/SGCS/LMAC).....	72
Figure 4.8 – Influence de la concentration initiale d’uranium sur la taille des particules	73
Figure 4.9 – Influence du taux de cisaillement sur la taille moyenne des particules.....	75
Figure 4.10 – Variation de β/G en fonction du taux de cisaillement dans le domaine expérimental étudié	77
Figure 4.11 – Comparaison entre les valeurs calculées et expérimentales de $\log \beta$ pour le peroxyde d’uranium	78
Figure 4.12 – Comparaison des distributions de taille obtenues par reconstruction avec les distributions obtenues expérimentalement	79
Figure 5.1 – Réacteur de précipitation à lit fluidisé	85
Figure 5.2 – Sonde de pH installée dans la Zone 2 (pour les Expériences 1, 2 et 3)	86
Figure 5.3 – Optimisation du pilotage du pH : (a) sonde rétractable, (b) sonde dans la Zone 2	86
Figure 5.4 – Solution d’alimentation de sulfate d’uranyle.....	88

Figure 5.5 –Distribution granulométrique de la semence utilisée pour chacune des expériences 1 à 4	89
Figure 5.6 – Test de précipitation d' $\text{UO}_2(\text{O}_2)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ à l'échelle de laboratoire	90
Figure 5.7 – Pompes d'alimentation des réactifs : (a) sulfate d'uranyle et hydroxyde de sodium, (b) peroxyde d'hydrogène	90
Figure 5.8 – Décharge du peroxyde d'uranium : (a) schéma simplifié, (b) solide précipité avant et après filtration	91
Figure 5.9 – Granulomètre CILAS 1190 utilisé dans l'étude expérimentale en lit fluidisé	92
Figure 5.10 – Préparation des échantillons pour envoi au Service d'Analyses (SAN)	93
Figure 5.11 – Spectromètre de fluorescence X	93
Figure 5.12 – Images MEB du peroxyde d'uranium obtenu en réacteur à lit fluidisé, (a) 59x, (b) 5330X	94
Figure 5.13 – Distribution finale de taille des particules pour chaque expérience.....	95
Figure 5.14 – Diffractogramme DRX des cristaux de peroxyde d'uranium obtenus en lit fluidisé	95
Figure 5.15 – Distribution de taille des particules à $t = 57\text{h}$ pour l'expérience 1.....	96
Figure 5.16 – Distribution de taille des particules à $t = 37\text{h}$ pour l'expérience 3.....	96
Figure 5.17 – Variation du diamètre moyen des particules au niveau du soutirage pour les quatre expériences en bas du réacteur	98
Figure 5.18 – Profil de concentration d'uranium pour les quatre expériences	99
Figure 5.19 – Concentration d'uranium à la surverse du réacteur pour les quatre expériences, sans (\square) et avec (\blacksquare) filtration.....	100
Figure 5.20 – Distribution de taille des particules pour l'expérience 3 à $t = t_f$ et $t = t_f + 10\text{h}$ en bas du réacteur	101
Figure 5.21 – Variation du diamètre moyen des particules dans le réacteur au cours du temps pour l'expérience 3	103
Figure 5.22 – Variation du diamètre moyen des particules dans le réacteur au cours du temps pour l'expérience 4 (Bis)	104
Figure 5.23 – Variation du diamètre moyen des particules au niveau du soutirage pour l'expérience 4 (Bis).....	105

Figure 6.1 – Réacteur piston à recyclage (Villermaux, 1993)	110
Figure 6.2 – Comparaison entre le taux de conversion du réacteur parfaitement mélangé et le taux de conversion du réacteur piston à recirculation	112
Figure 6.3 – Schéma du réacteur de précipitation à lit fluidisé utilisé dans cette étude.....	113
Figure 6.4 – Présentation schématique du modèle MSSPR	116
Figure 6.5 – Validation du modèle : $\log Y_k$ vs. $\log I_k$ pour l'expérience 1	123
Figure 6.6 – Validation du modèle : $\log Y_k$ vs. $\log I_k$ pour l'expérience 2	124
Figure 6.7 – Validation du modèle : $\log Y_k$ vs. $\log I_k$ pour l'expérience 4	125
Figure 6.8 – $\log Y_k$ vs. $\log I_k$ pour l'expérience 3	129
Figure 6.9 – Y_k Vs. I_k pour l'expérience 1 dans le cas d'un noyau constant (a) et d'un noyau orthocinétique (b)	131

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 – Répartition par pays des ressources raisonnablement assurées (c'est-à-dire récupérables à un coût donné) au prix actuel (≤ 40 \$/kg d'U) ou à moins de 80 \$/kg d'U (Poty et Roux, 1998).....	6
Tableau 1.2 – Influence de l'agent de précipitation (ammoniacque et magnésique Vs. peroxyde d'hydrogène) sur la pureté du produit (Strathdee <i>et al.</i> 1987)	12
Tableau 1.3 – Effet des impuretés sur la précipitation du peroxyde d'uranium (Rodden, 1950).....	12
Tableau 2.1 – Fonction $f(L, \lambda)$ des particules dans l'expression du noyau d'agglomération (Bramley <i>et al.</i> 1996).....	33
Tableau 3.1 – Récapitulatif des constantes pour résoudre le modèle de spéciation	48
Tableau 3.2 – Solubilité du peroxyde d'uranium tétrahydraté - Concentration totale d'uranium IV à l'équilibre.....	50
Tableau 3.3 – Répétabilité de la solubilité de l'uranium pour l'expérience pivot 11.....	50
Tableau 3.4 – Influence de la concentration des sulfates sur la solubilité du peroxyde d'uranium tétrahydraté - Concentration totale d'uranium IV à l'équilibre	51
Tableau 3.5 – Influence du pH sur la solubilité du peroxyde d'uranium tétrahydraté - Concentration totale d'uranium IV à l'équilibre	51
Tableau 3.6 – Influence de l'excès de peroxyde d'hydrogène sur la solubilité du peroxyde d'uranium tétrahydraté - Concentration totale d'uranium IV à l'équilibre.....	52
Tableau 3.7 – Comparaison entre les concentrations d'uranium expérimentale et calculée par le modèle.....	53
Tableau 3.8 – Comparaison du rapport $K_{A3}K_{A4}/K_S$ de la littérature et optimisé par Planteur (2013)	56
Tableau 4.1 – Récapitulatif des conditions opératoires pour l'étude de la cinétique d'agglomération	67
Tableau 4.2 – Répétabilité de la mesure granulométrique.....	69
Tableau 4.3 – Incertitudes sur les diamètres caractéristiques.....	70
Tableau 4.4 – Étude de reproductibilité pour l'expérience 8.....	72
Tableau 4.5 – Influence de la concentration initiale en uranium sur la taille moyenne des particules.	73

Tableau 4.6 – Influence de la concentration en sulfate sur la taille moyenne des particules	73
Tableau 4.7 – Influence de l’excès de peroxyde d’hydrogène sur la taille moyenne des particules	74
Tableau 4.8 – Influence de la vitesse d’agitation sur la taille moyenne des particules	74
Tableau 4.9 – Synthèse des résultats obtenus lors de l’identification du noyau d’agglomération du peroxyde d’uranium	76
Tableau 4.10 – Noyaux d’agglomération calculés pour les expériences de précipitation de peroxyde d’uranium en réacteur parfaitement agité	80
Tableau 5.1 – Conditions expérimentales des essais en lit fluidisé	87
Tableau 5.2 – Diamètres caractéristiques des charges initiales pour chacune des expériences.....	89
Tableau 5.3 – Synthèse des expériences en lit fluidisé	106
Tableau 6.1 – Débits d’entrée et de sortie dans la colonne de précipitation	114
Tableau 6.2 – Taux de recirculation pour chaque expérience	114
Tableau 6.3 – Récapitulatif des données d’entrée nécessaires à la validation du modèle	122
Tableau 6.4 – Validation du modèle pour l’Expérience 1	123
Tableau 6.5 – Validation du modèle pour l’Expérience 2	124
Tableau 6.6 – Validation du modèle pour l’Expérience 4.	125
Tableau 6.7 – Récapitulatif des équations identifiées pour chaque expérience	126
Tableau 6.8 – Récapitulatif des mécanismes cinétiques intervenant lors de la précipitation du peroxyde d’uranium en lit fluidisé	127
Tableau 6.9 – Validation du modèle pour l’expérience 3.	128
Tableau 6.10 – Récapitulatif des paramètres pour la validation du modèle (Expérience 1, noyau orthocinétique).....	130

INTRODUCTION

Au cours de la dernière étape du traitement minier, l'uranium doit être séparé de sa gangue rocheuse et débarrassé d'un maximum d'impuretés. Pour éviter le transport inutile de tonnages importantes sur de longues distances, des opérations de concentration et de purification s'effectuent à proximité immédiate des sites miniers. Un concentré solide d'uranium appelé « Yellow cake » contenant entre 70% et 76% d'uranium est ainsi obtenu. Le Yellow-cake est par la suite conditionné et enfuté, puis expédié jusqu'aux usines de conversion et d'enrichissement pour y subir de nouveaux traitements chimiques et physiques. Les traitements miniers précédemment cités font partie des activités d'AREVA. Plus particulièrement, AREVA a développé et breveté le procédé continu de précipitation de l'uranium par le peroxyde d'hydrogène (Courtaud *et al.* 2010).

Le réacteur à lit fluidisé est largement utilisé dans les procédés industriels de précipitation. Le produit obtenu présente des propriétés intéressantes en termes de granulométrie, morphologie, pureté et densité. Ce sont des particules sphériques ayant une bonne coulabilité et une masse volumique élevée, ce qui est un point avantageux pour sa manipulation et son transport. De plus, cette propriété limite l'émission de fines particules très légères et susceptibles de polluer l'atmosphère des locaux. La maîtrise de ces paramètres physiques est devenue un enjeu clé dans la qualité du produit. Ainsi, l'objectif de ce travail est de développer, à travers un modèle, une connaissance permettant de décrire le comportement global du réacteur à lit fluidisé. Pour cela il est nécessaire de réaliser un couplage qui englobe les mécanismes de la précipitation ainsi que l'hydrodynamique du réacteur.

Ce manuscrit de thèse s'articule autour de 6 chapitres :

Le premier chapitre présente le contexte industriel de l'étude. Il permet de positionner l'étude et ses enjeux et de préciser les objectifs.

Le second chapitre fournit un rappel des théories de la précipitation, afin de définir de façon précise les notions utilisées au cours de cette discussion et de faire le bilan de l'état actuel des connaissances sur les mécanismes qui interviennent au cours de la précipitation du peroxyde d'uranium.

Le troisième chapitre est consacré à la mise au point du modèle de solubilité dans le domaine expérimental d'intérêt du réacteur à lit fluidisé avec la présentation de l'influence de plusieurs paramètres sur la solubilité du peroxyde d'uranium.

Les lois cinétiques de nucléation et de croissance cristalline ont été déterminées par Planteur (2013). Le quatrième chapitre s'intéresse à la détermination des paramètres cinétiques de la loi d'agglomération. Nous décrivons le principe de la méthode, le montage et le protocole

opérateur, les résultats obtenus ainsi que le traitement des données nous a permis de proposer la loi cinétique d'agglomération du peroxyde d'uranium.

Le cinquième chapitre concerne l'étude réalisée dans le réacteur à lit fluidisé pilote. Nous présentons le réacteur pilote de précipitation à lit fluidisé d'AREVA installé et exploité au Service de Séparation, de Procédés et d'Analyses (SEPA) et nous développons une discussion autour de l'influence de plusieurs paramètres opératoires sur la qualité du Yellow-cake obtenu.

Enfin, le sixième chapitre présente le modèle proposé pour décrire le comportement du réacteur à lit fluidisé et permet d'identifier les paramètres cinétiques à l'aide de la distribution de taille de particules expérimentale. Le modèle proposé est validé et peut être appliqué au dimensionnement de réacteurs industriels à lit fluidisé.

CONTEXTE INDUSTRIEL ET OBJECTIFS DE L'ÉTUDE

1

SOMMAIRE

1.1 L'extraction minière de l'uranium	4
1.2 Les minerais d'uranium	6
1.2.1 Minerais d'oxydes	7
1.2.2 Autres minerais	7
1.2.3 Traitement des minerais d'uranium	8
1.3 Le Yellow-cake	10
1.3.1 Les uranates	10
1.3.2 Le peroxyde d'uranium ($UO_2(O_2)$)	11
1.4 Technologies de mise en œuvre de la précipitation de peroxyde d'uranium	13
1.4.1 Réacteur fermé et réacteur continu	13
1.4.2 Réacteur à lit fluidisé	14
1.5 Objectifs de l'étude	18
Bilan sur le contexte industriel et les objectifs de l'étude	19
Références bibliographiques - Chapitre 1	20

Ce chapitre présente les procédés employés dans le cadre de l'extraction minière de l'uranium et les différents types de Yellow-cake obtenus. Cette étude s'intéresse à la précipitation de Yellow-cake sous forme de peroxyde d'uranium, c'est pourquoi les différentes technologies mises en œuvre pour la précipitation du peroxyde d'uranium sont présentées, avec un intérêt particulier pour le procédé de précipitation en réacteur à lit fluidisé.

1.1 L'extraction minière de l'uranium

Pour fonctionner dans les meilleures conditions, les réacteurs nucléaires exigent de l'uranium très pur, ce qui représente un grand enjeu de chimie car l'uranium doit être épuré de tous les autres éléments présents dans le minerai. L'uranium est au maximum quelques pourcents en masse dans les minerais. Ainsi, la production du Yellow-cake, concentré d'uranium, est une étape importante dans le cycle du combustible nucléaire.

Tout commence à la mine où l'uranium est extrait. Le minerai est concassé, broyé puis imprégné, dans la plus part de cas, d'une solution acide oxydante pour dissoudre l'uranium à hauteur de quelques grammes par litre. L'uranium est ensuite sélectivement extrait de la solution par des procédés d'extraction liquide-liquide ou de résines échangeuses d'ions. Lors de l'étape de purification, un concentré d'uranium, appelé Yellow-cake, est obtenu par précipitation. Pour être utilisé comme combustible, le Yellow-cake est envoyé dans les usines de conversion qui transforment les concentrés en hexafluorure d'uranium (UF_6) tout en lui donnant la pureté indispensable à la fabrication du combustible nucléaire. Le traitement du minerai d'uranium se fait au plus près des mines (régions d'accès difficile, conditions climatiques sévères ou instabilités politiques), tandis que les opérations de conversion sont réalisées dans les pays développés, exploitants de centrales nucléaires.

Pour extraire l'uranium, il est nécessaire d'accéder au gisement. En fonction du type de gisement, trois configurations sont possibles :

- en retirant la partie de la roche qui le recouvre, pour les gisements peu profonds et inférieurs à 150 mètres, c'est le cas des mines à ciel ouvert,
- en creusant des galeries si le minerai se situe en profondeur, c'est le cas des mines souterraines,
- par forage, en injectant dans le gisement une solution lixivante, afin de dissoudre l'uranium. La solution de production qui a solubilisé l'uranium est ensuite pompée pour en extraire l'uranium, c'est la récupération *in situ*. Cette méthode est dédiée aux gisements à faible teneur situés dans des couches sableuses encadrées par des argiles imperméables. Ce type de gisement est exploité principalement au Kazakhstan.

Les mines d'uranium à ciel ouvert (Figure 1.1) présentent l'avantage d'un accès facile au minerai : les techniques et les engins employés sont comparables à ceux utilisés dans les carrières ou les chantiers de travaux publics. Leur profondeur peut atteindre plusieurs dizaines de mètres. En fonction du volume de minerai contenu dans le sol et de sa teneur en uranium, une mine peut être exploitée pendant 10 à 50 ans.



Figure 1.1 – Mine à ciel ouvert exploitée par SOAMIR (filiale d'AREVA Mines au Niger)

La teneur de certains gisements canadiens (jusqu'à 200 kg d'uranium par tonne de minerai, contre moins de 10 kg ailleurs) a nécessité la mise en œuvre de procédés spécifiques. Une méthode originale d'abattage hydraulique a été développée pour l'exploitation du gisement de Cigar Lake. Le sol est congelé grâce à un liquide réfrigérant qui circule dans des tuyauteries enterrées. Un jet d'eau à haute pression désagrège la roche ainsi congelée, puis le minerai mélangé à de l'eau est collecté et pompé hors de la zone de production. L'extraction s'effectue de façon totalement automatisée sans qu'aucun mineur ne soit en contact avec ce minerai extrêmement riche.

Une fois extrait de la mine, l'uranium doit être séparé de sa gangue rocheuse et débarrassé d'un maximum d'impuretés. Pour éviter le transport inutile de tonnages importants sur de longues distances, des opérations de concentration et de purification s'effectuent à proximité immédiate des sites miniers. Au sein de l'usine, le minerai est concassé et broyé par des procédés mécaniques puis traité et purifié par des solutions chimiques. L'uranium est extrait et concentré par extraction liquide-liquide ou résines échangeuses d'ions, puis précipité, lavé, filtré et séché.

La Figure 1.2 illustre la filtration industrielle du Yellow-cake sur un filtre à bande. Après séchage, on obtient un concentré solide d'uranium appelé « Yellow-cake » contenant environ 75% d'uranium. Le Yellow-cake est par la suite conditionné, puis expédié jusqu'aux usines de conversion et d'enrichissement pour y subir de nouveaux traitements chimiques.



Figure 1.2 – Filtration industrielle du Yellow-cake

1.2 Les minerais d'uranium

L'uranium dans la nature se présente sous deux valences : une forme réduite (+4) et une forme oxydée (+6). La répartition par pays des ressources raisonnablement assurées (récupérables à un coût donné dans des gisements de minerais connus dont le volume, la teneur et la configuration) est indiquée dans le Tableau 1.1.

Tableau 1.1 – Répartition par pays des ressources raisonnablement assurées (c'est-à-dire récupérables à un coût donné) au prix actuel (≤ 40 \$/kg d'U) ou à moins de 80 \$/kg d'U (Poty et Roux, 1998)

Pays	Tonnage (en 10^3 t d'U)		
	≤ 40 \$/kg d'U	40 à 80 \$/kg d'U	≤ 80 \$/kg d'U
Afrique du Sud	108	97	205
Australie			633
Brésil	56	106	162
Canada			260
Espagne			9
États-Unis			113
France			16
Gabon	7	3	10
Kazakhstan	321	119	440
Mongolie	11	51	62
Namibie	79	82	162
Niger	39	19	58
République Tchèque			12
Ukraine			43
autres	2	6	31
Total	> 623	> 483	> 2215

Les minéraux qui entrent dans la composition du minerai d'uranium sont extrêmement nombreux. De plus l'uranium s'associe à de nombreux autres éléments dont les plus importants sont les phosphates, vanadates, silicates, arsénates, molybdates, titanates, niobotantalates, etc., souvent doubles d'uranium et d'un autre cation tel que le plomb, le cuivre, le calcium, le baryum, le potassium, etc.

Cependant, dans les gisements, souvent l'une des formes domine largement sur les autres et détermine la nature du minerai : oxyde d'uranium, silicate, titanate, etc. Il existe des gisements où la majeure partie de l'uranium n'est pas exprimée minéralogiquement. C'est le cas de certains gisements de phosphate où l'uranium est camouflé dans le réseau d'un minéral, l'apatite. Dans d'autres cas, l'uranium est très finement dispersé dans le sédiment, associé à la matière organique, ce qui complique son extraction.

1.2.1 Minerais d'oxydes

Les oxydes ont pour formule $UO_{2,x}$, parce que, bien qu'essentiellement formés d'uranium réduit à la valence 4+, une partie est à la valence 6+. La valeur de x varie de 1 à 7. L'oxyde peut présenter des formes cristallines très nettes, c'est le cas de l'uraninite. Dans la majorité des cas les oxydes présentent des formes rappelant un dépôt colloïdal appelé « pechblende », UO_2 . C'est la forme la plus courante des minerais d'uranium.

1.2.2 Autres minerais

La coffinite, silicate d'uranium, est un minéral fréquent d'altération de l'oxyde, elle représente souvent une fraction non négligeable de la production des minerais exploités. D'autres minerais considérés comme réfractaires, car l'uranium est coûteux à extraire, constituent des minerais potentiels pour l'avenir. Il s'agit des minerais phosphatés où l'uranium est intégré au réseau du phosphate de calcium.

Environ 150 minerais d'uranium ont été cités dans la littérature. La Figure 1.3 présente les plus courants parmi lesquels on distingue (Bertrand, 2014) :

- les espèces réduites dans lesquelles l'uranium est présent au degré d'oxydation IV, généralement sous la forme UO_2 :
 - o des oxydes : pechblende, uraninite, brannérite
 - o des silicates : la coffinite

- les espèces oxydées dans lesquelles l'uranium est présent au degré d'oxydation VI, généralement sous la forme U_2O_3 :
 - o des phosphates : autunite, torbernite, chalcolite
 - o des silicates : uranotile
 - o des oxydes : parabechblende, gummite
 - o des vanadates : francevillite

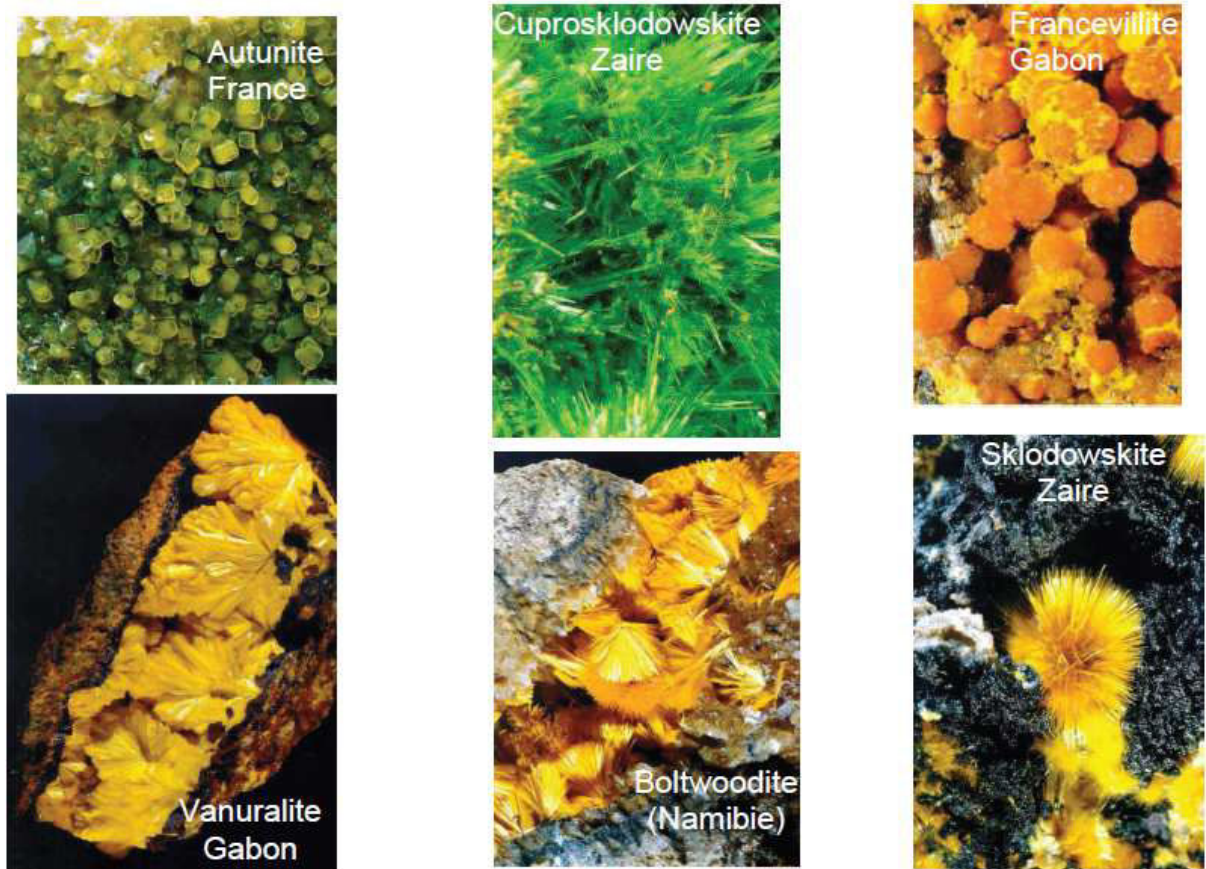


Figure 1.3 – Exemples de minerais d’uranium

1.2.3 Traitement des minerais d’uranium

Pour aborder cette partie, un exemple concret a été choisi avec le procédé de production du Yellow-cake suivant les opérations : extraction *in situ* et précipitation en réacteur à lit fluidisé.

Le site minier de Tortkuduk est situé au sud du Kazakhstan dans une région relativement désertique (Figure 1.4).

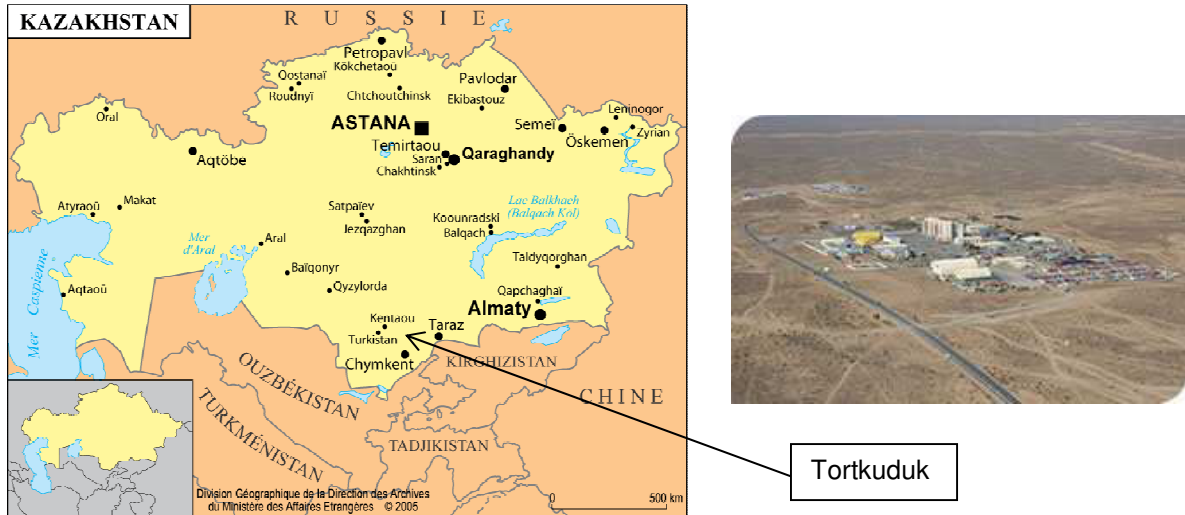


Figure 1.4 – Situation de l’usine de Tortkuduk

L’usine est détenue et exploitée par Katco, entreprise mixte Areva (51%) et Kazatomprom (49%). En 2007, la production d’uranium a démarré avec l’objectif initial d’une production d’uranium de 1500 t/an. Le Kazakhstan est le premier pays producteur mondial d’uranium. Des études géologiques ont montré que la zone uranifère du sous-sol de cette région est bordée par le dessus et par le dessous de nappes argileuses, donc imperméables, c’est pourquoi il est possible d’extraire l’uranium par lixiviation in situ. Le procédé est basé sur l’injection d’une solution d’acide sulfurique dans des forages permettant d’atteindre cette zone afin de solubiliser l’uranium. La solution est récupérée au point de pompage, puis envoyée à l’usine de traitement où l’uranium est purifié à l’aide de résines échangeuses d’ions puis précipité en réacteur à lit fluidisé sous forme de diuranate d’ammonium (DUA) par ajout d’ammoniaque. Le Yellow-cake obtenu est lavé, filtré, puis calciné et mis en fût.

1.3 Le Yellow-cake

Les minerais d'uranium sont généralement peu concentrés avec des teneurs en uranium inférieures à 1%, les teneurs courantes étant de 0,1% à 0,5%. Pour éviter le transport inutile de tonnages importants sur de longues distances, des opérations de concentration et purification s'effectuent à proximité immédiate des sites miniers. L'objectif de ces usines de traitement est de produire un concentré économiquement transportable. Le Yellow-cake (gâteau jaune en raison de sa couleur et de sa texture pâteuse en fin de procédé) est un terme générique qui correspond aux concentrés d'uranium produits sur les sites miniers. Il présente différentes formes chimiques selon le réactif mis en jeu. La Figure 1.5 montre la filtration et le conditionnement du Yellow-cake.



Figure 1.5 – Filtration du Yellow-cake (gauche) et baril de Yellow-cake (droite)

1.3.1 Les uranates

L'uranium peut être précipité soit à l'aide de bases, ce qui conduit à des uranates ou bien à l'aide de peroxyde d'hydrogène, conduisant à la formation de peroxyde d'uranium. Le choix du type d'agent de précipitation est influencé par la pureté de la solution d'entrée, le coût relatif du réactif, les spécifications du produit et les probables impacts environnementaux du réactif (Gupta *et al.* 2004). Selon l'agent de précipitation utilisé, les précipités ainsi formés sont :

- **Diuranate d'ammonium (DUA)**

Le composé formé par précipitation d'une solution d'uranyle avec l'ammoniaque est le DUA, $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$. La réaction de précipitation est :



- **Diuranate de sodium (DUNa)**

Lorsque la soude est utilisée comme agent de précipitation, la poudre de diuranate de sodium, $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$, est obtenue selon la réaction de précipitation suivante :



- **Diuranate de potassium (DUK)**

La précipitation par la potasse puis le séchage du précipité conduit au DUK, $K_2U_2O_7$:



- **Diuranate de magnésium (DUMg)**

L'obtention du DUMg, MgU_2O_7 , est réalisée par précipitation avec la magnésie :



Lorsque l'agent de précipitation utilisé est le peroxyde d'hydrogène, le Yellow-cake obtenu est sous forme de peroxyde d'uranium. Ce type de Yellow-cake est détaillé dans le paragraphe suivant.

1.3.2 Le peroxyde d'uranium ($UO_2(O_2)$)

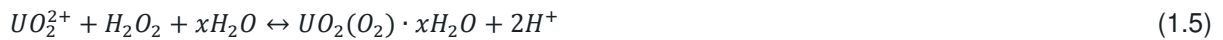
La production du Yellow-cake par l'ammoniaque produit une poudre de qualité satisfaisante d'un point de vue spécification sur le produit. Cependant, des études de recherche d'autres agents de précipitation ont été réalisées, dans le but d'une part, de répondre aux spécifications de plus en plus rigoureuses en terme de qualité du produit final et d'autre part, de pouvoir traiter les solutions uranifères de faible teneur en uranium (avec comme conséquence une augmentation des impuretés), Hopkins et Golding, 1986. Une attention particulière a été portée à l'utilisation du peroxyde d'hydrogène comme agent de précipitation de l'uranium, puisque celui-ci permet :

- un traitement aisé des effluents, du fait de sa décomposition (prévention de la coprécipitation d'autres métaux) (Shabbir et Tame, 1974) et pas d'impacts environnementaux (Strathdee *et al.* 1987),
- une haute sélectivité vis-à-vis de l'uranium, qui permet également une bonne séparation du molybdène et du vanadium (Spiegler, 1956), permettant de répondre aux contraintes liées à la pureté du produit final obtenu. Le Tableau 1.2 montre l'influence de l'agent de précipitation sur la pureté du Yellow-cake obtenu,

Tableau 1.2 – Influence de l’agent de précipitation (ammoniaque et magnésie Vs. peroxyde d’hydrogène) sur la pureté du produit (Strathdee *et al.* 1987)

Agent de précipitation	Mo (%)	V (%)	Fe (%)	Ca (%)
Ammoniaque	0,014	0,02		
Peroxyde d’hydrogène	0,001	0,007		
Ammoniaque	0,22	0,30	0,50	
Peroxyde d’hydrogène	0,01	0,05	0,06	
Magnésie	0,57	< 0,02	0,72	2,6
Peroxyde d’hydrogène	0,08	< 0,02	0,19	0,32

La réaction de précipitation a lieu à température ambiante et à pH 3 par mélange d'une solution de sulfate d'uranyle issue du traitement minier et d'une solution de peroxyde d'hydrogène selon la réaction ci-dessous (1.5) :



Le peroxyde d'uranium est un pseudo-polymorphe, c'est-à-dire, qu'il existe sous deux phases dépendant de la température (Debets, 1963), (Walenta, 1974) :

- Lorsque la température est supérieure à 70°C, la métastudtite $UO_2(O_2) \cdot 2H_2O$, de structure orthorhombique et de densité égale à 4,67 g·cm⁻³ est obtenue.
- Aux alentours de 40°C, la studtite $UO_2(O_2) \cdot 4H_2O$, de structure monoclinique et de densité égale à 3,64 g·cm⁻³ est précipitée.

L'obtention de la métastudtite s'effectue par séchage de la studtite à une température supérieure à 70°C. Au voisinage de 50-70 °C, les deux formes co-existent (Sato, 1961).

Le Tableau 1.3 présente l'effet des impuretés sur la précipitation du peroxyde d'uranium. Les forts agents complexants de l'uranium comme les sulfates freinent la précipitation du peroxyde d'uranium. Le fer interfère en catalysant la décomposition du peroxyde d'hydrogène.

Tableau 1.3 – Effet des impuretés sur la précipitation du peroxyde d’uranium (Rodden, 1950)

Impuretés freinant la précipitation	Impuretés co-précipitantes	Impuretés restant dans les eaux mères
Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , K ⁺ , NH ₄ ⁺ , F ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻	Th, Zr, Hf	Na, Mg, Ca, Cu, Cd, Mn, Al, Ti, Ni, Co, terres rares

Le degré d'oxydation de l'uranium dans la solution de sulfate d'uranyle et de peroxyde d'uranium obtenu est de +6 (le peroxyde d'hydrogène ne joue pas le rôle d'oxydant) :



1.4 Technologies de mise en œuvre de la précipitation de peroxyde d'uranium

Différentes technologies de mise en œuvre de la précipitation de l' $\text{UO}_2(\text{O}_2)$ ont été envisagées.

1.4.1 Réacteur fermé et réacteur continu

- Réacteur fermé

McFarlane et Rollwagen (1982) ont étudié la précipitation de l' $\text{UO}_2(\text{O}_2)$ en mode fermé. La cuve du réacteur est initialement remplie avec une solution uranifère. Le peroxyde d'hydrogène est alors rapidement mélangé avec cette solution, et une base (soude, ammoniacque) est ajoutée de manière à maintenir le pH constant pour optimiser la formation du peroxyde d'uranium. Les cristaux de peroxyde d'uranium obtenus par ce procédé sont très fins (mauvaise filtrabilité), c'est pourquoi ce procédé n'est pas retenu pour être utilisé à l'échelle industrielle.

- Réacteur continu

Trois procédés continus de précipitation d'uranium par le peroxyde d'hydrogène ont été développés par Cahill et Burkhart (1990). Dans tous les cas, les teneurs d'uranium et de sulfate dans la solution uranifère sont fixées à environ 10 g/L et 60 g/L, respectivement. Dans la première voie de synthèse (précipitation par voie acide), le mélange de la solution de sulfate d'uranyle avec le peroxyde d'hydrogène a lieu à pH acide (pH = 2). Dans le deuxième procédé (précipitation par voie basique), un mélange des réactifs à pH = 10 est assuré par l'ajout de soude (4 M). Enfin, dans le troisième procédé, (Figure 1.6), le mélange des réactifs a lieu à pH compris entre 4 et 5, le pH de la solution uranifère est préalablement augmenté dans un premier réacteur par ajout de soude (1,7 M).

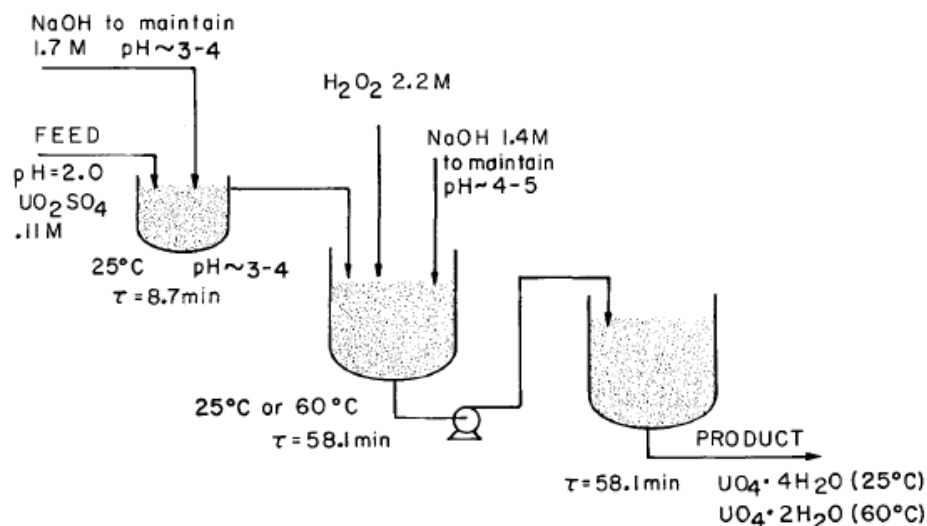


Figure 1.6 – Schéma du procédé neutre ($4 < \text{pH} < 5$) pour la précipitation du peroxyde d'uranium (Cahill et Burkhart, 1990)

Les trois procédés mis en œuvre pour la précipitation du peroxyde d'uranium à l'aide du peroxyde d'hydrogène ont mis en évidence l'obtention d'un produit de bonne qualité en terme de granulométrie.

Néanmoins, le procédé neutre à 25 °C semble être le plus intéressant d'un point de vue économique. La Figure 1.7 montre les cristaux de peroxyde d'uranium obtenus par le procédé acide, le procédé basique et le procédé neutre.

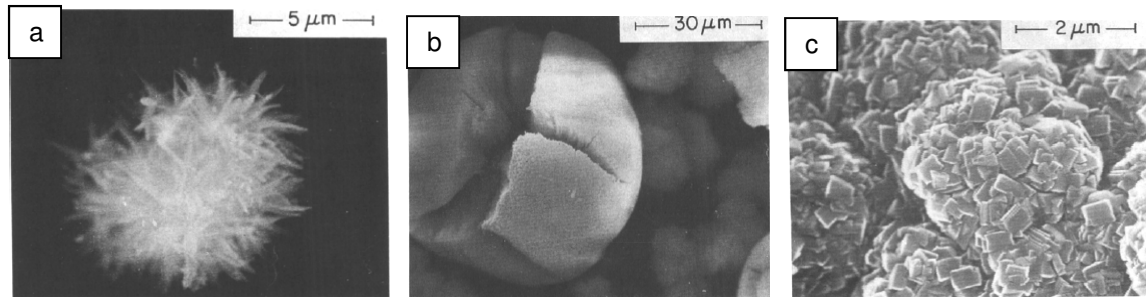


Figure 1.7 – Photographies MEB de particules typiques de peroxyde d'uranium obtenues par le procédé acide à 25°C (a), le procédé basique ou le procédé neutre à 60 °C (b) et le procédé neutre à 25 °C (c) (Cahill et Burkhart, 1990)

1.4.2 Réacteur à lit fluidisé

La précipitation en réacteur à lit fluidisé est un procédé multifonctionnel dans lequel se déroulent en même temps la précipitation et la séparation liquide-solide. Les lits fluidisés sont employés dans les industries lourdes de type extraction et transformation de la matière première (raffinerie de pétrole, production de charbon), les industries pharmaceutiques (enrobage de médicaments), ainsi que dans les industries de retraitement (traitement des eaux urbaines, effluents industriels, incinérateur d'ordures ménagères). Dans la littérature, de nombreuses applications en production (Frances *et al.* 1994 ; Huang *et al.* 2005 ; Li *et al.* 2002) ou en purification d'effluents (Seckler *et al.* 1991 ; Seckler *et al.* 1996 ; Zhou *et al.* 1999 ; Giesen, 1999 ; Chen et Yu, 2000 ; Kaksonen *et al.* 2003) sont décrites.

Ce procédé met en jeu plusieurs phases : une phase solide constituée de particules en interaction avec une phase fluide (qui peut être un gaz ou un liquide) en mouvement. Les particules solides sont soulevées par le courant fluide ascendant, et sont ainsi « fluidisées ». Elles sont mises et restent en suspension grâce à l'action du fluide. Cet état résulte de la compensation du poids des particules par l'action du fluide sur celles-ci. Si le débit du fluide ne dépasse pas un certain seuil, la force qu'exerce le fluide sur les particules n'est pas suffisante pour supporter le poids des particules ; les particules restent alors tassées au fond du réacteur. Il existe ainsi une vitesse critique, la vitesse minimum de fluidisation, au-delà de laquelle apparaît le phénomène de fluidisation. De la même manière, la nature des particules solides employées dans les réacteurs influence grandement les mécanismes puisqu'une particule lourde nécessitera une force plus importante pour être soulevée qu'une particule plus légère. L'interface entre les particules et le fluide, constituée de l'ensemble des surfaces des particules d'un lit fluidisé, représente une aire de contact considérable, ce qui rend les opérations de transferts de chaleur et de matière très efficaces (Randrianarivelo, 2005).

Parmi les avantages, qui rendent le réacteur à lit fluidisé de plus en plus utilisé dans l'industrie chimique, il faut noter :

- la possibilité de traiter une grande quantité de phase fluide par unité de volume,
- la qualité du solide obtenu en termes de pureté, de densité, de distribution de taille des particules, de forme cristalline, de filtrabilité et de vitesse de sédimentation de la phase solide,
- la formation d'agglomérats (ce qui minimise le risque de formation de fines particules et de gels),
- l'écoulement quasi fluide des particules qui favorise l'injection ou l'extraction des solides de manière continue et la température uniforme du lit grâce au mélange rapide des particules.

Néanmoins, cette technique présente quelques inconvénients :

- les particules les plus fines sont souvent entraînées par le fluide, il est alors nécessaire d'investir dans des équipements pour séparer le fluide des particules à l'extérieur du lit, un cyclone par exemple,
- la présence de zones dépourvues de particules nuit à l'efficacité des réactions car le temps de séjour des particules dans le lit peuvent varier fortement,
- les particules érodent prématurément les surfaces avec lesquelles elles sont en contact.

Application à la précipitation du peroxyde d'uranium

Le procédé de précipitation du peroxyde d'uranium en lit fluidisé a été étudié pour la première fois par Dugua (1985). Le produit obtenu se présente sous forme d'agglomérats sensiblement sphériques, avec un diamètre moyen compris entre 40 et 80 μm , leur conférant ainsi une bonne coulabilité. Toutes ces caractéristiques sont très avantageuses du point de vue de la manipulation (émission de fines particules limitée). De plus, les particules obtenues en lit fluidisé sont plus denses, ce qui est intéressant pour le transport du Yellow-cake jusqu'aux usines de conversion.

Ainsi, dans la production du Yellow-cake par précipitation, les contraintes liées à la pureté du produit sont gérées par l'utilisation du peroxyde d'hydrogène comme agent précipitant. Il est aussi indispensable que le précipité obtenu ait une bonne aptitude à la filtration, facilitant ainsi les manipulations ultérieures du Yellow-cake et satisfaisant les spécifications de l'industrie nucléaire. Ces caractéristiques sont apportées par la technologie de réacteur continu à lit fluidisé.

Le procédé de fabrication du peroxyde d'uranium par précipitation en réacteur à lit fluidisé à partir d'une solution de sulfate d'uranyle à l'aide d'une solution de peroxyde d'hydrogène, est le procédé actuellement testé à l'échelle pilote (Figure 1.8) en vue d'applications industrielles à court terme. Cette technique consiste à former des agglomérats par précipitation d'une solution sursaturée en présence d'un support solide, de même nature, représenté par les grains de peroxyde d'uranium en fluidisation. Les germes formés croissent et s'agglomèrent, soit entre eux, soit sur les agglomérats déjà existants.

Ces fines particules et ces agglomérats sont maintenus en suspension à l'aide d'un débit donné de solution uranifère à précipiter ou d'eaux-mères recyclées. L'état de sursaturation demeure constant par un apport continu de substance à cristalliser, (Courtaud *et al.* 2010).

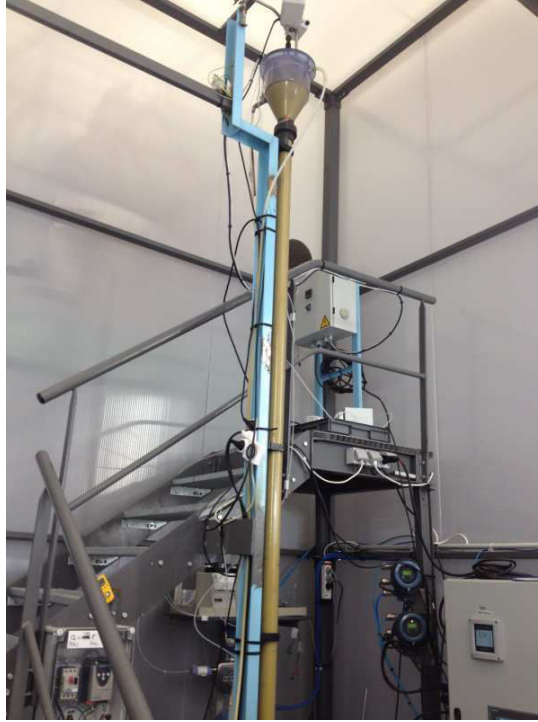


Figure 1.8 – Réacteur pilote à lit fluidisé (AREVA, Service d'Études de Procédés et d'Analyses)

À titre d'illustration, les Figures 1.9 et 1.10 comparent les cristaux de peroxyde d'uranium obtenus en réacteur parfaitement mélangé à ceux obtenus en réacteur à lit fluidisé. Elles révèlent, dans le cas du réacteur à lit fluidisé, l'obtention de particules de forme sensiblement sphérique et de granulométrie contrôlée. Le précipité a alors une meilleure filtrabilité et coulabilité. Ces observations peuvent s'expliquer par le fait que, dans le réacteur à lit fluidisé, contrairement à des précipitateurs continus classiques, les temps de séjour du liquide et du solide ne sont pas les mêmes. Les conditions de fonctionnement dans un lit fluidisé sont telles que la croissance et l'agglomération sont favorisées en raison de la forte concentration de particules solides dans le réacteur.

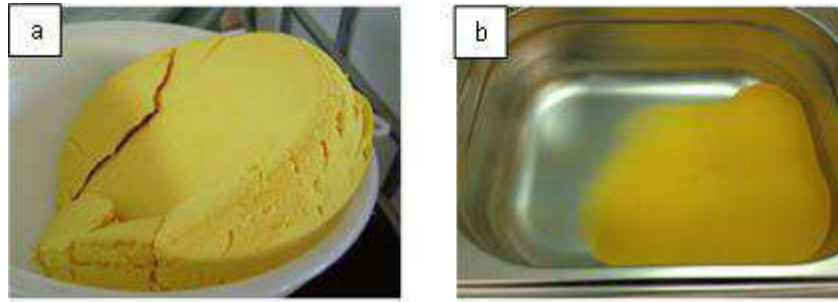


Figure 1.9 – Peroxyde d'uranium obtenu en réacteur parfaitement agité (a) et en réacteur à lit fluidisé (b)

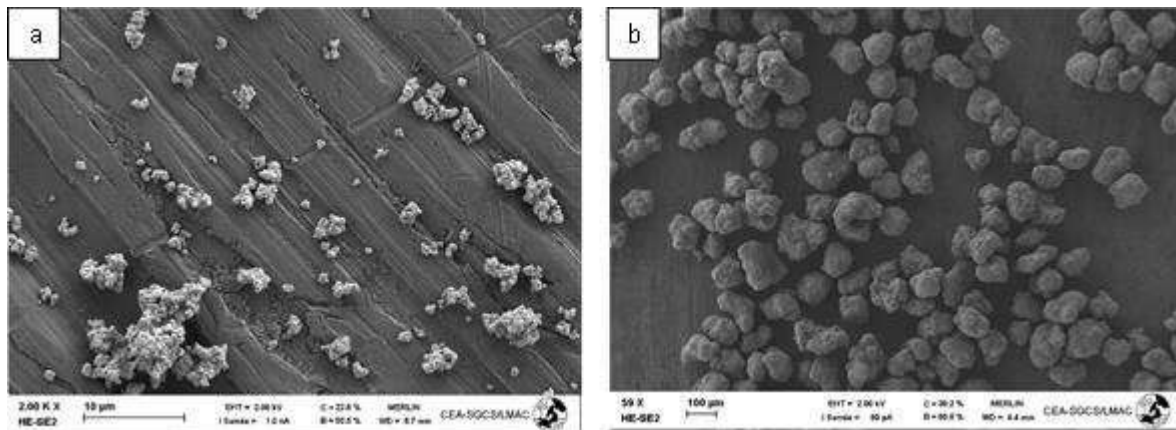


Figure 1.10 – Cristaux de peroxyde d'uranium ($\text{UO}_2(\text{O}_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) obtenus en réacteur parfaitement agité (a) et en réacteur à lit fluidisé (b) (CEA/DEN/DTEC/SGCS/LMAC)

1.5 Objectifs de cette étude

L'enjeu de cette thèse est de proposer une première modélisation permettant de décrire la précipitation du peroxyde d'uranium en réacteur à lit fluidisé. Pour répondre à cette problématique, il est nécessaire de résoudre le bilan de population en tenant compte de l'hydrodynamique du réacteur. La résolution du bilan de population requiert de déterminer et de décrire les mécanismes cinétiques mis en jeu avec leur loi associée.

Dans ce cadre, le modèle thermodynamique, initialement proposé dans le cadre des travaux de thèse de Planteur (2013), est validé dans la gamme d'intérêt du réacteur à lit fluidisé. Le premier grand axe scientifique de cette étude est dédié à l'étude des mécanismes d'agglomération. Pour compléter les mécanismes cinétiques (les cinétiques de nucléation primaire et de croissance cristalline ont été déterminées par Planteur), une étude expérimentale à l'échelle du laboratoire est proposée dans le but d'identifier la cinétique d'agglomération. Plus précisément cette étude consiste à déterminer le noyau d'agglomération dans le domaine de validité de la cinétique de nucléation primaire et de croissance cristalline.

Le deuxième grand axe scientifique de cette thèse concerne l'acquisition de données expérimentales à l'échelle pilote en réacteur à lit fluidisé (réalisée sur le pilote d'AREVA, au Service de Études, de Procédés et d'Analyses, SEPA, Bessines-sur-Gartempe). Ce travail expérimental est de grande envergure du fait de la consommation importante de matière nucléaire (environ 100 L de solution d'uranium par essai et 5 kg de peroxyde d'uranium produits), des contraintes liées à l'expérimentation en zone radioactive, du traitement d'effluents et de la durée des essais (environ 4 semaines par essai).

Le couplage de l'hydrodynamique du réacteur et de la chimie de précipitation est réalisé dans un premier modèle pour décrire le comportement du réacteur pilote d'AREVA. La validation du modèle est réalisée à partir des données expérimentales obtenues en lit fluidisé. Est-ce que le modèle proposé peut décrire la précipitation de peroxyde d'uranium en réacteur à lit fluidisé ? Le travail réalisé et présenté dans les prochains chapitres permettra de répondre à cette question.

BILAN SUR LE CONTEXTE INDUSTRIEL

Ce chapitre positionne cette étude dans la partie amont du cycle du combustible. À cet effet, une description des activités réalisées en amont du cycle est présentée. Un intérêt particulier est porté sur le traitement des minerais d'uranium, avec un exemple industriel spécifique, l'usine de Tortkuduk située au sud du Kazakhstan, dans laquelle le réacteur à lit fluidisé est utilisé comme procédé industriel de production de Yellow-cake.

Les solutions minières de précipitation sont toutes différentes, leurs caractéristiques dépendent des mines dont elles sont issues ainsi que du procédé d'extraction utilisé. Les réactifs permettant la précipitation du Yellow-cake sont variés, l'ammoniaque, l'oxyde de magnésium, l'hydroxyde de sodium ou le peroxyde d'hydrogène peuvent être mis en œuvre. Le choix du réactif est influencé par la qualité de la solution uranifère, les spécifications imposées au Yellow-cake ainsi que par les facteurs économiques et environnementaux. Parmi les réactifs cités, le peroxyde d'hydrogène présente la meilleure sélectivité vis-à-vis de l'uranium. Il n'apporte pas d'éléments indésirables et permet ainsi d'obtenir un produit d'une plus grande pureté.

Enfin, les différents procédés répertoriés dans la littérature sont présentés : réacteur fermé, réacteur continu et notamment le réacteur à lit fluidisé. Ce dernier permet d'obtenir un peroxyde d'uranium qui présente des qualités remarquables en termes de granulométrie, de morphologie, de densité, de filtrabilité, de manipulation et de transport jusqu'aux usines de conversion.

La précipitation en réacteur à lit fluidisé est un procédé complexe qui englobe la compréhension des mécanismes de nucléation, de croissance et d'agglomération, ainsi que les phénomènes hydrodynamiques. La prise en compte de l'ensemble rend difficile sa modélisation, raison pour laquelle une approche expérimentale détaillée est envisagée afin de valider un modèle permettant de décrire le fonctionnement du réacteur à lit fluidisé de cette étude.

Références bibliographiques - Chapitre 1

Bertrand, M., 2014. Les procédés de précipitation dans l'industrie nucléaire : études phénoménologiques et hydrodynamiques. Habilitation à Diriger des Recherches de l'Université de Lorraine, Nancy, France.

Cahill, A.E., Burkhart, L.E., 1990. Continuous precipitation of uranium with hydrogen peroxide. Metallurgical Transactions, 819-826.

Chen, J.P., Yu, H., 2000. Lead removal from synthetic wastewater by crystallisation in a fluidized-bed reactor. J. Environ. Sci. Health, 817-835.

Courtaud, B., Thiry, J., Auger, F., 2010. Procédé de préparation de concentrés d'uranium par précipitation en lit fluidisé, et préparation d' UO_3 et d' U_3O_8 par séchage/calcination des dits concentrés. WO 2010/051855.

Debets, P.C., 1963. X-ray diffraction data on hydrated uranium peroxide. Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry, 25, 727-730.

Dugua, J., 1985. Uranium peroxide in the form of spherical particles having good flowability and processes for preparing same. US 4530823 A.

Frances, C., Biscans, B., Laguerie, C., 1994. Modelling of a continuous fluidized-bed crystallizer effects of mixing and segregation on crystal size distribution during the crystallization of tetrahydrate sodium perborate. Chemical Engineering Science, 49, 3269-3276.

Giesen, A., 1999. Specialty treatment : crystallisation process enables low-cost fluoride removal. Ultrapure water, 56-60.

Gupta, R., Pandey, V.M., Pranesh, S.R., Chakravarty, A.B., 2004. Study of an improved technique for precipitation of uranium from eluted solution. Hydrometallurgy, 71, 429-434.

Hopkins, J. S., Golding, J. A., 1986. The critical factors influencing uranium precipitation by hydrogen peroxide : the use of experimental design techniques. Hydrometallurgy, 17, 315-334.

Huang, H., Vermillion, B., Brown, L.C., Besenbruch, G.E., Goodin, D.T., Stemke, R.W., Stephens, R.B., 2005. Evaluation of Fluidized Beds for Mass Production of IFE Targets. Fusion Science and Technology. 47, 46-55.

Kaksonen, A.H., Riekkola-Vanhanen, M.L., Puhakka, J.A., 2003. Optimization of metal sulphide precipitation in fluidized bed treatment of acidic wastewater. *Water Research* 37, 255-266.

Li, S., Feindt, H., Giannaras, G., Scarpino, R., Salamone, S., Niedbala, R. S., 2002. Preparation, characterization, and fabrication of uniform coated $Y_2O_3:RE^{3+}$ up-converting phosphor particles for biological detection applications. *Proc. SPIE*, 4809.

McFarlane, L., Rollwagen, D., 1982. Hydrogen peroxide precipitation of uranium at madawaska mines limited. *The canadian mineral processors*.

Poty, B., Roux, J., 1998. Minerais d'uranium. *Techniques de l'ingénieur*, BN3570.

Planteur, S., 2013. Étude thermodynamique et cinétique de la nucléation primaire et de la croissance cristalline en vue de la modélisation de la précipitation du peroxyde d'uranium en lit fluidisé. Thèse de Doctorat de l'Université de Lorraine, Nancy, France.

Randrianarivelo, T., 2005. Étude numérique des interactions hydrodynamiques fluides/solides : application aux lits fluidisés. Thèse de Doctorat de l'Université Bordeaux 1.

Rodden, J., 1950. Analytical chemistry of the manhattan projet.

Sato, T., 1961. Uranium peroxide hydrates. *Naturwissenschaften* 48, 668.

Seckler, M.M., L.J., Bruinsma, S.L., Van Rosmalen, G.M., 1991. Crystallisation of calcium and magnesium phosphates in a fluidized bed. *Crystal Properties and Preparation* 36-38, 236-272.

Seckler, M.M., Van Leewen, L.J., Bruinsma, S.L., Van Rosmalen, G.M., 1996. Phosphate removal in a fluidized bed – II. Process Optimization. *Wat. Res.* 30, 1589-1596.

Shabbir, M., Tame, K.E., 1974. Hydrogen peroxide precipitation of uranium. *U.B. Mines*.

Spiegler, L., 1956. Separation of uranium from mixtures. United States Atomic Energy Comission. US 2770521 A

Strathdee, G.L., Klein, M.O., Melis, L.A., 1987. Crystallization and precipitation : Proceedings of the international symposium. Volume 67.

Walenta, K., 1974. On studtite and its composition. *American Mineralogist*, 59, 166-171.

Zhou, P., Huang, J.C., W.F. Li., Alfred., Wei, S., 1999. Heavy metal removal from wastewater in fluidized bed reactor. *Wat. Res.* 33, No. 8, 1918-1924.

ASPECTS FONDAMENTAUX DE LA PRÉCIPITATION

2

SOMMAIRE

2.1	La précipitation en solution	23
2.1.1	La solubilité.....	23
2.1.2	La sursaturation.....	24
2.1.3	Les mécanismes principaux.....	25
2.1.3.1	Nucléation.....	25
2.1.3.2	Croissance cristalline.....	27
2.1.3.3	Agglomération.....	29
2.1.3.4	Autres évolutions du système.....	29
2.2	L'agglomération	31
2.2.1	La vitesse d'agglomération.....	31
2.2.2	Noyaux théoriques.....	32
2.3	Le bilan de population	34
2.3.1	Équation de bilan de population.....	34
2.3.2	Méthodes de résolution du bilan de population.....	35
	Bilan sur les aspects fondamentaux de la précipitation	39
	Références bibliographiques - Chapitre 2	40

Ce deuxième chapitre présente les notions de base utilisées dans la suite de ce manuscrit, avec tout d'abord une présentation générale du procédé de précipitation, puis un bilan de connaissances présentant l'état de l'art des cinétiques de nucléation primaire et de croissance cristalline du peroxyde d'uranium. Le phénomène d'agglomération est présenté ensuite, ainsi que différentes méthodes de résolution du bilan de population.

2.1 La précipitation en solution

Au cours d'une précipitation, deux espèces solubles dans le solvant réagissent chimiquement pour former un produit peu soluble, qui tend alors à cristalliser. La cristallisation correspond à un changement de phase au cours de laquelle un solide de structure régulière et organisée, appelé cristal, apparaît au sein de la solution. Ainsi, la précipitation est un phénomène complexe, qui met en jeu des processus à la fois chimique et physique. La solubilité et la sursaturation, deux paramètres indispensables pour décrire les mécanismes de formation et de croissance des cristaux, sont décrites ci-après.

2.1.1 La solubilité

La solubilité d'une espèce dans un solvant représente la quantité maximale de solide qu'il est possible de dissoudre dans un volume donné de ce solvant. Dans la majorité des cas, la solubilité est une grandeur sensible à la température et croît avec elle ; la solubilité est dite alors normale (Myerson, 1992). Certains produits présentent une solubilité dite inverse, c'est-à-dire qui diminue avec la température (CaCO_3 , Na_2SO_4 , $\text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). La Figure 2.1 illustre l'évolution de la concentration d'un soluté en fonction de la température.

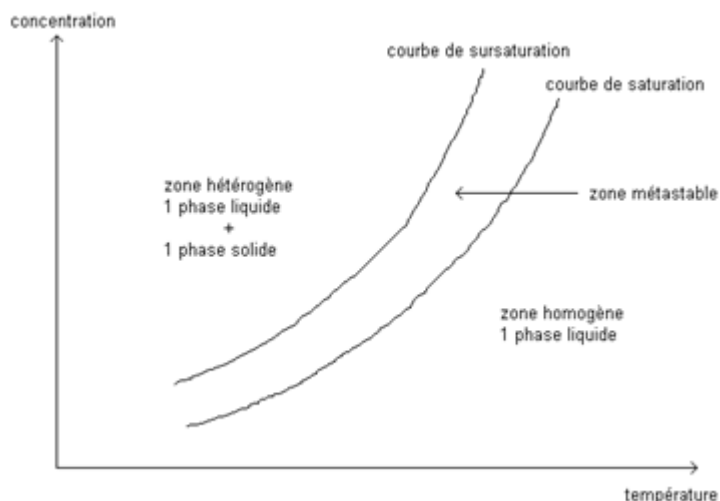


Figure 2.1 – Diagramme de solubilité

La courbe de saturation appelée également courbe d'équilibre ou de solubilité, représente la limite de solubilité : le solvant est dit « saturé » tandis que le système est à l'équilibre thermodynamique. Au-delà de cette limite, la solution est dite sursaturée : celle-ci tend à se déplacer vers l'équilibre en éliminant le soluté en excès par cristallisation. Dans la zone métastable, la concentration est supérieure à la solubilité : le système est hors équilibre thermodynamique, mais la cinétique d'apparition des cristaux est lente. Il ne suffit pas de franchir la courbe de solubilité pour provoquer la

précipitation ; il faut atteindre une sursaturation suffisante définie par la courbe de sursaturation. La largeur de cette zone dépend de la température, de l'agitation, de la présence d'impuretés...

2.1.2 La sursaturation

Lorsque la solubilité est atteinte, la solution est à saturation. Lorsque la concentration de soluté dépasse la solubilité, la solution est sursaturée. La sursaturation représente l'écart à la solubilité et constitue la force motrice de la précipitation. Elle intervient dans les lois cinétiques des divers mécanismes au cours d'une opération de précipitation.

La sursaturation peut alors être définie par les rapports :

$$S = \frac{a}{a_{\text{éq}}} \text{ ou } S' = \frac{a - a_{\text{éq}}}{a_{\text{éq}}} = S - 1 \quad (2.1)$$

avec, a l'activité de l'espèce en solution avant le début de la cristallisation et $a_{\text{éq}}$ l'activité de l'espèce dans la solution saturée. S et S' sont respectivement le rapport de sursaturation et la sursaturation relative. Dans la suite de la discussion, si aucune précision n'est apportée, la grandeur choisie pour caractériser la sursaturation correspond au rapport de sursaturation S .

Il faut noter qu'une même valeur de S peut être obtenue dans des domaines de concentrations différents. La présence d'impuretés peut diminuer la sursaturation du fait de réactions de complexation possibles avec le soluté, par exemple. Considérons la formation du précipité M_mX_n à partir des ions libres M^{v+} et X^{v-} en solution :



Le produit de solubilité K_s est défini par :

$$K_s = a_{M^{v+}, \text{éq}}^m \cdot a_{X^{v-}, \text{éq}}^n \quad (2.3)$$

La sursaturation admet alors pour expressions :

$$\Delta\mu = \frac{1}{m+n} kT \ln \left(\frac{a_{M^{v+}}^m \cdot a_{X^{v-}}^n}{a_{M^{v+}, \text{éq}}^m \cdot a_{X^{v-}, \text{éq}}^n} \right) = \frac{1}{m+n} kT \ln \left(\frac{a_{M^{v+}}^m \cdot a_{X^{v-}}^n}{K_s} \right) \quad (2.4)$$

$$\text{Rapport de sursaturation : } S = \left(\frac{a_{M^{v+}}^m \cdot a_{X^{v-}}^n}{K_s} \right)^{\frac{1}{m+n}} \quad (2.5)$$

$$\text{Sursaturation relative : } S' = \left(\frac{a_{M^{v+}}^m \cdot a_{X^{v-}}^n}{K_s} - 1 \right)^{\frac{1}{m+n}} \quad (2.6)$$

$$\text{Sursaturation absolue : } s = (a_{M^{v+}}^m \cdot a_{X^{v-}}^n)^{\frac{1}{m+n}} - K_s^{\frac{1}{m+n}} \quad (2.7)$$

Une attention particulière sera apportée au calcul du rapport de sursaturation, dans le cas particulier du milieu de cette étude, dans le Chapitre 3.

2.1.3 Les mécanismes principaux

Cinq mécanismes principaux peuvent être considérés durant la précipitation : la nucléation ou germination des cristaux, la croissance, l'agglomération, la brisure et le mûrissement d'Ostwald.

2.1.3.1 Nucléation

La nucléation correspond à l'étape de formation des plus petits cristaux thermodynamiquement stables, appelés germes ou nucléi. Une fois la sursaturation établie, après un certain laps de temps, appelé temps d'induction, les cristaux apparaissent. Ce phénomène résulte d'une suite de collisions bimoléculaires entre molécules de soluté donnant naissance à des agrégats. Lorsque ces agrégats atteignent une taille critique L_c , ces amas de molécules forment la première structure présentant les caractéristiques d'une phase solide. La vitesse de nucléation R_N est alors définie comme le nombre de particules élémentaires formées par unité de temps et par unité de volume de suspension, et exprimée en $\text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$.

La nucléation peut être primaire si les germes naissent à partir de la solution claire où n'existe encore aucun cristal, ou secondaire s'ils apparaissent à partir de cristaux déjà formés. Comme l'illustre la Figure 2.2, chaque type de nucléation domine dans un domaine de sursaturation précis. Aux sursaturations élevées, la nucléation primaire homogène est caractérisée par la formation spontanée des premiers cristaux au sein de la suspension. Lorsqu'elle s'effectue au contact d'une paroi solide du réacteur, sur l'agitateur ou à partir d'impuretés présentes dans la suspension, la nucléation est dite primaire hétérogène. En mode continu, du fait des plus faibles niveaux de sursaturation et de la présence de cristaux dans le réacteur, c'est la nucléation secondaire qui est prépondérante. La zone de métastabilité est expérimentalement trouvée plus large pour la nucléation primaire homogène que pour la nucléation primaire hétérogène et la nucléation secondaire (Figure 2.3).

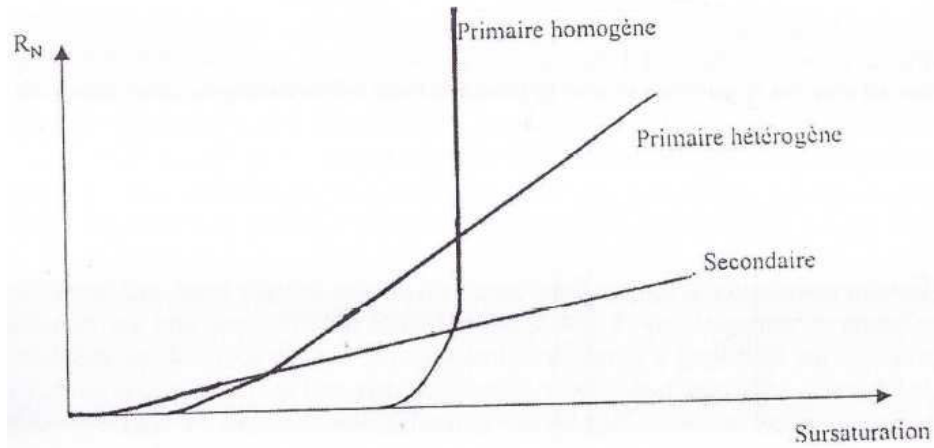


Figure 2.2 – Domaines de prédominance des différents types de nucléation

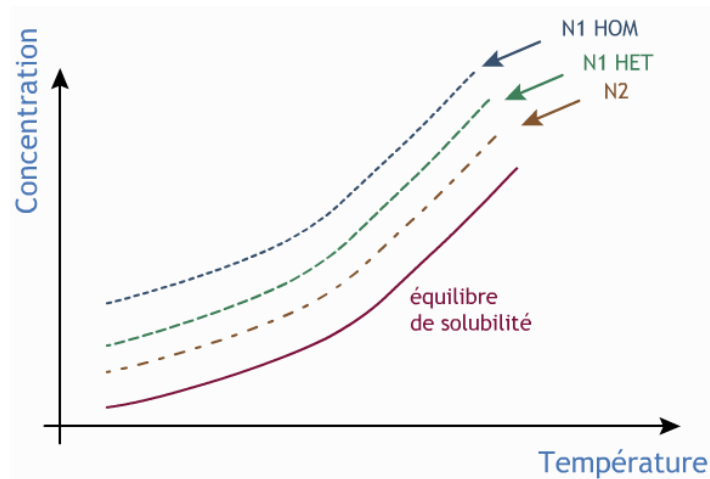


Figure 2.3 – Position des limites de zones de métastabilité respectives des différents processus de nucléation (N1HOM : nucléation primaire homogène, N1HET : nucléation primaire hétérogène, N2 : nucléation secondaire) (Espitalier, F., 2009)

Les cinétiques de nucléation primaire homogène et primaire hétérogène du peroxyde d'uranium ont été déterminées par Planteur (2013). Les lois cinétiques proposées sont données ci-dessous :

$$\text{Nucléation primaire homogène : } R_N = 1,76 \cdot 10^{21} \exp \left[- \frac{\left(\frac{0,16}{[SO_4^{2-}]} + 5,81 \right)^3}{(\ln S)^2} \right] \quad (2.8)$$

$$\text{Nucléation primaire hétérogène : } R_N = 4,14 \cdot 10^{18} \exp \left[- \frac{\left(\frac{0,72}{[SO_4^{2-}]} + 2,22 \right)^3}{(\ln S)^2} \right] \quad (2.9)$$

Ces lois ont été déterminées sur le domaine opératoire suivant : $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,3 - 1,3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{U}] = 1$ et $\text{pH} = 3$.

2.1.3.2 Croissance cristalline

Un germe de taille critique évolue spontanément vers un état de plus grande stabilité : il croît tant que la sursaturation persiste. Au cours de ce processus, les faces ne progressent pas toutes à la même vitesse et la nature des ions ou des molécules venant s'intégrer dans le réseau cristallin est souvent inconnue (Ohara et Reid, 1976 ; Bennema et Gilmer, 1973 ; Boistelle, 1982).

L'étude complète du phénomène de croissance nécessite l'observation individuelle de chacune des faces cristallines. Les vitesses v_{hkl} sont mesurées perpendiculairement à la face cristallographique (hkl) et sont les seules vitesses qui peuvent être directement reliées aux théories fondamentales de croissance d'un cristal basées sur des descriptions mécanistiques. Mais une telle approche reste très compliquée. D'un point de vue modélisation, il est plus pratique de travailler avec une vitesse moyenne, décrivant la croissance globale de l'ensemble des cristaux. Ce taux global de croissance peut être indifféremment relié à la variation de la masse ou de la taille caractéristique L du cristal. La vitesse globale linéaire de croissance cristalline G reste la définition la plus utilisée (Andrieu, 1999) :

$$G = \frac{dL}{dt} \quad (2.10)$$

Le modèle de croissance le plus couramment utilisé en génie chimique décompose le processus en deux étapes principales (Nyvlt *et al.* 1985 ; Garside 1985 ; Chiang et Donohue 1988) :

- une étape de transport externe du soluté de la couche limite jusqu'à la surface du cristal,
- une étape d'incorporation des unités de croissance au réseau cristallin.

Ces deux étapes peuvent être considérées comme successives, chacune ayant sa propre force motrice puisque la concentration à l'interface cristal-solution est intermédiaire entre la concentration au sein de la solution et la concentration à l'équilibre. La valeur de la concentration à l'interface dépend de la résistance à la diffusion et à l'intégration. Lorsque l'étape de transfert est limitante, le régime est diffusionnel. Par contre, si l'étape d'intégration au réseau cristallin est limitante, le régime est chimique (Garside, 1985).

McCabe (1929) propose un modèle de vitesse de croissance, nommé « loi ΔL », selon lequel G est indépendant de la taille. Cette hypothèse a été vérifiée pour le peroxyde d'uranium par Planteur (2013) qui a déterminé un mécanisme de croissance en spirale. Selon la théorie de Burton, Cabrera et Franck (BCF) (Burton *et al.* 1951) la croissance d'une face cristalline est due à l'existence sur sa surface de dislocations en forme de marches d'escalier. Les molécules de soluté sont alors piégées le

long de ces marches, où elles peuvent rencontrer un site favorable à leur intégration au réseau cristallin (Figure 2.4).

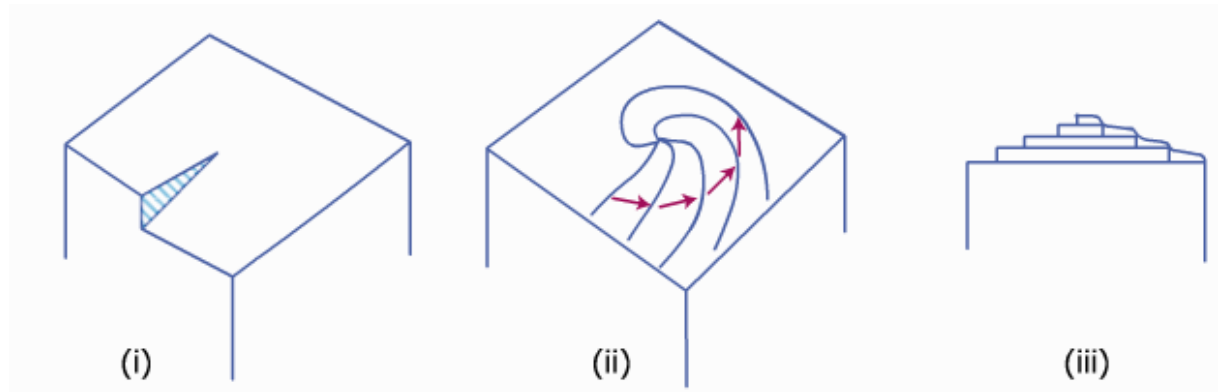


Figure 2.4 – Mécanisme de croissance en spirale – Théorie BCF

En supposant l'étape de migration des molécules sur la surface cristalline comme le processus limitant, la loi cinétique de croissance a pour expression :

$$G = \alpha_1(S - 1)^2 \tanh\left(\frac{\beta_1}{S-1}\right) \quad (2.11)$$

avec S le rapport de sursaturation, et α_1, β_1 les constantes cinétiques de croissance. Cette expression se simplifie selon les conditions suivantes :

- Pour les faibles sursaturations :

$$\tanh\left(\frac{\beta_1}{S-1}\right) \approx 1 \text{ et } G = \alpha_1(S - 1)^2 \quad (2.12)$$

- Pour les fortes sursaturations :

$$\tanh\left(\frac{\beta_1}{S-1}\right) \approx \frac{\beta_1}{S-1} \text{ et } G = \alpha_1\beta_1(S - 1) \quad (2.13)$$

Dans le cas d'une croissance limitée par l'intégration au réseau cristallin, quel que soit le mécanisme de croissance, la cinétique est fonction du nombre de molécules de soluté adsorbées sur la surface cristalline, qui dépend lui-même de la solubilité. Il est alors possible de décrire les deux mécanismes présentés ci-dessus en reliant la vitesse de croissance à la force motrice par une loi de puissance simplifiée :

$$G = k_g(S - 1)^g \quad (2.14)$$

avec S le rapport de sursaturation, k_g la constante cinétique de croissance et g l'exposant dont la valeur dépend du mécanisme de croissance : $g = 1$ pour un mécanisme BCF avec des sursaturations élevées et $g = 2$ pour un mécanisme BCF avec de faibles sursaturations.

L'étude expérimentale réalisée par Planteur (2013) conduit dans le cas du peroxyde d'uranium, à une vitesse de croissance cristalline contrôlée par l'intégration au réseau cristallin. La loi cinétique est d'ordre un vis-à-vis de la sursaturation :

$$G = 1,14 \cdot 10^{-10} \cdot \exp\left(\frac{a[\text{SO}_4^{2-}]^b}{1+c[\text{SO}_4^{2-}]^d}\right) (S - 1) \quad (2.15)$$

avec :

$$a = 5,45pH^2 - 37,01pH + 69,33$$

$$b = -0,63pH^2 - 4,13pH - 5,90$$

$$c = -0,65pH^2 + 3,93pH - 5,08$$

$$d = 1,58pH - 2,80$$

Cette loi a été déterminée sur le domaine opératoire suivant : $[\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-3} - 1,8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{U}]$ compris entre 1 et 2 et $\text{pH} = 2,5 - 3,5$.

2.1.3.3 Agglomération

L'agglomération des cristaux est le processus le plus important en matière de grossissement des particules. En effet, dans les systèmes à faible solubilité, les particules élémentaires formées par nucléation ont une tendance forte à s'agglomérer et la distribution de taille de particules est souvent contrôlée par l'agglomération. Aujourd'hui, si les phénomènes de nucléation et de croissance cristalline sont connus dans le cas de la précipitation du peroxyde d'uranium, aucune donnée concernant l'agglomération n'est proposée dans la littérature. L'agglomération, qui reste difficile à étudier dans la mesure où elle a lieu en parallèle de la nucléation et de la croissance, est l'objet du Chapitre 4. Ce mécanisme est aussi abordé plus en détails dans le paragraphe 2.2.

2.1.3.4 Autres évolutions du système

- La brisure

Sous l'effet d'une contrainte, le cristal peut se briser. Processus purement mécanique, la brisure dépend fortement de paramètres extérieurs tels que l'agitation, la turbulence, les trajectoires et les vitesses des particules, mais aussi de paramètres internes tels que la taille, la morphologie, la structure et la cohésion des cristaux. Ce sont surtout les cristaux de taille supérieure à 200 μm qui sont sensibles à la brisure.

- **Le mûrissement d'Ostwald**

Le mûrissement d'Ostwald est le processus par lequel les gros cristaux croissent aux dépens des petits cristaux à cause de leur différence de solubilité. Ce phénomène procède par un mécanisme de redissolution des petites particules, qui disparaissent du système, et de transfert de matière de soluté via la solution vers les particules plus grosses, qui, elles, croissent. Ce phénomène ne concerne néanmoins que les petites particules de taille inférieure à 1 μm et pourra donc être négligé dans l'étude de la précipitation du peroxyde d'uranium.

2.2 L'agglomération

L'agglomération est le mécanisme par lequel des particules solides entrent en collision et adhèrent les unes aux autres par formation de liaisons physiques appelées ponts cristallins : l'agglomérat formé constitue alors un ensemble se comportant comme une particule unique. La formation de ces ponts cristallins dépend de la croissance cristalline, elle-même tributaire de la sursaturation. C'est pourquoi, l'agglomération des cristaux ne peut avoir lieu que dans des solutions sursaturées.

Le mécanisme d'agglomération peut être divisé en trois étapes (Hartel et Randolph, 1986 ; Ilievsky et White, 1994 ; David *et al.* 2003) :

1. L'approche des particules : celle-ci est due au mouvement Brownien pour les particules de taille nanométrique (insensibles à la turbulence) et à l'hydrodynamique pour les plus grandes particules.
2. La collision : une collision entre plus de 2 particules étant statistiquement peu probable, la collision est supposée binaire. Au cours du rapprochement, les forces électrostatiques à faible portée entrent en jeu (forces d'attraction de type Van der Waals et forces répulsives dues à l'existence d'une double couche électrique enveloppant les particules). Si les forces de répulsion sont faibles, les forces d'attraction favorisent le rapprochement et les collisions entre particules. Celles-ci sont dites efficaces si elles mènent effectivement à l'adhésion des particules entre elles. L'agrégat alors formé est une structure fragile, dont les forces de cohésion sont de type électrostatique et dont les éléments sont facilement redispersables sous l'effet de l'hydrodynamique.
3. La formation du pont cristallin : Une fois l'agrégat formé, et uniquement si la sursaturation et le temps de contact sont suffisants, l'agglomération peut avoir lieu par formation de ponts cristallins irréversibles eux-mêmes dûs au dépôt de matière aux joints de grains par croissance cristalline.

En précipitation, l'agglomération (Söhnel et Mullin, 1991) a lieu en présence de sursaturation, tandis que l'agrégation (Hounslow *et al.* 1988 ; Bramley *et al.* 1997) ne nécessite aucune force motrice chimique.

2.2.1 La vitesse d'agglomération

Hulburt et Katz (1964) proposent d'exprimer la vitesse d'agglomération R_{aggl} dans l'intervalle de volume $[v, v+dv]$ comme la somme de deux termes, en supposant une conservation de la masse :

- une vitesse d'apparition (Birth) d'une particule de volume v par agglomération avec des particules de volume v' et $v-v'$: $B'(v, t)$

- une vitesse de disparition (Death) d'une particule de volume v par agglomération avec une particule de volume quelconque v' : $D'(v, t)$

$$R_{aggllo} = B'(v, t) - D'(v, t) \quad (2.16)$$

$$B'(v, t) = \frac{1}{2} \int_0^v \beta'(v - v', v') n(v - v', t) n(v', t) dv' \quad (2.17)$$

$$D'(v, t) = n(v, t) \int_0^\infty \beta'(v, v') n(v', t) dv' \quad (2.18)$$

avec $\beta'(v, v')$ le noyau d'agglomération en terme de volume et $n(v, t)$ la densité de population en nombre.

Toutes les collisions ne menant pas à la formation d'un agglomérat, le noyau d'agglomération est une mesure de la fréquence des collisions et de leur efficacité. Le facteur $\frac{1}{2}$ permet de s'assurer que les collisions entre deux particules ne sont pas comptées deux fois dans le bilan.

Il est d'usage d'effectuer le changement de variable ($v = \varphi_v \cdot L^3$) au sein de l'intégrale afin de conserver la taille L comme coordonnée interne, φ_v étant le facteur de forme volumique des particules (David *et al.* 1995). Les expressions des vitesses d'agglomération deviennent alors :

$$B(L) = \frac{L^2}{2} \int_0^L \frac{\beta[\lambda, (L^3 - \lambda^3)^{1/3}] n[(L^3 - \lambda^3)^{1/3}, t] n(\lambda, t)}{(L^3 - \lambda^3)^{2/3}} d\lambda \quad (2.19)$$

$$D(L) = n(L, t) \int_0^\infty \beta(L, \lambda) n(\lambda, t) d\lambda \quad (2.20)$$

avec $\beta(L, \lambda)$ le noyau d'agglomération en terme de taille et $n(L, t)$ la distribution de taille en nombre de particules.

Selon les équations (2.19) et (2.20), obtenir l'expression de la cinétique d'agglomération revient à déterminer l'expression du noyau β qui dépend de nombreux paramètres.

2.2.2 Noyaux théoriques

Certains auteurs proposent un noyau d'agglomération alliant :

- un terme théorique, qui fait généralement apparaître une fonction $f(L, \lambda)$ de la taille des particules,

- un terme empirique dont le rôle est de décrire l'efficacité de ces collisions. Cette dernière est en effet toujours empirique dans la mesure où elle dépend du matériau, de la forme des particules, de l'angle de contact lors des chocs, etc...

Le Tableau 2.1 regroupe les fonctions $f(L, \lambda)$ recensées dans la littérature. Le noyau indépendant de la taille reste le noyau le plus couramment retenu (Hounslow *et al.* 1988 ; Hounslow, 1990 ; Hostomsky et Jones, 1991, Rohani, 1993 ; Ilievski et White, 1994 ; Marchisio *et al.* 2000 ; Marchisio *et al.* 2002 ; Doss *et al.* 2005) car il permet une bonne estimation des grandeurs d'agglomération en moyennant tous les phénomènes compétitifs qui influent de manière opposée sur la taille des particules : réarrangement des particules, remplissage des pores d'un gros agglomérat par de petites particules, passage dans des zones de cisaillement et/ou sursaturation très différentes. Cette forme $f(L, \lambda) = 1$ suppose alors que le noyau est le même pour toutes les paires de particules dans la suspension, pour des conditions opératoires données.

Tableau 2.1 – Fonction $f(L, \lambda)$ des particules dans l'expression du noyau d'agglomération (Bramley *et al.* 1996)

Mécanisme d'agglomération	Fonction $f(L, \lambda)$
Indépendant de la taille	1
Mouvement Brownien	$(L + \lambda)(L^{-1} + \lambda^{-1})$
Gravitationnel	$(L + \lambda)^2 L - \lambda $
Cisaillement	$(L + \lambda)^3$
Inertiel	$(L + \lambda)^2 L^2 - \lambda^2 $
Thompson	$\frac{ L^3 - \lambda^3 }{(L^3 + \lambda^3)}$

2.3 Le bilan de population

2.3.1 Équation de bilan de population

Les méthodes proposées dans la littérature pour la détermination du noyau d'agglomération reposent sur la résolution du bilan de population. Cette équation qui décrit l'évolution de la distribution de taille des particules dans un système soumis aux processus de nucléation, croissance cristalline, agglomération et brisure, en terme de fonction de la distribution en nombre (ou densité de population). Cette dernière est définie à l'aide d'une coordonnée interne qui peut être soit le volume v des particules, soit leur taille caractéristique L :

$$n_v(v, t) = \frac{\partial N(v, t)}{\partial v} \quad (2.21)$$

$$n_L(L, t) = \frac{\partial N(L, t)}{\partial L} \quad (2.22)$$

où $N(v, t)$ (et $N(L, t)$) est le nombre de particules de volume v (et de taille L) par unité de volume de suspension à l'instant t dans le réacteur.

La fonction de distribution n_v (et n_L) représente le nombre de particules par unité de volume v de suspension et (de taille L) rapporté à l'intervalle ∂v (et ∂L) à l'instant t . Dans la littérature, l'écriture du bilan de population repose majoritairement sur la taille, étant donné que le volume et la morphologie des particules ne sont pas toujours connus et que la taille est une grandeur plus facilement accessible à la mesure.

Dans le cas d'un système soumis à la nucléation, à la croissance et à l'agglomération dans un précipitateur continu parfaitement mélangé en régime stationnaire, le bilan de population s'écrit selon l'équation (2.23) :

$$\frac{n(L) - n_{\text{entrée}}(L)}{\tau} + \frac{d}{dL} (G \cdot n(L)) = R_N \cdot \delta(L - L_C) + B(L) - D(L) \quad (2.23)$$

avec $n_{\text{entrée}}(L)$ la densité de particules en entrée de réacteur, τ le temps de passage, $n(L)$ la densité de population dans l'échelle des tailles, G la vitesse de croissance cristalline, R_N la vitesse de nucléation, L_C la taille critique des nucléi, $B(L)$ la vitesse d'apparition des particules de taille L par agglomération, $D(L)$ la vitesse de disparition des particules de taille L par agglomération et δ la fonction delta de Dirac. En considérant la vitesse de croissance cristalline G indépendante de la taille des particules (loi de Mc Cabe, Planteur *et al.* 2013), et en détaillant les termes $B(L)$ et $D(L)$ définis

par David *et al.* (1995), le bilan de population devient en l'absence de particules en entrée de réacteur :

$$\frac{n(L)}{\tau} + G \frac{d}{dL} (n(L)) = R_N \cdot \delta(L - L_C) + \frac{L^2}{2} \int_0^L \frac{\beta \left[\frac{(L^3 - \lambda^3, t)^{\frac{1}{3}}}{(L^3 - \lambda^3)^{2/3}} \right] n \left[\frac{(L^3 - \lambda^3)^{1/3}, t}{(L^3 - \lambda^3)^{2/3}} \right] n(\lambda, t) d\lambda - n(L, t) \int_0^{+\infty} \beta(L, \lambda) n(\lambda, t) d\lambda \quad (2.24)$$

2.3.2 Méthodes de résolution du bilan de population

L'écriture du bilan de population conduit à une équation « intégral-différentielle » complexe pour laquelle une solution analytique est rarement accessible. Deux approches sont proposées dans la littérature :

- La méthode des classes

Cette méthode permet de simuler la distribution de taille des particules dans son ensemble, d'où son intérêt en génie de la précipitation. La méthode repose sur la discrétisation du domaine de volume ou de taille des particules en un nombre fini de classes. La discrétisation est dite linéaire lorsque $L_{i+1} - L_i = c$, avec c constante. En présence d'agglomération et/ou de brisure, les distributions de taille évoluent fortement et une discrétisation non-linéaire $L_{i+1}/L_i = c$, avec c constante est généralement adoptée.

- La méthode des moments

Cette méthode est appliquée essentiellement pour gagner en temps de calcul. Développée par Hulburt et Katz (1964), la méthode standard des moments permet d'estimer un certain nombre de données statistiques tels que le nombre total de particules ou le diamètre moyen à l'aide des moments m_k de la densité de population définis par :

$$m_k = \int_0^{+\infty} L^k n(L, t) dL \quad (2.25)$$

Le moment d'ordre 0 de la distribution représente le nombre total de particules par unité de volume de suspension, les moments d'ordre 2 et 3, l'aire totale et le volume total de particules, respectivement :

$$N_T = m_0 \quad (2.26)$$

$$a_T = \varphi_S * m_2$$

$$V_T = \varphi_V * m_3$$

où N_T , a_T et V_T sont respectivement le nombre total, l'aire totale et le volume total de particules par unité de volume de suspension, φ_s est le facteur de forme surfacique et φ_v le facteur de forme volumique.

La taille moyenne $L_{i,j}$ est définie selon l'équation (2.27) :

$$L_{i,j} = \left(\frac{m_i}{m_j} \right)^{1/(i-j)} \quad (2.27)$$

On définit ainsi une taille moyenne en volume notée $L_{4,3}$ telle que :

$$L_{4,3} = \left(\frac{m_4}{m_3} \right) \quad (2.28)$$

En appliquant la méthode des moments à l'équation de bilan de population (2.24), Randolph et Larson (1971) aboutissent à l'équation suivante (pour un réacteur de précipitation en régime stationnaire) :

$$\frac{m_k}{\tau} = R_N \cdot 0^k + kGm_{k-1} + \bar{B}_k - \bar{D}_k \quad (2.29)$$

avec \bar{B}_k et \bar{D}_k les termes d'apparition et de disparition dus à l'agglomération exprimés par les équations (2.30) et (2.31) :

$$\bar{B}_k = \frac{1}{2} \int_0^{+\infty} \int_0^{+\infty} (L^3 + \lambda^3)^{\frac{k}{3}} \beta(L, \lambda) n(L) n(\lambda) d\lambda dL \quad (2.30)$$

$$\bar{D}_k = \int_0^{+\infty} \int_0^{+\infty} L^k \beta(L, \lambda) n(L) n(\lambda) d\lambda dL \quad (2.31)$$

En présence de nucléation, de croissance cristalline et d'agglomération simultanées, l'équation (2.29) n'est explicite que pour les moments d'ordre k multiples de trois ($k = 3n$) et un noyau, soit indépendant de la taille (noyau constant β_0), soit proportionnel à la somme des tailles des particules qui s'agglomèrent (noyau orthocinétique $\beta_0 \cdot (L^3 + \lambda^3)$). Un exemple est donné dans le cas d'un noyau constant en réacteur continu :

$$\frac{m_0}{\tau} = R_N - \frac{1}{2} \beta_0 m_0^2$$

$$\frac{m_3}{\tau} = 3Gm_2 \quad (2.32)$$

$$\frac{m_6}{\tau} = 6Gm_5 + \beta_0 m_3^2$$

Le système (2.32) n'est pas fermé car il contient 5 inconnues (m_0, m_2, m_3, m_5 et m_6) pour seulement 3 équations : il ne peut donc pas être résolu en l'état. Des méthodes de fermeture ont cependant été développées.

- Marchisio *et al.* (2000) proposent un développement de Taylor du terme $(L^3 + \lambda^3)^{\frac{k}{3}}$:

$$(L^3 + \lambda^3)^{\frac{k}{3}} = L^k(1 + x^3)^{k/3} \approx L^k(a_1 + a_2(x-1) + a_3(x-1)^2 + \dots + a_n(x-1)^{n-1}) \quad (2.33)$$

avec a_n une fonction de la dérivée nième de $(1 + x^3)^{k/3}$

Cette approche aboutit aux relations suivantes :

$$\bar{B}_k = \beta_0 b_j m_0 m_j \quad (2.34)$$

$$\bar{D}_k = \beta_0 b_j m_0 m_j$$

Avec $b_k = \frac{1}{2}, \frac{2}{3}, \frac{5}{6}, 1, \frac{7}{6}, \frac{4}{3}$ les coefficients modifiés de Taylor.

Ces constantes b_j ont été ajustées de manière à vérifier la solution analytique établie par Gelbard et Seinfeld (1978) dans le cas spécifique d'une distribution exponentielle et d'un noyau constant. Toutefois, cette expression n'est valable que lorsque $x \approx 1$, i.e. $L \approx \lambda$: ceci implique de considérer une agglomération entre particules de même taille.

- Salvatori *et al.* (2005) proposent une fonction d'interpolation d'un moment d'ordre k quelconque par les moments d'ordre 0, 3 et 6 :

$$m_k = m^3 \cdot \left(\frac{m_6}{m_0}\right)^{\frac{k-3}{6}} \cdot \left(\frac{m_0 m_6}{m_3^2}\right)^{\frac{(k-3)^2}{18}} \quad (2.35)$$

Le système (2.32) à 3 équations et 3 inconnues peut désormais être résolu afin de calculer les moments m_0, m_3, m_6 , puis tout moment d'ordre k à l'aide de la fonction d'interpolation (2.35). Cette méthode revient en réalité à approximer la distribution de particules en masse $g(L)$ par une fonction mathématique classique appelée distribution log-normale et définie par :

$$g(L) = \frac{1}{\sigma L \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{\ln\left(\frac{L}{L_{50}}\right)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (2.36)$$

où σ est la déviation standard et L_{50} est la taille médiane de la distribution log-normale.

- De manière générale, les intégrales de la distribution de taille peuvent être approximées par une quadrature de Gauss. Mc. Graw (1997) propose une approximation des moments à l'aide d'une quadrature à N_q points :

$$m_k = \int_0^{+\infty} L^{kn}(L)dL \approx \sum_{i=1}^{N_q} w_i L_i^k \quad (2.37)$$

où les w_i et les L_i sont respectivement nommés poids et points de la quadrature exprimés à partir des premiers moments de la distribution.

Cette technique de fermeture du système d'équations différentielles donne lieu à une nouvelle méthode des moments nommée QMOM (Quadrature Method of Moments). Cette technique a été utilisée par Sommer de Gélécourt (2004) lors de la modélisation de la précipitation de l'oxalate d'uranium IV.

BILAN SUR LES ASPECTS FONDAMENTAUX DE LA PRÉCIPITATION

Cette étude s'intéresse à la précipitation du Yellow-cake sous forme de peroxyde d'uranium. C'est pourquoi une attention particulière est accordée à l'amont du cycle du combustible et à l'activité minière dans le Chapitre 1. Concernant plus particulièrement le procédé de précipitation, ce deuxième chapitre présente les notions et phénomènes fondamentaux nécessaires à la compréhension des divers mécanismes mis en jeu lors de cette étude.

La précipitation consiste en la formation d'un composé solide insoluble suite au mélange de solutions réactives. La force motrice de cette opération unitaire est la sursaturation, qui représente l'écart à la solubilité. En ce qui concerne plus précisément la précipitation du peroxyde d'uranium, trois mécanismes principaux ont été identifiés : la nucléation, la croissance cristalline et l'agglomération. Les cinétiques de nucléation primaire (homogène et hétérogène) ont été déterminées par Planteur (2013) dans le domaine expérimental suivant : $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,3 - 1,3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{U}] = 1$ et $\text{pH} = 3$. Une loi permettant de décrire la vitesse de croissance cristalline a été également identifiée par Planteur (2013) dans le domaine expérimental suivant : $[\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-3} - 1,8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{U}]$ compris entre 1 et 2 et $\text{pH} = 2,5 - 3,5$. Enfin, pour ce qui est de la cinétique d'agglomération, une étude expérimentale est détaillée dans le chapitre 4 dans le but d'identifier le noyau d'agglomération.

Ce chapitre montre l'importance de la connaissance des mécanismes mis en jeu pour répondre à l'enjeu de cette étude, notamment de proposer une première modélisation globale du procédé de précipitation, permettant de coupler l'hydrodynamique du réacteur à la résolution du bilan de population.

Références bibliographiques - Chapitre 2

Andrieu, M., 1999. Étude cinétique de la nucléation et de la croissance cristalline au cours de la précipitation oxalique dans l'industrie nucléaire. Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France.

Bennema, P., et Gilmer, G., 1973. Kinetics of crystal growth, dans *Crystal growth - an introduction* de Hartman, 263-327.

Boistelle, R., 1982. Crystal growth from non aqueous solutions. *Mutaftschiev-Interfacial aspects of phase transformations*, 531-557.

Bramley, A., Hounslow, M., Ryall, R., 1996. Aggregation during precipitation from solution : a method for extracting rates from experimental data. *J. Colloid and Interface Sc.*, 18, 155-165.

Bramley, A., Hounslow, M., et Ryall, R., 1997. Aggregation during precipitation from solution. Kinetics for calcium oxalate monohydrate, *Chem. Eng. Sci.*, 52-5, 747-757.

Burton, W., Cabrera, N., et Franck, F., 1951. The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces, *Philosophical Transactions of The Royal Society of London*, 243, 299-358.

Chiang, P., et Donohue, M., 1988. A kinetic approach to crystallization from ionic solution. I. Crystal Growth, *J. of Colloid and Interface Science*, 122-1, 230-250.

David, R., Matchal P., Marcant, B., 1995. Modelling of agglomeration in industrial crystallization from solutions, *Chem. Eng. Technol.*, 18, 302-309.

David, R., Paulaime, A., Espitalier, F., Rouleau, L., 2003. Modelling of multiple-mechanism agglomeration in a crystallization process. *Powder Technology*, 30, 338-344.

Doss, N., Muhr, H., Plasari, E., 2005. Influence du mode de mise en contact des fluides réactifs sur la qualité des précipités. Cas du carbonate de baryum. *Récents Progrès en Génie des Procédés* 92, 444.

Espitalier, F., 2009. Les fondamentaux de la cristallisation et de la précipitation, cours en ligne, version 1.8, publié le 5 novembre 2009, École de mines d'Albi-Carmaux.

Garside, J., 1985. Industrial crystallization from solution. *Chem. Eng. Sci.*, 40, 3-26.

Gelbard, F., Seinfeld, J., 1975. Numerical solution of the dynamic equation for particulate systems, J. Comp. Physics, 28, 357-375.

Hartel, R., et Randolph, A., 1986. Mechanisms and kinetic modeling of calcium oxalate crystal aggregation in a urine like liquor. AIChE Journal, 32, 1186-1204.

Hostomsky, J., et Jones, A., 1991. Calcium carbonate crystallization, agglomeration and form during continuous precipitation from solution. J. Phys. D, 24, 165-170.

Hounslow, M.J., Ryall, R.L., Marshall, V.R., 1988. A discretized population balance for nucleation, growth and aggregation, AIChE J., 34, 1821-1832.

Hounslow, M.J., 1990. Nucleation, growth and aggregation rates from steady-state experimental data. AIChE J., 1748-1752.

Hulburt, H., Katz, S., 1964. Some problems in particle technology. A statistical mechanical formulation. Chem. Eng. Sci. 19, 555.

Ilievsky, D., White, E.T., 1994. Agglomeration during precipitation : agglomeration mechanism identification for $Al(OH)_3$ crystals in stirred caustic aluminate solutions. Chem. Eng. Sci., 19, 3227-3239.

Marchisio, D., Fox, R., Barresi, A., Baldi, G., 2000. A CFD approach to study the local importance of aggregation in precipitation. Proceedings of the 7th International conference on Multiphase Flow in industrial plants, 363-373.

Marchisio, D., Barresi, A., et Baldi, G., 2002. Comparison between the classes method and the quadrature method of moments for multiphase systems. Proceedings of the 8th International Conference on Multiphase Flow in Industrial Plants, 283-300.

McCabe, W., 1929. Crystal growth in aqueous solution. Industrial and Engineering Chemistry, 21, 30-33.

Mc Graw, R., 1997. Description of aerosol dynamics by the quadrature method of moments. Aerosol Science and Technology, 27, 255-265.

Myerson, A., 1992. Handbook of industrial crystallization. Butterworth-Heinemann series in chemical engineering, 1-31.

Nyvlit, J., Söhnel, O., Matouchova, M., et Broul, M., 1985. The kinetics of industrial crystallisation. Academia Praha and Elsevier Amsterdam.

Ohara, M., et Reid, R., 1973. Modelling crystal growth rates from solution, Prentice Hall Englewood Cliffs, 1272, 30.

Planteur S., 2013. Étude thermodynamique et cinétique de la nucléation primaire et de la croissance cristalline en vue de la modélisation de la précipitation du peroxyde d'uranium en lit fluidisé. Thèse de Doctorat de l'Université de Lorraine, Nancy, France.

Planteur S., Bertrand, M., Plasari, E., Courtaud, B., Gaillard, J., 2013. Thermodynamic and crystal growth kinetic study of uranium peroxide. CrystEngComm, 15, 2305-2313.

Randolph, A., Larson, M., 1971. Theory of particulate processes. Analysis and techniques of continuous crystallization. Academic Press.

Rohani, S., 1993. Nucleation, growth and aggregation kinetics of potassium chloride from a continuous mixed-suspension mixed-product removal cooling crystallizer. Sep. Technol., 3, 99-105.

Salvatori, F., Muhr, H., Plasari, E., 2005. A new solution for closure problem in crystallization modelling using the moments method. Powder Technology, 157, 27-32.

Söhnel, O., et Mullin, J., 1991. Particle design via crystallization, AIChE Symposium series N°284, 87, 184-190.

Sommer de Gélécourt, Y., 2004. Précipitation turbulente d'oxalate d'uranium en réacteur vortex. Étude expérimentale et modélisation. Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France.

ÉTUDE

THERMODYNAMIQUE

3

SOMMAIRE

3.1 Écart à l'idéalité	44
3.1.1 Choix de la méthode.....	44
3.1.2 Application de la Théorie d'Interaction Spécifique à la précipitation d' $\text{UO}_2(\text{O}_2)$	46
3.2 Modèle de solubilité	47
3.2.1 Description du modèle de spéciation.....	47
3.2.2 Étude expérimentale de la solubilité dans la gamme d'utilisation du réacteur à lit fluidisé.....	48
3.2.3 Comparaison modèle-expérience.....	53
3.3 Calcul de la sursaturation	55
Bilan sur l'étude thermodynamique	57
Références bibliographiques - Chapitre 3	58

Il est essentiel de tenir compte de l'écart à l'idéalité dans nos conditions d'étude, étant donné qu'il s'agit de solutions concentrées à composants multiples. Dans les travaux de S. Planteur (2013), le coefficient d'activité des différentes espèces présentes en solution est obtenu à partir de la Théorie d'Interaction Spécifique (SIT), valable pour des solutions de force ionique allant jusqu'à 4 mol.L^{-1} et permettant d'englober le domaine d'intérêt de notre étude expérimentale. Ce chapitre décrit l'étude thermodynamique réalisée pour la modélisation de la précipitation du peroxyde d'uranium en réacteur à lit fluidisé.

3.1 Écart à l'idéalité

Dans les solutions concentrées, la réactivité des ions évolue avec les concentrations en raison d'interactions mises en jeu entre les différentes espèces. Le milieu considéré dans cette étude est un milieu concentré multi-constituants : $\text{UO}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-NaOH}$. Les solutions ne peuvent donc pas être considérées comme idéales du point de vue physico-chimique et la prise en compte des effets de milieu nécessite de faire intervenir les coefficients d'activité des espèces considérées.

3.1.1 Choix de la méthode

Dans des conditions diluées, seules les interactions à longue distance interviennent et le modèle de Debye-Hückel (1923) est à la base de toutes les corrélations proposées dans la littérature. Ce modèle décrit les interactions électrostatiques entre les ions de charges opposées. Il a, par la suite, été amélioré en considérant les ions, non plus comme des charges ponctuelles, mais comme des sphères dures, avec un diamètre caractéristique ; le coefficient d'activité γ_i de l'ion i est alors relié à la force ionique I par l'expression suivante :

$$\log \gamma_i = -Az_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1+Ba_i\sqrt{I}} \quad (3.1)$$

$$\text{avec } I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2$$

où z_i est la charge de l'ion i , a_i le paramètre de taille de l'ion hydraté i lié à la distance entre les contre-ions, A et B les paramètres de Debye-Hückel qui dépendent de la température, de la masse volumique de l'eau et de sa constante diélectrique (équations (3.2) et (3.3)). Ce modèle est adapté aux très faibles forces ioniques ($I < 0,001 \text{ mol.L}^{-1}$).

$$A = \frac{\sqrt{2\pi N\rho}}{\ln(10)\sqrt{1000}} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon kT} \right)^{3/2} \quad (3.2)$$

$$B = \sqrt{\frac{2e^2 N\rho}{1000\epsilon_0\epsilon kT}} \quad (3.3)$$

où ρ (g.m^{-3}) est la masse volumique de l'eau pure qui dépend de la température et de la pression, $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$ la permittivité diélectrique du vide, ϵ la constante diélectrique de l'eau qui dépend de la température et de la pression, $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ la charge de l'électron, $k = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ la constante de Boltzman et N le nombre d'Avogadro.

Notons que le modèle proposé par Davies et Jones (Davies, 1962) applicable à des solutions de force ionique allant jusqu'à 1 mol.L^{-1} est intéressant dans la mesure où il présente l'avantage de pouvoir quantifier l'influence de la température :

$$\log \gamma_i = -Az_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1+Ba_i\sqrt{I}} + bI \right) \quad (3.4)$$

Les constantes A et B de l'Équation (3.4) sont répertoriées dans la littérature dans une gamme de température variant entre 0 et 90°C (Söhnel et Garside, 1992).

Dès lors que la concentration augmente, les interactions à courte distance ne peuvent plus être négligées. La méthode de Bromley (1973) est très couramment utilisée pour les calculs de procédé et d'ingénierie car elle offre un bon compromis entre précision et facilité d'application (Lalleman *et al.* 2012). Cette approche est décrite par l'Équation (3.5). Elle recense et quantifie toutes les interactions possibles entre les espèces présentes dans la solution considérée et est adaptée à des forces ioniques comprises entre 0 et 6 mol.kg^{-1} .

$$\log \gamma_{\pm} = -A|z_+z_-| \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + \frac{|z_+z_-|}{|z_+|+|z_-|} \left(\frac{F_1}{z_+} + \frac{F_2}{z_-} \right) \quad (3.5)$$

$$\text{avec } F_i = \sum_j BM_i x_j \left(\frac{|z_+|+|z_-|}{2} \right)^2 m_j \text{ et } BM_i x_j = \frac{(0,06+0,6BM_i x_j)|z_+z_-|}{\left(1+\frac{1,5}{|z_+z_-|}I\right)^2} + BM_i x_j, \quad (3.6)$$

z_+ et z_- les charges respectives du cation et de l'anion.

Cependant, son usage est limité aux électrolytes forts (totalement dissociés ou presque). Cette méthode n'est donc pas applicable au système contenant des ions sulfate du fait de la dissociation partielle de l'acide sulfurique. Par ailleurs, les interactions spécifiques $BM_i x_j$ ne sont pas disponibles dans la littérature. En revanche, des données en milieu sulfurique sont disponibles dans le cas de la Théorie d'Interaction Spécifique (SIT), Équation (3.7), développée par Brønsted-Guggenheim-Scatchard (1922). Cette approche permet de calculer des coefficients d'activité pour des solutions de forces ioniques allant jusqu'à 4 mol.kg^{-1} (Vercouter *et al.* 2005), ce qui englobe le domaine de notre étude expérimentale. Elle décrit les coefficients d'activité comme la somme de deux contributions :

- un terme de Debye-Hückel représentant les interactions à longue distance,
- un terme proposé par Brønsted et développé après par Guggenheim-Scatchard, représentant les interactions à courte distance.

$$\log \gamma_i = -z_i^2 \frac{A\sqrt{I}}{1+Ba_i\sqrt{I}} + \sum_j \varepsilon(i,j)m_j \quad (3.7)$$

où $\varepsilon(i, j)$ est le coefficient d'interaction spécifique entre les ions i et j de charges opposées. Le paramètre A a pour valeur $(0,509 \pm 0,001) \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$ à 25°C et 1 bar et le terme Ba_i prend la valeur de $1,5 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$ à 25°C et 1 bar comme proposé par Scatchard (1976) et accepté par Ciavatta (1980).

La théorie suppose que les coefficients d'interaction ε sont indépendants de la force ionique, $\varepsilon(i, j) = \varepsilon(j, i)$ et que $\varepsilon(i, j) = 0$ si i et j ont des charges de même signe ou nulle. ε , A et B sont indépendants de la force ionique mais varient en fonction de la température.

3.1.2 Application de la Théorie d'Interaction Spécifique à la précipitation d' $\text{UO}_2(\text{O}_2)$

La littérature fournit les valeurs des coefficients d'interaction spécifique des espèces d'uranium en milieu sulfurique. Pour les valeurs de coefficients non répertoriées, les analogies entre les ions de même charge considérées dans les travaux de Planteur, sont prises en compte :

$$\begin{aligned} \varepsilon(\text{HSO}_4^-, \text{UO}_2^{2+}) &\approx \varepsilon(\text{ClO}_4^-, \text{UO}_2^{2+}) = 0,46 \pm 0,03 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}, \\ \varepsilon(\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}, \text{UO}_2^{2+}) &\approx \varepsilon(\text{SO}_4^{2-}, \text{UO}_2^{2+}) = 0,12 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}, \\ \varepsilon(\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}, \text{H}^+) &\approx \varepsilon(\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}, \text{Na}^+) = -0,12 \pm 0,06 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}, \text{ (Rand } et al. \text{ 2008)} \end{aligned}$$

Le coefficient d'interaction entre les ions $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$ et UO_2^{2+} ne sont pas disponibles dans la littérature, donc par similarité avec les ions $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$ et Na^+ , nous avons retenu :

$$\varepsilon(\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}, \text{UO}_2^{2+}) \approx -\varepsilon(\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}, \text{Na}^+) = 0,24 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

De la même manière nous obtenons :

$$\varepsilon(\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}, \text{Na}^+) \approx \varepsilon(\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}, \text{H}^+) = -0,24 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Dans le cas où l'incertitude sur la valeur du coefficient d'interaction spécifique est supérieure à $0,03 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, Ciavatta (1980) propose l'utilisation de l'équation suivante :

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 \log(I) \tag{3.8}$$

Pour le couple SO_4^{2-} , Na^+ , Ciavatta suggère les valeurs suivantes : $\varepsilon_1 = -0,184 \pm 0,002$ et $\varepsilon_2 = -0,139 \pm 0,006$. Cependant, il a été montré que l'utilisation des modèles à un epsilon ou deux epsilon donne les mêmes résultats pour le calcul de constante d'équilibre associé (Rand *et al.* 2008). Dans le cadre de notre étude, nous conservons donc le modèle à un epsilon pour chaque espèce.

3.2 Modèle de solubilité

Dans le cadre de sa thèse, Planteur a proposé un modèle pour la sursaturation associé au système uranyle-sulfate-eau-peroxyde d'hydrogène dans une large gamme de conditions expérimentales : $2,5 < \text{pH} < 3,7$, $0 < [\text{SO}_4^{2-}] < 1,8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $0 < [\text{H}_2\text{O}_2] < 0,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Nous avons réalisé une étude complémentaire afin de valider un modèle plus particulièrement adapté à la gamme d'utilisation du lit fluidisé, à savoir pH 3, concentration des ions sulfate à faibles et fortes teneurs ($0,3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) et 50% d'excès de peroxyde d'hydrogène.

3.2.1 Description du modèle de spéciation

Le modèle de solubilité est basé sur les équilibres majoritaires présents dans le milieu et sur les bilans de matière. Ce modèle a été développé par Planteur *et al.* (2013), pour le calcul de la solubilité du peroxyde d'uranium.

Les bilans des concentrations totales des ions uranyle et sulfate conduisent aux équations suivantes :

$$[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{tot}} = [\text{UO}_2^{2+}] + [\text{UO}_2\text{SO}_4] + [\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}] + [\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}] \quad (3.9)$$

$$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{tot}} = [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-] + [\text{UO}_2\text{SO}_4] + 2[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}] + 3[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}] \quad (3.10)$$

avec $[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{tot}}$ la concentration totale en uranium qui correspond à la solubilité du peroxyde d'uranium. Les concentrations des espèces sont exprimées en concentrations libres. Les complexes sulfate d'uranyle, exprimés en fonction de la concentration libre des ions uranyle et sulfate, sont :

$$[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{tot}} = [\text{UO}_2^{2+}] \left(1 + \beta_{\text{UO}_2\text{SO}_4} * \gamma_{\text{UO}_2^{2+}} * \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} * [\text{SO}_4^{2-}] + \beta_{\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}} * \frac{\gamma_{\text{UO}_2^{2+}} * \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}^2}{\gamma_{\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}}} * [\text{SO}_4^{2-}]^2 + \beta_{\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}} * \frac{\gamma_{\text{UO}_2^{2+}} * \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}^3}{\gamma_{\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}}} * [\text{SO}_4^{2-}]^3 \right) \quad (3.11)$$

$$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{tot}} = [\text{SO}_4^{2-}] \left(1 + \frac{10^{-\text{pH}} \gamma_{\text{HSO}_4^-}}{K_{\text{A2}} * \gamma_{\text{HSO}_4^-}} + \beta_{\text{UO}_2\text{SO}_4} * \gamma_{\text{UO}_2^{2+}} * \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} * [\text{UO}_2^{2+}] \right) + 2\beta_{\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}} * \frac{\gamma_{\text{UO}_2^{2+}} * \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}^2}{\gamma_{\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}}} * [\text{UO}_2^{2+}] * [\text{SO}_4^{2-}]^2 + 3\beta_{\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}} * \frac{\gamma_{\text{UO}_2^{2+}} * \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}^3}{\gamma_{\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}}} * [\text{UO}_2^{2+}] * [\text{SO}_4^{2-}]^3 \quad (3.12)$$

Les constantes de complexation sont :

$$\beta_{\text{UO}_2\text{SO}_4} = \frac{[\text{U}_2\text{SO}_4]}{a(\text{UO}_2^{2+})a(\text{SO}_4^{2-})} \quad (3.13)$$

$$\beta_{UO_2(SO_4)_2^{2-}} = \frac{a(UO_2(SO_4)_2^{2-})}{a(UO_2^{2+})a(SO_4^{2-})^2} \quad (3.14)$$

$$\beta_{UO_2(SO_4)_3^{4-}} = \frac{a(UO_2(SO_4)_3^{4-})}{a(UO_2^{2+})a(SO_4^{2-})^3} \quad (3.15)$$

et les constantes d'acidité de l'acide sulfurique sont :

$$K_{A1} = \frac{a(H^+)a(HSO_4^-)}{[H_2O_2]} = 10^3 \text{ mol/L} \quad (3.16)$$

$$K_{A2} = \frac{a(H^+)a(SO_4^{2-})}{a(HSO_4^-)} = 10^{-1,9} \text{ mol/L} \quad (3.17)$$

Les valeurs des constantes de complexation ont été optimisées par Planteur lors de ces travaux de thèse. Le Tableau 3.1 rassemble ces valeurs.

Tableau 3.1 – Récapitulatif des constantes pour résoudre le modèle de spéciation

		Référence
$\beta_{UO_2SO_4}$	$1,41 \cdot 10^4$	Planteur (2013)
$\beta_{UO_2(SO_4)_2^{2-}}$	$2,66 \cdot 10^4$	Planteur (2013)
$\beta_{UO_2(SO_4)_3^{4-}}$	$1,05 \cdot 10^2$	Planteur (2013)

La concentration de l'ion libre de l'ion uranyle est obtenue par la résolution du système des deux équations bilan en uranyle et sulfate, (3.11) et (3.12). Les inconnues du système sont les concentrations libres des ions sulfate et uranyle.

3.2.2 Étude expérimentale de la solubilité dans la gamme d'utilisation du réacteur à lit fluidisé

- Conditions expérimentales

L'étude expérimentale de solubilité est réalisée par dissolution de cristaux de peroxyde d'uranium dans différentes matrices caractérisées par des concentrations de sulfate, de peroxyde d'hydrogène et des pH différents. L'ensemble des conditions expérimentales étudiées dans cette étude sont : $2,5 < \text{pH} < 3,5$, $[\text{SO}_4^{2-}] = 0 - 0,3$ et $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $0 < [\text{H}_2\text{O}_2] < 0,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; elles sont conformes aux conditions rencontrées dans les situations industrielles.

Le sulfate est ajouté sous la forme de sulfate de sodium pur anhydre (VWR) et le peroxyde d'hydrogène à partir d'une solution 30% (Merck). Les mesures de solubilité sont menées à température ambiante.

Les essais se décomposent en 3 étapes :

- Environ 2 g de peroxyde d'uranium pur fraîchement préparées sont ajoutées à 30 mL de solution agitée magnétiquement et fermée hermétiquement (Figure 3.1). Dans les travaux de thèse de Planteur, il a été démontré que le peroxyde ne se dégrade pas au cours de l'étude de solubilité.
- L'équilibre thermodynamique est atteint après environ une semaine (Planteur (2013)).
- Après une semaine, un prélèvement de liquide est réalisé par filtration. La concentration d'uranium est mesurée par ICP-AES après éventuellement dilution dans l'acide nitrique. Cette technique fournit les résultats avec une précision de 2%. Cette technique analytique est détaillée dans l'Annexe 1.



Figure 3.1 – Echantillons maintenus sous agitation magnétique

- Résultats

Les conditions opératoires de chaque expérience ainsi que la concentration d'uranium mesurée à l'équilibre sont présentées dans le Tableau 3.2. Les principaux résultats de l'étude sont discutés par la suite.

Tableau 3.2 – Solubilité du peroxyde d'uranium tétrahydraté - Concentration totale d'uranium IV à l'équilibre

Exp.	pH	[H ₂ O ₂] / [U] ₀	[SO ₄ ²⁻] (mol.L ⁻¹)	[U] (mol.L ⁻¹)	[U] (mg.L ⁻¹)
1	2,5	1	0	1,35*10 ⁻⁰³	321,3
2	2,5	1	0,3	4,30*10 ⁻⁰³	1023,4
3	3	1	0	3,59*10 ⁻⁰⁴	85,44
4	3	1,4	0	< 8,4*10 ⁻⁰⁷	< 0,2
5	3	2	0	< 8,4*10 ⁻⁰⁷	< 0,2
6	3	1	0,3	1,29*10 ⁻⁰³	307,0
7	3	1,4	0,3	4,83*10 ⁻⁰⁶	1,15
8	3	1,6	0,3	4,20*10 ⁻⁰⁶	1,00
9	3	3,2	0,3	2,14*10 ⁻⁰⁶	0,51
10	3	1,2	1,04	1,01*10 ⁻⁰⁴	24,04
11	3	1,4	1,04	7,98*10 ⁻⁰⁶	1,90
12	3	3,2	1,04	3,40*10 ⁻⁰⁶	0,81
13	3,5	1	0	4,92*10 ⁻⁰⁵	11,71
14	3,5	1	0,3	4,92*10 ⁻⁰⁵	1,17
15	3,5	2	0,3	< 8,4*10 ⁻⁰⁷	< 0,2
16	3,5	1,4	1,04	1,47*10 ⁻⁰⁶	0,35
17	3,5	2	1,04	< 8,4*10 ⁻⁰⁷	< 0,2

Avec [U]₀ la concentration initiale d'uranium (avant précipitation).

- Répétabilité

Une expérience pivot (choisie dans la gamme d'intérêt du réacteur industriel de précipitation) est réalisée 3 fois à partir de matrices préparées de manière indépendante.

Les conditions opératoires ainsi que la concentration d'uranium mesurée sont détaillées dans le Tableau 3.3.

Tableau 3.3 – Répétabilité de la solubilité de l'uranium pour l'expérience pivot 11

Exp.	pH	[H ₂ O ₂] / [U] ₀	[SO ₄ ²⁻] (mol.L ⁻¹)	[U] (mol.L ⁻¹)	[U] (mg.L ⁻¹)
11.1	3	1,4	1,04	(8,07 ± 0,21)*10 ⁻⁰⁶	1,92 ± 0,05
11.2	3	1,4	1,04	(7,98 ± 0,21)*10 ⁻⁰⁶	1,90 ± 0,05
11.3	3	1,4	1,04	(7,90 ± 0,21)*10 ⁻⁰⁶	1,88 ± 0,05

L'incertitude calculée selon le Test de Student avec un seuil de confiance de 95% est de 2,6% (Annexe 2).

- Influence des différents paramètres

Les Tableaux 3.4, 3.5 et 3.6 et les Figures 3.2, 3.3 et 3.4 montrent l'influence de la concentration des sulfates, du pH et de l'excès de peroxyde d'hydrogène sur la solubilité du peroxyde d'uranium tétrahydraté.

Tableau 3.4 – Influence de la concentration des sulfates sur la solubilité du peroxyde d'uranium tétrahydraté - Concentration totale d'uranium IV à l'équilibre

Exp.	pH	$[H_2O_2] / [U]_0$	$[SO_4^{2-}]$ (mol.L ⁻¹)	$[U]$ (mol.L ⁻¹)	$[U]$ (mg.L ⁻¹)
4	3	1,4	0	$(1,47 \pm 0,04) * 10^{-07}$	$0,03 \pm 8 * 10^{-4}$
7	3	1,4	0,3	$(4,83 \pm 0,12) * 10^{-06}$	$1,15 \pm 0,03$
11	3	1,4	1,04	$(7,98 \pm 0,21) * 10^{-06}$	$1,90 \pm 0,05$

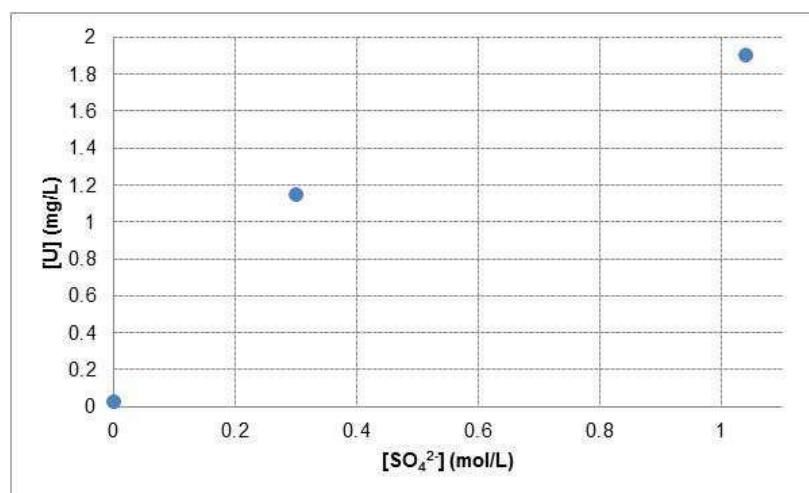


Figure 3.2 – Influence de la concentration des sulfates sur la solubilité du peroxyde d'uranium tétrahydraté - Concentration totale d'uranium IV à l'équilibre

Une augmentation de la concentration en ions sulfate augmente sensiblement la solubilité du peroxyde d'uranium tétrahydraté.

Tableau 3.5 – Influence du pH sur la solubilité du peroxyde d'uranium tétrahydraté - Concentration totale d'uranium IV à l'équilibre

Exp.	pH	$[H_2O_2] / [U]_0$	$[SO_4^{2-}]$ (mol.L ⁻¹)	$[U]$ (mol.L ⁻¹)	$[U]$ (mg.L ⁻¹)
2	2,5	1	0,3	$(4,30 \pm 0,11) * 10^{-03}$	$1023,4 \pm 26,6$
6	3	1	0,3	$(1,29 \pm 0,03) * 10^{-03}$	$307,02 \pm 7,9$
14	3,5	1	0,3	$(4,92 \pm 0,13) * 10^{-05}$	$11,71 \pm 0,31$

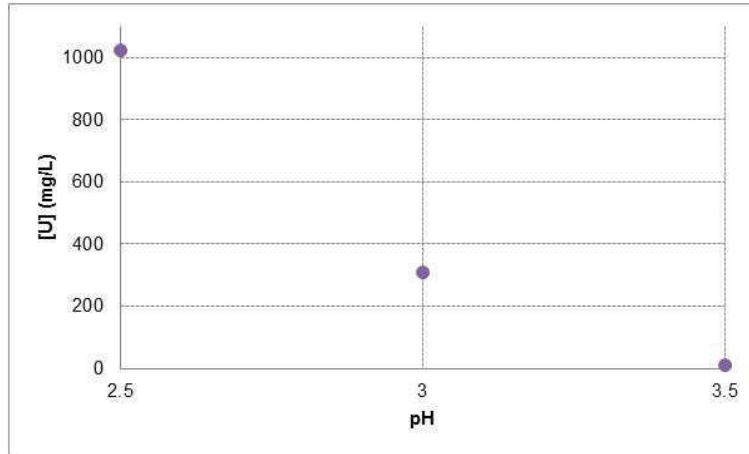


Figure 3.3 – Influence du pH sur la solubilité du peroxyde d’uranium tétrahydraté - Concentration totale d’uranium IV à l’équilibre

La régulation du pH dans le procédé industriel sera d’un intérêt majeur, car une augmentation du pH dans la gamme 2,5 - 3,5 diminue de façon très significative la solubilité du peroxyde d’uranium tétrahydraté.

Tableau 3.6 – Influence de l’excès de peroxyde d’hydrogène sur la solubilité du peroxyde d’uranium tétrahydraté - Concentration totale d’uranium IV à l’équilibre

Exp.	pH	$[H_2O_2] / [U]_0$	$[SO_4^{2-}]$ (mol.L ⁻¹)	[U] (mol.L ⁻¹)	[U] (mg.L ⁻¹)
10	3	1,2	1,04	$(1,01 \pm 0,03) \cdot 10^{-04}$	$24,04 \pm 0,48$
11	3	1,4	1,04	$(7,98 \pm 0,21) \cdot 10^{-06}$	$1,90 \pm 0,05$
12	3	3,2	1,04	$(3,40 \pm 0,09) \cdot 10^{-06}$	$0,81 \pm 0,02$

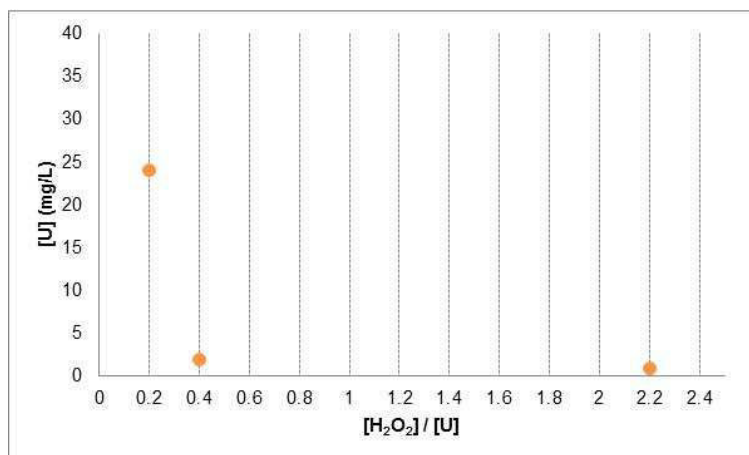


Figure 3.4 – Influence de l’excès de peroxyde d’hydrogène sur la solubilité du peroxyde d’uranium tétrahydraté - Concentration totale d’uranium IV à l’équilibre

La solubilité du peroxyde d'uranium tétrahydraté diminue lorsque la concentration de peroxyde d'hydrogène et le pH augmentent. En revanche, une augmentation de la concentration des ions sulfate augmente la solubilité.

3.2.3 Comparaison modèle-expérience

À partir du modèle de solubilité (paragraphe 3.2), il est possible de calculer la concentration totale de l'ion uranyle, celle-ci est comparée avec la concentration totale d'uranium IV obtenue expérimentalement.

Le Tableau 3.7 et la Figure 3.5 comparent la solubilité expérimentale à celle calculée par le modèle. Il met en évidence une bonne cohérence entre les données expérimentales et les valeurs calculées par le modèle dans la zone d'intérêt du réacteur à lit fluidisé (les valeurs de solubilités inférieures à 2 mg/L, qui correspondent à la limite de détection de notre méthode ICP ne peuvent pas être déterminées).

Tableau 3.7 – Comparaison entre les concentrations d'uranium expérimentale et calculée par le modèle

Exp.	pH	$[H_2O_2] / [U]_0$	$[SO_4^{2-}]$ (mol.L ⁻¹)	$[U]_{\text{expérimentale}}$ (mg.L ⁻¹)	$[U]_{\text{calculée}}$ (mg.L ⁻¹)	Écart (%)
1	2,5	1	0	321,30	66878,0	> 100
2	2,5	1	0,3	1023,40	3403,4	> 100
3	3	1	0	85,44	5521,6	> 100
4	3	1,4	0	< 0,2	< 0,2	< 30
5	3	2	0	< 0,2	< 0,2	< 30
6	3	1	0,3	307,02	944,8	> 100
7	3	1,4	0,3	1,15	1,5	30,5
8	3	1,6	0,3	1,00	1,3	33,1
9	3	3,2	0,3	0,51	0,8	57,1
10	3	1,2	1,04	24,04	30,3	26,0
11	3	1,4	1,04	1,90	1,4	24,6
12	3	3,2	1,04	0,81	1,1	32,2
13	3,5	1	0	11,71	495,0	> 100
14	3,5	1	0,3	11,71	37,8	> 100
15	3,5	2	0,3	< 0,2	< 0,2	< 30
16	3,5	1,4	1,04	0,35	0,5	37,2
17	3,5	2	1,04	< 0,2	< 0,2	< 30

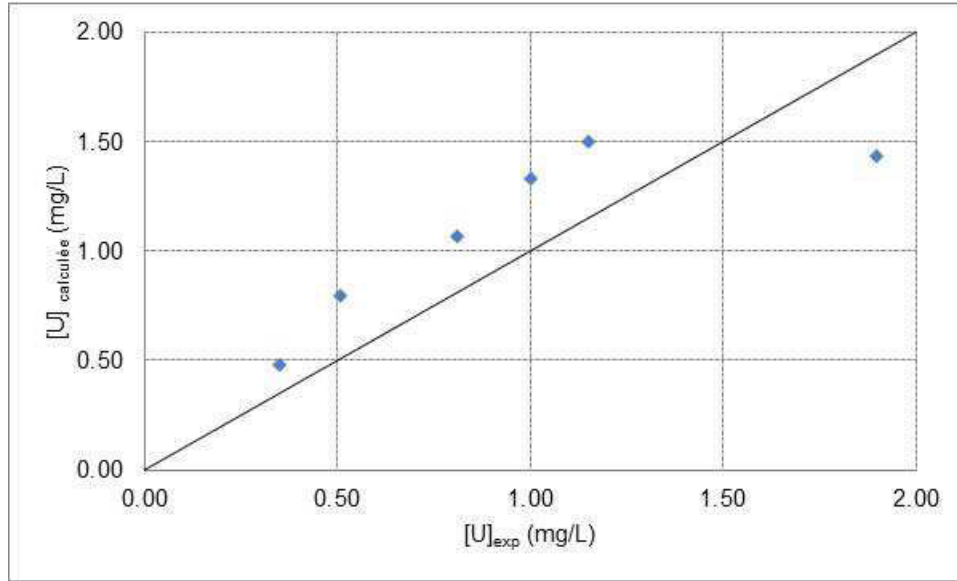


Figure 3.5 – Comparaison entre les concentrations d'uranium expérimentales et calculées par le modèle à pH = 3

En absence de peroxyde d'hydrogène et à pH = 2,5, l'écart entre la concentration totale d'uranium en solution obtenue expérimentalement et celle calculée à partir du modèle de solubilité devient significatif (> 100 %) : le modèle est totalement inadapté dans ces conditions opératoires. Ceci peut s'expliquer par le modèle de solubilité, l'augmentation du pH favorise la précipitation du peroxyde d'uranium et par conséquent une diminution de la concentration totale d'uranium en solution.

Dans le cas des faibles solubilités (< 0,2), la limite inférieure de détection de l'uranium par ICP-AES est trop haute (0,2-1 mg/L), d'où l'impossibilité de mesurer la concentration d'uranium dans le cas des expériences 4, 5, 15 et 17. Dans ces cas, l'ICP-MS dont la limite de détection est de l'ordre du µg/L, pourrait être utilisé. Cependant, une dilution importante serait nécessaire et pourrait conduire à des imprécisions importantes.

Un ensemble globalement satisfaisant est constaté dans la zone de pH = 3, en excès de peroxyde d'hydrogène et en présence de sulfate. Dans ce domaine, l'écart entre la concentration totale d'uranium en solution obtenue expérimentalement et celle calculée à partir du modèle de solubilité est compris entre 24 et 57%. Ce modèle est validé dans la gamme de conditions rencontrées dans le réacteur industriel de précipitation : pH ~ 3, $0,3 < [\text{SO}_4^{2-}] < 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et excès de peroxyde d'hydrogène (50%).

3.3 Calcul de la sursaturation

L'équilibre de dissolution du peroxyde d'uranium est :



Le produit de solubilité s'exprime de la manière suivante :

$$K_s = a(\text{UO}_2^{2+})_{\text{eq}} a(\text{O}_2^{2-})_{\text{eq}} \quad (3.19)$$

Le rapport de sursaturation S est défini en activité libre :

$$S = \sqrt{\frac{a(\text{UO}_2^{2+}) a(\text{O}_2^{2-})}{K_s}} \quad (3.20)$$

L'activité de l'ion uranyle est définie comme le produit de la concentration libre de l'ion uranyle et du coefficient d'activité :

$$a(\text{UO}_2^{2+}) = \gamma_{\text{UO}_2^{2+}} [\text{UO}_2^{2+}] \quad (3.21)$$

Les équilibres de dissociation du peroxyde d'hydrogène sont décrits ci-dessous.



$$K_{A3} = \frac{a(\text{H}^+) a(\text{HO}_2^-)}{[\text{H}_2\text{O}_2]} \quad (3.23)$$



$$K_{A4} = \frac{a(\text{H}^+) a(\text{O}_2^{2-})}{a(\text{HO}_2^-)} \quad (3.25)$$

En multipliant les constantes de dissociation du peroxyde d'hydrogène, il est possible d'écrire :

$$K_{A3} K_{A4} = \frac{a(\text{H}^+)^2 a(\text{O}_2^{2-})}{[\text{H}_2\text{O}_2]} \quad (3.26)$$

Sachant que $a(\text{H}^+) = 10^{-\text{pH}}$, l'activité de l'ion peroxyde s'exprime alors de la manière suivante :

$$a(\text{O}_2^{2-}) = \frac{K_{A3}K_{A4}[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{tot}}}{(10^{-\text{pH}})^2} \quad (3.27)$$

En intégrant (3.21) et (3.27) dans (3.20), le rapport de sursaturation peut s'exprimer de la manière suivante :

$$S = \sqrt{\frac{\gamma_{\text{UO}_2^{2+}}[\text{UO}_2^{2+}][\text{H}_2\text{O}_2] K_{A3}K_{A4}}{10^{-2\text{pH}} K_S}} \quad (3.28)$$

Le rapport $\frac{K_{A3}K_{A4}}{K_S}$ a été optimisé par Planteur (2013). Le Tableau 3.8 compare la valeur de la littérature et la valeur optimisée.

Tableau 3.8 – Comparaison du rapport $\frac{K_{A3}K_{A4}}{K_S}$ de la littérature et optimisé par Planteur (2013)

		Référence
$K_{A3}K_{A4}/K_S$	6,62	Evans et Uri, (1949), Moskvin, (1968)
$K_{A3}K_{A4}/K_S$	$4,69 \cdot 10^{-4}$	Planteur (2013)

Le calcul du rapport de sursaturation S est désormais possible : pour des conditions expérimentales fixées, c'est-à-dire pour des concentrations totales de sulfate, d'uranium et de peroxyde d'hydrogène ainsi que pH connus, il est possible de résoudre le modèle de spéciation (équations (3.11) et (3.12)). La résolution du système est associée à la théorie SIT pour calculer la concentration libre de l'ion uranyle en solution et le coefficient d'activité correspondant.

BILAN SUR L'ÉTUDE THERMODYNAMIQUE

Le milieu d'intérêt de cette étude ($\text{UO}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{SO}_4$) est complexe et fait intervenir de nombreuses espèces, sur un domaine de concentrations très diverses, car il doit s'adapter aux différents types de minerais. Dans un système de ce type, il est essentiel de tenir compte de l'écart à l'idéalité. Cette déviation est exprimée au travers des coefficients d'activité (calculés à partir de la Théorie d'Interaction Spécifique (SIT)) qui quantifient l'influence de l'environnement sur la réactivité chimique des ions en solution.

Les résultats expérimentaux ont mis en évidence l'influence de la concentration des ions sulfate, du pH et de l'excès de peroxyde d'hydrogène sur la solubilité du peroxyde d'uranium tétrahydraté. La solubilité du peroxyde d'uranium tétrahydraté diminue avec une augmentation de la concentration en peroxyde d'hydrogène et du pH. En revanche, une augmentation de la concentration des ions sulfate augmente la solubilité. Ces résultats expérimentaux ont également permis de valider le modèle de solubilité dans la gamme de conditions rencontrées dans le réacteur industriel de précipitation : $\text{pH} \sim 3$, $0,3 < [\text{SO}_4^{2-}] < 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et excès de peroxyde d'hydrogène.

L'expression de la sursaturation est importante, car elle gouverne les lois cinétiques des différents mécanismes de la précipitation, tels que la nucléation, la croissance ou l'agglomération. Le calcul de la sursaturation abordé dans ce chapitre devient ainsi un outil indispensable lors de l'étude des mécanismes réactionnels dans le réacteur à lit fluidisé.

Références bibliographiques - Chapitre 3

Bromley, L.A., 1973. Thermodynamic properties of strong electrolytes in aqueous solutions. *AIChE Journal*, 19, 313-320.

Brønsted, J.N., 1922. Studies of solubility. IV. The principle of the specific interaction of ions. *J. Amer. Chem. Soc.*, 44, 877-898.

Ciavatta, L., 1980. The specific interaction theory in evaluation ionic equilibria. *Annali Di Chimica*, 70, 551-567.

Davies, C.W., 1962. Ion association, Butterworths, London.

Debye, P. and E. Hückel., 1923. Theory of electrolytes I. Lowering of freezing point and related phenomena. *Physikalische Zeitschrift.*, 24, 185-206.

Evans, M.G. and N. Uri., 1949. The dissociation constant of hydrogen peroxide and the electron affinity of the HO₂ radical. *Trans. Faraday. Soc.*, 45, 224-230.

Lalleman, S., M. Bertrand, E. Plasari, C. Sorel, P. Moisy., 2012. Determination of the Bromley contributions to estimate the activity coefficient of neodymium electrolytes. *Chem. Eng. Sci.*, 77, 189-195.

Moskvin, A. I., 1968. On the complex formation of U(VI) and Np(IV) with hydrogen peroxide and NP(IV) in oxalate solutions. *Radiokhimiya*, 10, 13-21.

Planteur S., 2013. Étude thermodynamique et cinétique de la nucléation primaire et de la croissance cristalline en vue de la modélisation de la précipitation du peroxyde d'uranium en lit fluidisé. Thèse de Doctorat de l'Université de Lorraine, Nancy, France.

Planteur S., Bertrand, M., Plasari, E., Courtaud, B., Gaillard, J., 2013. Thermodynamic and crystal growth kinetic study of uranium peroxide. *CrystEngComm*, 15, 2305-2313.

Rand, M., Fuger, J., Neck, V., Grenthe, I., et Rai, D., 2008. Chemical Thermodynamics of Thorium. *Chemical Thermodynamics*, Nuclear Energy Agency, 11-705, 712, 727, 735, 740.

Scatchard, G., 1976. Equilibrium in solutions : Surface and colloid chemistry. Harvard University Press, Cambridge, Massachusetts, 306.

Söhnel O. et J. Garside., 1992. Precipitation-basic principles and industrial applications. Butterworth-Heinemann, G.B.

Vercouter, T., B. Amekraz, C. Moulin, E. Giffaut and P. Vitorge., 2005. Sulfate complexation of trivalent lanthanides probed by nanoelectrospray mass spectrometry and time-resolved laser-induced luminescence. *Inorganic Chemistry*, 44, 7570-7581.

ÉTUDE CINÉTIQUE DES MÉCANISMES D'AGGLOMÉRATION

4

SOMMAIRE

4.1 Principe de la méthode	61
4.2 Réactifs et mode opératoire	63
4.2.1 Montage expérimental.....	63
4.2.2 Réactifs.....	64
4.2.3 Protocole opératoire.....	65
4.2.4 Paramètres opératoires étudiés.....	66
4.3 Résultats expérimentaux	69
4.3.1 Répétabilité de la mesure granulométrique.....	69
4.3.2 Caractérisation des agglomérats.....	70
4.3.3 Reproductibilité des essais.....	72
4.3.4 Influence de la concentration initiale d'uranium.....	72
4.3.5 Influence de la concentration des ions sulfate.....	73
4.3.6 Influence de l'excès de peroxyde d'hydrogène.....	74
4.3.7 Influence du taux de cisaillement.....	74
4.4 Détermination de la loi d'agglomération du peroxyde d'uranium	76
4.4.1 Identification du noyau d'agglomération.....	76
4.4.2 Validation de la loi à partir des reconstructions granulométriques.....	78
Bilan sur l'étude cinétique des mécanismes d'agglomération	81
Références bibliographiques - Chapitre 4	82

L'objet de ce chapitre est de compléter les études cinétiques de nucléation primaire et de croissance cristalline en s'intéressant au processus d'agglomération, fortement présent au sein d'un réacteur à lit fluidisé. Si les lois cinétiques de nucléation primaire et de croissance cristalline ont été déterminées selon des approches phénoménologiques, dans le cas du noyau d'agglomération, il est nécessaire de mettre en place une méthode globale intégrant l'ensemble des mécanismes. Après avoir décrit le principe de la méthode, ce chapitre présente la procédure expérimentale développée ainsi que les techniques analytiques utilisées. Les résultats mettent en avant l'influence des différents paramètres sur le diamètre moyen des particules. Enfin, le traitement des granulométries expérimentales conduit à une loi cinétique pour le noyau d'agglomération du peroxyde d'uranium tétrahydraté.

4.1 Principe de la méthode

La démarche retenue dans cette étude pour déterminer la loi du noyau d'agglomération est basée sur la méthode des moments à partir de la connaissance des cinétiques de nucléation et de croissance cristalline et de la mesure des distributions de taille expérimentales. Les agglomérats de peroxyde d'uranium obtenus aussi bien en réacteur parfaitement mélangé qu'en réacteur à lit fluidisé sont compacts ou fermés (cf. Section 4.4 et 5.2), de sorte qu'il n'est pas nécessaire de considérer deux population, contrairement aux cas des oxalates d'uranium (Lalleman, 2012, Lalleman *et al.* 2012).

En l'absence de brisure, le bilan de population dans le cas d'un système soumis à la nucléation, la croissance et l'agglomération dans un précipitateur continu en régime stationnaire s'écrit :

$$\frac{n(L) - n_{\text{entrée}}(L)}{\tau} + \frac{d}{dL} (G \cdot n(L)) = R_N \cdot \delta(L - L_C) + B(L) - D(L) \quad (4.1)$$

avec $n_{\text{entrée}}(L)$ la densité de population en entrée de réacteur lorsque celui-ci estensemencé, τ le temps de passage, $n(L)$ la densité de population dans l'échelle des tailles, G la vitesse de croissance cristalline, R_N la vitesse de nucléation, L_C la taille critique des nucléi, $B(L)$ la vitesse d'apparition des particules de taille L par agglomération, $D(L)$ la vitesse de disparition des particules de taille L par agglomération et δ la fonction delta de Dirac. La croissance cristalline G étant indépendante de la taille des particules (loi de Mc Cabe, Planteur *et al.* 2013), en appliquant la transformation en moments de l'équation (4.1), le bilan de population s'écrit :

$$\frac{m_k}{\tau} = R_N \cdot 0^k + k G m_{k-1} + \bar{B}_k - \bar{D}_k \quad (4.2)$$

avec \bar{B}_k et \bar{D}_k les termes d'apparition et disparition dus à l'agglomération exprimés par les équations (4.3) et (4.4) :

$$\bar{B}_k = \frac{1}{2} \int_0^{+\infty} \int_0^{+\infty} (L^3 + \lambda^3)^{\frac{k}{3}} \beta(L, \lambda) n(L) n(\lambda) d\lambda dL \quad (4.3)$$

$$\bar{D}_k = \int_0^{+\infty} \int_0^{+\infty} L^k \beta(L, \lambda) n(L) n(\lambda) d\lambda dL \quad (4.4)$$

la combinaison des équations (4.3) et (4.4) conduit à l'expression suivante du bilan de population, pour un noyau d'agglomération qui ne dépend pas de la taille des particules :

$$\frac{m_k}{\tau} = R_N \cdot 0^k + k \cdot G m_{k-1} + \beta I_k \quad (4.5)$$

avec,

$$I_k = \int_0^\infty \int_0^\infty \left[\frac{1}{2} (L^3 + \lambda^3)^{\frac{k}{3}} - L^k \right] \cdot n(L) \cdot n(\lambda) \cdot dL \cdot d\lambda \quad (4.6)$$

Dans le cas de nucléation, de croissance et d'agglomération simultanées, l'équation (4.5) n'est explicite que pour les moments d'ordre k multiples de trois ($k = 3n$). Considérant l'équation (4.5), un exemple est donné dans le cas d'un noyau constant (indépendant de la taille) :

$$\frac{m_0}{\tau} = R_N - \frac{\beta}{2} m_0^2 \quad (4.7, a)$$

$$\frac{m_3}{\tau} = 3Gm_2 \quad (4.7, b)$$

$$\frac{m_6}{\tau} = 6Gm_5 + \beta m_3^2 \quad (4.7, c)$$

Les lois cinétiques de nucléation R_N et de croissance cristalline G ont été identifiées par Planteur (2013) et sont des fonctions du rapport de sursaturation S (cf. équations (2.8) et (2.15)). Ainsi, à partir de la détermination expérimentale des moments, il est possible d'estimer le noyau d'agglomération.

La méthode que nous avons utilisée repose sur la résolution du système d'équations (4.7) à partir des moments expérimentaux. Pour chaque expérience, il est possible de calculer la vitesse de croissance cristalline G à partir de l'équation (4.7, b). Ensuite, en utilisant l'équation (4.7, c), on peut trouver la valeur du noyau d'agglomération. Enfin, la cinétique de nucléation primaire peut être calculée à partir de l'équation (4.7, a).

4.2 Réactifs et mode opératoire

L'étude des mécanismes d'agglomération est réalisée en continu dans un réacteur parfaitement mélangé. Le montage expérimental utilisé lors de l'étude des mécanismes d'agglomération du peroxyde d'uranium est décrit. Les détails concernant la préparation des réactifs, le mode opératoire et les conditions opératoires étudiées sont aussi abordés.

4.2.1 Montage expérimental

Les expériences sont menées dans un précipitateur mélangé de type MSMPR (Mixed Suspension – Mixed Product Removal). Ce réacteur cylindrique en verre de volume utile 200 mL est équipé de 4 chicanes en inox. Les ratios entre le diamètre du réacteur T , celui de la turbine D , la hauteur du réacteur H et la largeur b des chicanes respectent les valeurs standard du réacteur parfaitement mélangé : $H = T$, $D = T/3$, $Y = h/3$, $b = T/10$ (Figure 4.1). Le mélange des solutions réactives dans le réacteur est assuré par une turbine en inox à 4 pales inclinées à 45° . Ce type de mobile d'agitation à écoulement radial/axial est préconisé dans le cas de mélanges solide/liquide où une bonne mise en suspension des particules est requise. Le réacteur est alimenté en solutions réactives à l'aide d'une pompe volumétrique péristaltique pour la solution de sulfate d'uranyle et d'une pompe à double cylindre pour le peroxyde d'hydrogène. Dans le but de maintenir le pH dans le domaine souhaité (entre 3 et 4), un ajout de NaOH est assuré à l'aide d'une pompe péristaltique. La Figure 4.2 montre le montage expérimental mis en œuvre lors de cette étude.

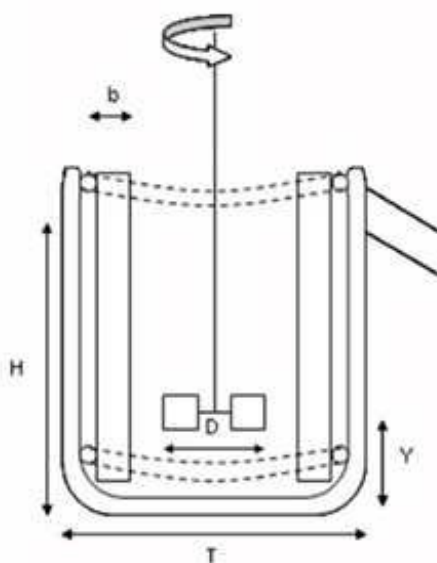


Figure 4.1 – Schéma et photo du précipitateur standard à surverse

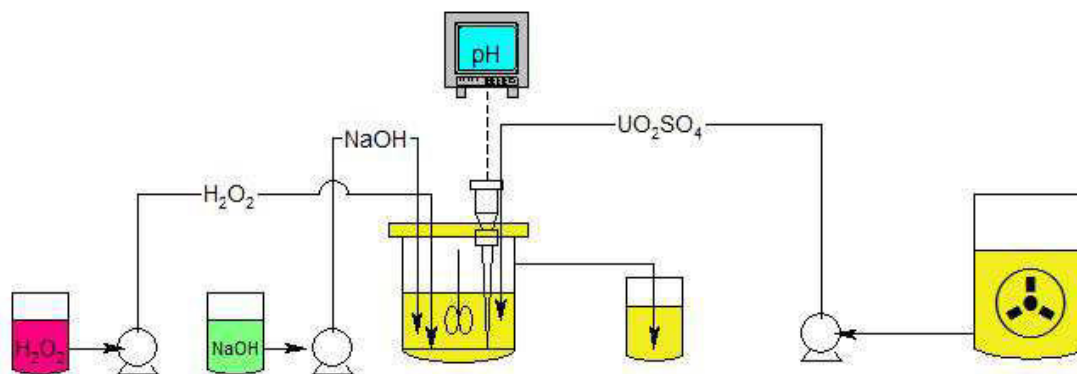


Figure 4.2 – Montage expérimental en régime continu pour l'étude de la cinétique d'agglomération

4.2.2 Réactifs

La solution de sulfate d'uranyle est préparée par dissolution d'une poudre de trioxyde d'uranium pur (UO_3) dans une solution d'acide sulfurique (98% VWR) chauffée à environ 80°C . Les quantités d'uranium et de sulfate contenues dans cette solution sont analysées par spectroscopie d'émission optique (ICP-AES HORIBA Jobin Yvon, Modèle Ultima 2). La teneur en sulfate est alors ajustée, pour obtenir la valeur fixée pour chaque expérience, par ajout de sulfate de sodium anhydre, Na_2SO_4 (VWR). Le pH de la solution d'alimentation est également ajusté avec une solution de NaOH $200 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Dans le but de vérifier les concentrations d'uranium et de sulfate, la solution finale d'alimentation est analysée par ICP-AES.

Le peroxyde d'hydrogène utilisé correspond à une solution de peroxyde d'hydrogène à 35% en volume (Merck). La solution d'hydroxyde de sodium ($200 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) est préparée par dissolution de cristaux de NaOH (Prolabo) dans de l'eau ultra pure.

Les eaux mères sont préparées de manière à assurer dans le réacteur une solution de composition voisine par rapport aux alimentations, en minimisant ainsi le gradient des concentrations. Elles sont utilisées pour le démarrage de l'essai ainsi que pour les analyses granulométriques et ne contiennent pas d'uranium. La concentration en sulfate est ajustée selon les paramètres de chaque expérience et en tenant compte de la concentration initiale dans la charge, par ajout de sulfate de sodium anhydre (Na_2SO_4).

4.2.3 Protocole opératoire

Les expériences de précipitation sont réalisées à température ambiante par mélange d'une solution de sulfate d'uranyle et de l'agent précipitant, le peroxyde d'hydrogène, selon la réaction suivante :



Le réacteur est préalablement rempli à moitié avec des eaux mères à température ambiante (100 mL, la concentration des ions sulfate est ajustée préalablement selon chaque expérience), l'agitation est ensuite mise en route. Les débits d'alimentation sont ajustés :

- selon les conditions de travail souhaitées (concentration d'uranium, conditions stœchiométriques)
- de manière à obtenir un temps de passage dans le réacteur de l'ordre de la minute et atteindre ainsi des sursaturations élevées.

Les 3 pompes sont mises en fonctionnement et la sonde de pH est immergée. Le chronomètre est déclenché une fois le réacteur rempli. Les réactifs sont injectés au niveau du jet de refoulement de la turbine. Des échantillons sont collectés en sortie du réacteur à différents temps (2, 5, 7 et 10 min) et immédiatement analysés à l'aide d'un granulomètre laser. Le suivi de la taille des particules permet de vérifier l'établissement du régime permanent (Figures 4.3 et 4.4). La suspension est filtrée en sortie de réacteur sur membrane de porosité 0,45 μm et le précipité obtenu est conservé en vue d'une observation au Microscope Electronique à Balayage (MEB) et au Diffractomètre à Rayons X (DRX). L'ensemble des techniques de caractérisation des solides est détaillé dans l'Annexe 3.

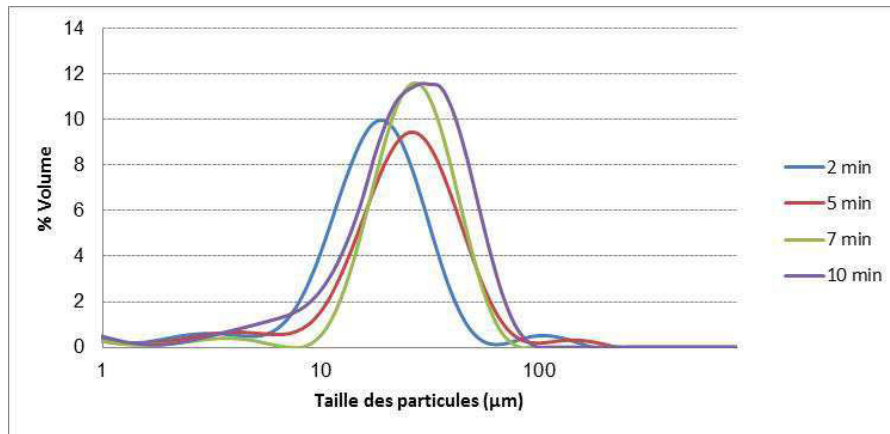


Figure 4.3 – Exemple d'évolution de la distribution de taille des particules au cours du temps

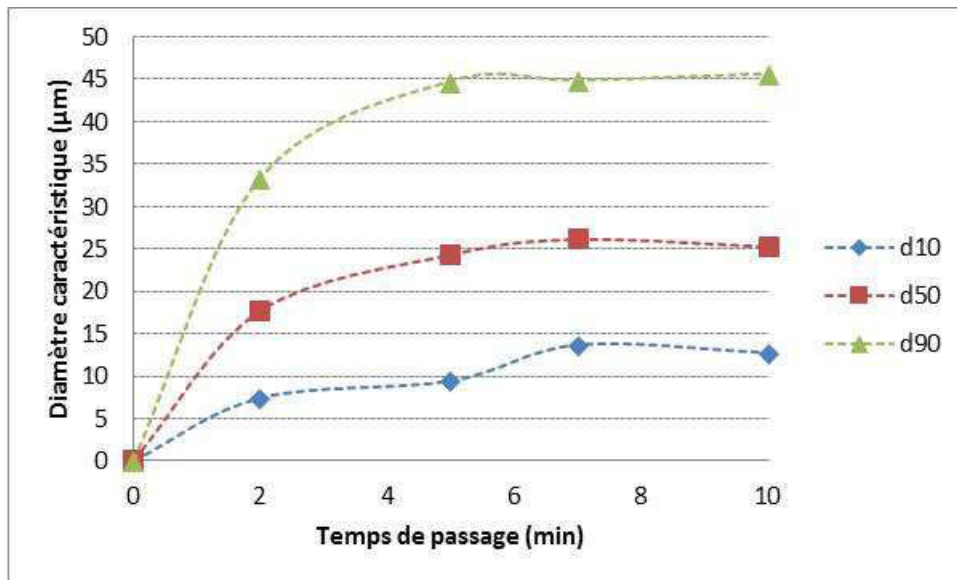


Figure 4.4 – Exemple d'évolution des diamètres caractéristiques, d_{10} , d_{50} et d_{90} , au cours d'une expérience

4.2.4 Paramètres opératoires étudiés

Les essais sont menés à température ambiante, à pH d'environ 3 et avec un temps de passage de 1 min. Le Tableau (4.1) rassemble les conditions opératoires pour chaque expérience.

Tableau 4.1 – Récapitulatif des conditions opératoires pour l'étude de la cinétique d'agglomération

Exp.	[U]	[SO ₄ ²⁻]	[H ₂ O ₂] / [U] ₀	N	$\dot{\gamma}$
#	mol.L ⁻¹	mol.L ⁻¹	-	rpm	s ⁻¹
1	0,2	0,2	1	500	99
2	0,2	0,2	1	1250	393
3	0,2	0,2	1	1500	516
4	0,2	0,2	1,5	1000	281
5	0,2	0,6	1,5	1000	281
6	0,12	0,6	1	1000	281
7	0,42	0,6	1	1000	281
8	0,2	0,6	1	1000	281

Avec [U]₀ la concentration d'uranium dans l'alimentation (avant précipitation).

L'étude paramétrique a porté sur quatre aspects :

- **Concentration initiale d'uranium**

L'influence de la concentration initiale d'uranium en entrée du réacteur est étudiée pour un temps de passage fixé.

- **Teneur en sulfate**

L'influence de la concentration en sulfate est étudiée par ajout de sulfate de sodium anhydre Na₂SO₄, dans la solution d'alimentation de sulfate d'uranyle.

- **Excès de peroxyde d'hydrogène**

Deux expériences ont été réalisées avec 50% d'excès de peroxyde d'hydrogène (condition de fonctionnement du réacteur à lit fluidisé pilote), afin d'étudier l'impact de l'excès d'agent précipitant sur le noyau d'agglomération. Pour rappel, l'étude expérimentale de solubilité et la détermination des cinétiques de nucléation primaire et de croissance cristalline (détaillées dans le Chapitre 2), ont été déterminées sur un ratio stœchiométrique compris entre 1 et 2, (Planteur (2013)). Ces lois sont donc valables dans les conditions opératoires testées ici.

- **Taux de cisaillement**

Comme nous l'avons vu au Chapitre 2, la théorie des collisions développée dans la littérature (David *et al.* 2003 ; Camp et Stein, 1943 ; Saffman et Turner, 1956 ; Lindenberg *et al.* 2008) montre que l'agglomération est un mécanisme dépendant de l'hydrodynamique du réacteur. Le noyau d'agglomération est une fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ (Lalleman, 2012). Il existe une distribution du taux de cisaillement au sein du réacteur, toutefois il est d'usage de corrélérer le noyau d'agglomération au taux de cisaillement moyen $\bar{\dot{\gamma}}$, estimé à partir du taux moyen de dissipation d'énergie, selon l'équation suivante :

$$\bar{\gamma} = \sqrt{\frac{\bar{\varepsilon}}{\vartheta}} \quad (4.10)$$

$$\text{avec, } \bar{\varepsilon} = N_p \frac{N^3 D^5}{V} \quad (4.11)$$

où $\bar{\varepsilon}$ est le taux moyen de dissipation d'énergie, ϑ la viscosité cinématique, N_p le nombre de puissance, N la vitesse d'agitation, D le diamètre du mobile d'agitation et V le volume de suspension. Selon la documentation fournie par le fournisseur des turbines (MIXEL, France) le nombre de puissance de la turbine est constant en régime turbulent, $N_p = 1,5$ pour :

$$Re_a = \frac{\rho N D^2}{\mu} > 10^4 \quad (4.12)$$

avec Re_a le nombre de Reynolds d'agitation, ρ et μ la masse volumique et la viscosité dynamique du fluide, respectivement.

4.3 Résultats expérimentaux

Les distributions de taille expérimentales obtenues sont relativement étroites avec un diamètre moyen $d_{4,3}$ compris entre 18 et 80 μm . L'une d'entre elle est représentée sur la Figure 4.5.

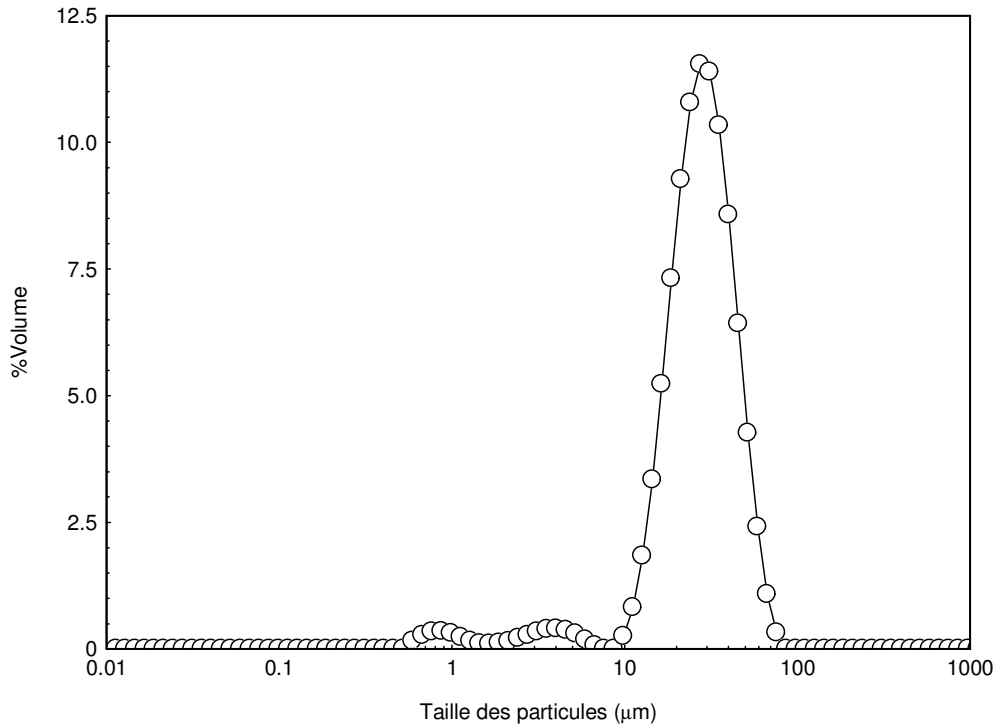


Figure 4.5 – Exemple d'une distribution de taille des particules (Expérience 8)

4.3.1 Répétabilité de la mesure granulométrique

La mesure granulométrique d'un échantillon (expérience 2) est réalisée 3 fois. Les conditions opératoires ainsi que les diamètres caractéristiques sont détaillés dans le Tableau 4.2.

Tableau 4.2 – Répétabilité de la mesure granulométrique

Exp.	[U]	[SO ₄ ²⁻]	[H ₂ O ₂] / [U] ₀	N	$\dot{\gamma}$	d ₁₀	d ₅₀	d ₉₀	d ₄₃
#	mol.L ⁻¹	mol.L ⁻¹	-	rpm	s ⁻¹	(µm)	(µm)	(µm)	(µm)
2.1	0,2	0,2	1	1250	393	12,3	41,6	77,8	43,9
2.2	0,2	0,2	1	1250	393	11,8	41,4	77,5	43,8
2.3	0,2	0,2	1	1250	393	12,0	41,5	77,6	43,8

Les incertitudes calculées selon le Test de Student (Annexe 2) avec un seuil de confiance de 95% sont rassemblées dans le Tableau 4.3.

Tableau 4.3 – Incertitudes sur les diamètres caractéristiques

	Incertitude
d_{10} (μm)	4,6 %
d_{50} (μm)	0,7 %
d_{90} (μm)	0,3 %
$d_{4,3}$ (μm)	1,2 %

4.3.2 Caractérisation des agglomérats

D'après les observations MEB réalisées sur nos échantillons, les précipitations opérées en réacteur continu sur le peroxyde d'uranium, conduisent à la formation d'agglomérats de forme sensiblement sphérique et de type compact (ou fermé) (Figure 4.6). Lorsque les agglomérats sont compacts, la solution est uniquement en contact avec leur surface externe et ne peut pas pénétrer à l'intérieur des agglomérats. Ce sont les mêmes types d'agglomérats qui sont obtenus en réacteur à lit fluidisé (sphériques et fermés) comme nous le verrons au Chapitre 5.

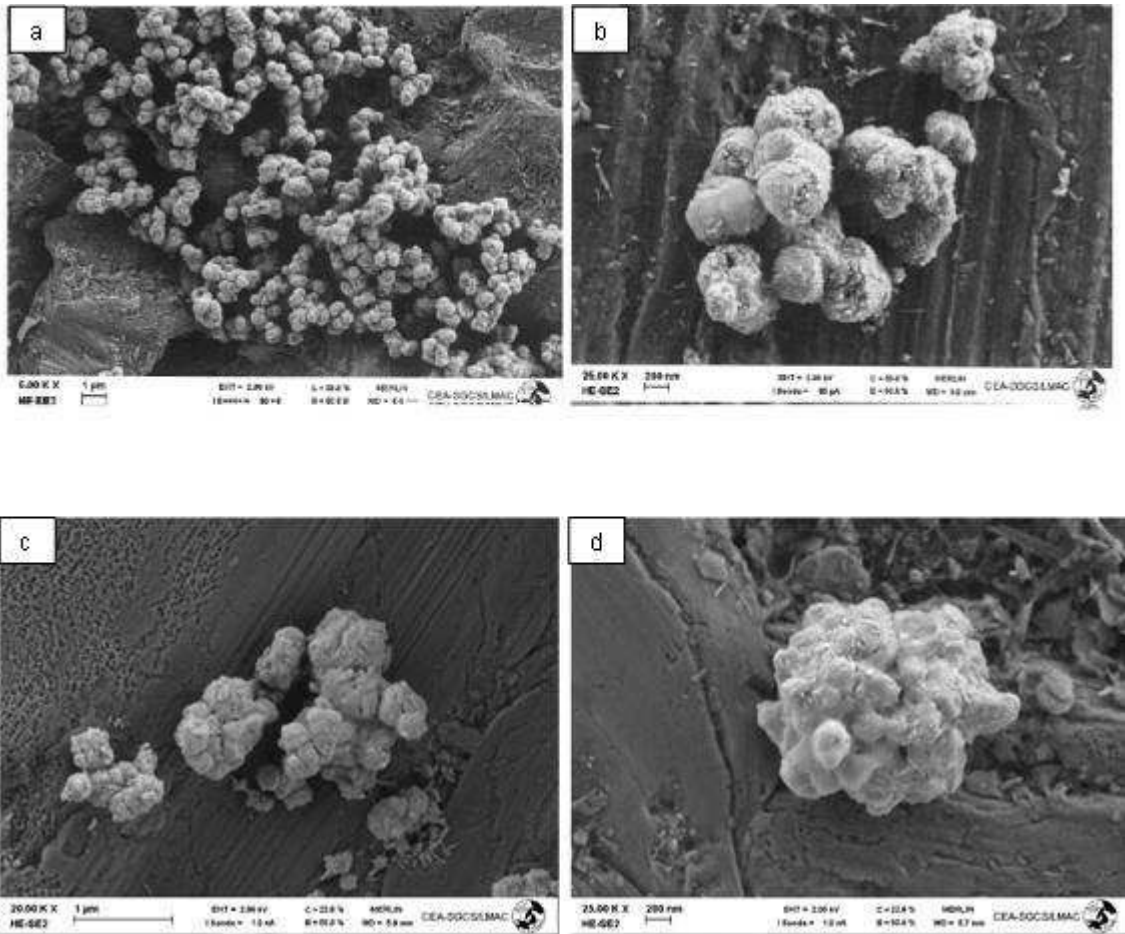


Figure 4.6 – Particules de peroxyde d’uranium ($\text{UO}_2(\text{O}_2)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) issues de l’Expérience 3 (a et b) et de l’Expérience 8 (c et d) (CEA/DEN/DTEC/SGCS/LMAC)

Pour toutes les expériences réalisées, les cristaux formés correspondent à la phase studtite pure ($\text{UO}_2(\text{O}_2)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$), comme le montre le diagramme DRX de la Figure 4.7.

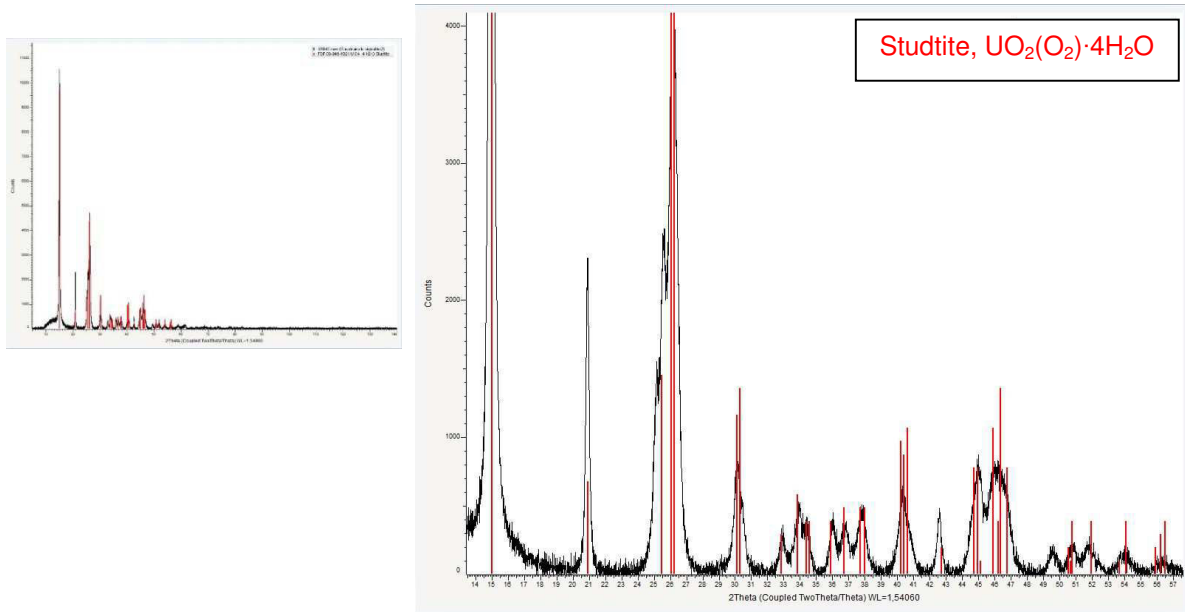


Figure 4.7 – Diffractogramme des cristaux de peroxyde d’uranium ($\text{UO}_2(\text{O}_2)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (CEA/DEN/DTEC/SGCS/LMAC)

4.3.3 Reproductibilité des essais

L’Expérience 8 est réalisée 3 fois, la solution de sulfate d’uranyle et le montage expérimental ont été réalisés de manière indépendante et par deux expérimentateurs différents : S. Planteur en 2011 et L. Mojica en 2014. Les conditions opératoires ainsi que les tailles moyennes en volume obtenues en sortie du réacteur sont détaillées dans le Tableau 4.4.

Tableau 4.4 – Étude de reproductibilité pour l’expérience 8

Exp.	[U]	$[\text{SO}_4^{2-}]$	$[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{U}]_0$	N	$\dot{\gamma}$	$d_{4,3\text{exp}}$
#	$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	-	rpm	s^{-1}	μm
8.1	0,2	0,6	1	1000	281	$31,4 \pm 0,4$
8.2	0,2	0,6	1	1000	281	$31,1 \pm 0,4$
8.3	0,2	0,6	1	1000	281	$31,7 \pm 0,4$

4.3.4 Influence de la concentration initiale d’uranium

Trois concentrations initiales d’uranium en entrée du réacteur sont étudiées. Le Tableau 4.5 rassemble les conditions opératoires et les tailles moyennes en volume obtenues.

Tableau 4.5 – Influence de la concentration initiale en uranium sur la taille moyenne des particules

Exp.	[U]	[SO ₄ ²⁻]	[H ₂ O ₂] / [U] ₀	N	$\dot{\gamma}$	d _{4,3exp}
#	mol.L ⁻¹	mol.L ⁻¹	-	rpm	s ⁻¹	μm
6	0,12	0,6	1	1000	281	26,7 ± 0,3
7	0,42	0,6	1	1000	281	18,1 ± 0,2
8	0,2	0,6	1	1000	281	31,1 ± 0,4

Nous pouvons constater une influence notable de la concentration d'uranium, qui s'explique par l'impact direct sur la sursaturation et donc sur les mécanismes de la précipitation. La Figure 4.8 semble montrer que le diamètre moyen en volume passe par un maximum lorsque la concentration en uranium augmente.

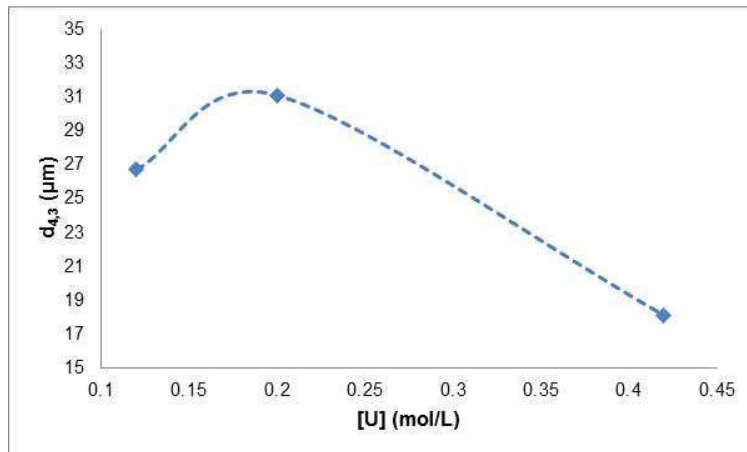


Figure 4.8 – Influence de la concentration initiale d'uranium sur la taille des particules

4.3.5 Influence de la concentration des ions sulfate

Deux concentrations en sulfate ont été testées afin d'étudier l'impact sur le diamètre moyen des particules de peroxyde d'uranium. Les conditions opératoires ainsi que les tailles moyennes en volume obtenues sont présentées dans le Tableau 4.6.

Tableau 4.6 – Influence de la concentration en sulfate sur la taille moyenne des particules

Exp.	[U]	[SO ₄ ²⁻]	[H ₂ O ₂] / [U] ₀	N	$\dot{\gamma}$	d _{4,3exp}
#	mol.L ⁻¹	mol.L ⁻¹	-	rpm	s ⁻¹	μm
4	0,2	0,2	1,5	1000	281	33,6 ± 0,4
5	0,2	0,6	1,5	1000	281	37,1 ± 0,4

La taille moyenne en volume ne semble pas être influencée significativement par la concentration en sulfate.

4.3.6 Influence de l'excès de peroxyde d'hydrogène

Deux expériences sont réalisées, avec 50% d'excès de peroxyde hydrogène vis-à-vis de l'uranium (excès de peroxyde d'hydrogène du procédé industriel) et en conditions stœchiométriques. La taille moyenne en volume ne semble pas être influencée significativement par l'excès de peroxyde d'hydrogène (Tableau 4.7).

Tableau 4.7 – Influence de l'excès de peroxyde d'hydrogène sur la taille moyenne des particules

Exp.	[U]	[SO ₄ ²⁻]	[H ₂ O ₂] / [U] ₀	N	$\dot{\gamma}$	d _{4,3exp}
#	mol.L ⁻¹	mol.L ⁻¹	-	rpm	s ⁻¹	μm
5	0,2	0,6	1,5	1000	281	37,1 ± 0,4
8	0,2	0,6	1	1000	281	31,1 ± 0,4

Si l'agglomération est considérée comme la conséquence de la croissance de ponts cristallins entre les cristaux, ce résultat est cohérent avec la conclusion de Planteur *et al.* (2013) selon laquelle la constante cinétique de croissance n'est pas sensible à la variation du rapport stœchiométrique [H₂O₂] / [U]₀ dans le domaine étudié de 1 à 2 (*cf.* paragraphe 2.1.3).

4.3.7 Influence du taux de cisaillement

Dans cette section, trois vitesses d'agitation différentes sont testées afin d'étudier l'impact sur le noyau d'agglomération (Tableau 4.8). Toutes les autres conditions opératoires restent identiques : concentration en uranium de l'alimentation, concentration en sulfate, rapport stœchiométrique, pH et température.

Tableau 4.8 – Influence de la vitesse d'agitation sur la taille moyenne des particules

Exp.	[U]	[SO ₄ ²⁻]	[H ₂ O ₂] / [U] ₀	N	$\dot{\gamma}$	d _{4,3exp}
#	mol.L ⁻¹	mol.L ⁻¹	-	rpm	s ⁻¹	μm
1	0,2	0,2	1	500	99	40,2 ± 0,5
2	0,2	0,2	1	1250	393	43,2 ± 0,5
3	0,2	0,2	1	1500	516	20,1 ± 0,2

La Figure 4.9 met en évidence une forte influence de la vitesse d'agitation sur la taille moyenne des agglomérats : lorsque la vitesse d'agitation augmente, les tailles des particules diminuent à partir d'un certain seuil (une variation de la vitesse d'agitation de 1000 à 1500 rpm implique une diminution de

50% du diamètre moyen des particules). Ce phénomène a été également constaté lors des essais de précipitation du peroxyde d'uranium en lit fluidisé.

Le taux de cisaillement diminue le temps de contact entre les particules et par conséquent le pont cristallin n'a pas le temps de se créer, d'où un ralentissement du processus d'agglomération. Cette conclusion sera validée par le calcul de l'expression du noyau d'agglomération en fonction des paramètres opératoires, détaillée au paragraphe 4.4.

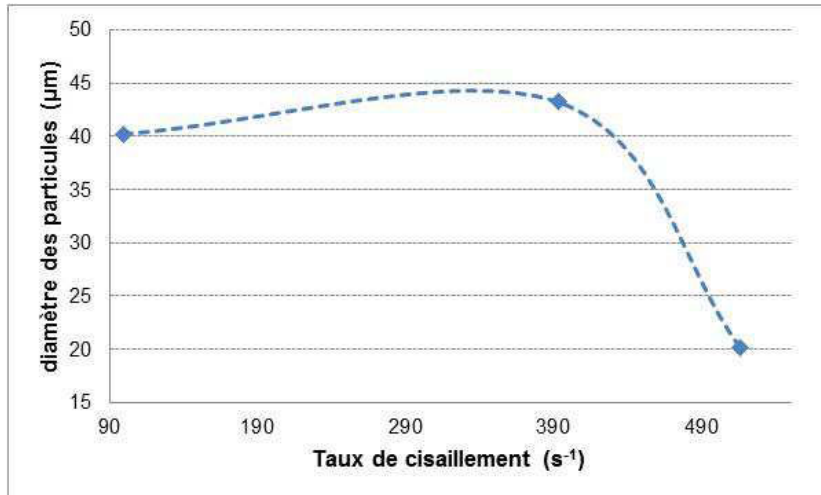


Figure 4.9 – Influence du taux de cisaillement sur la taille moyenne des particules

4.4 Détermination de la loi d'agglomération du peroxyde d'uranium

Cette section 4.4 présente les résultats obtenus lorsque la méthode décrite dans la section 4.1 est appliquée aux expériences réalisées sur le peroxyde d'uranium.

4.4.1 Identification du noyau d'agglomération

Il est fréquent dans la littérature d'écrire le noyau β comme une fonction de la vitesse de croissance cristalline G , elle-même proportionnelle à $(S - 1)^g$ (cf. équation 2.15). En effet, si l'on considère l'agglomération comme la conséquence de la croissance de ponts cristallins entre les cristaux, la vitesse d'agglomération peut se définir proportionnellement à la vitesse de croissance cristalline G (Collier et Hounslow, 1999 ; David *et al.* 2003). La loi recherchée est de la forme :

$$\beta = \beta_0 \cdot G \cdot f(\dot{\gamma}) \quad (4.13)$$

avec β le noyau d'agglomération, β_0 une constante, G la vitesse de croissance cristalline et $f(\dot{\gamma})$ une fonction du taux de cisaillement moyen dans le réacteur.

Les données expérimentales sont traitées simultanément afin d'obtenir une équation globale permettant d'exprimer le noyau d'agglomération comme une fonction des paramètres étudiés au paragraphe 4.2.4.

Le Tableau 4.9 rassemble tous les résultats expérimentaux ainsi que les noyaux d'agglomération calculés pour chaque expérience.

Tableau 4.9 – Synthèse des résultats obtenus lors de l'identification du noyau d'agglomération du peroxyde d'uranium

Exp.	[U]	[SO ₄ ²⁻]	[H ₂ O ₂] / [U] ₀	N	$\dot{\gamma}$	d _{4,3exp}	G	β	β/G
#	mol.L ⁻¹	mol.L ⁻¹	-	rpm	s ⁻¹	μm	m.s ⁻¹	m ³ s ⁻¹	m ²
1	0,2	0,2	1	500	99	40,2	1,4.10 ⁻⁷	6,74.10 ⁻¹⁵	4,6.10 ⁻⁸
2	0,2	0,2	1	1250	393	43,9	1,4.10 ⁻⁷	3,78.10 ⁻¹⁶	2,7.10 ⁻⁹
3	0,2	0,2	1	1500	516	20,1	1,2.10 ⁻⁷	1,85.10 ⁻¹⁶	1,6.10 ⁻⁹
4	0,2	0,2	1,5	1000	281	33,6	1,2.10 ⁻⁷	6,62.10 ⁻¹⁶	5,5.10 ⁻⁹
5	0,2	0,6	1,5	1000	281	37,1	1,3.10 ⁻⁷	7,36.10 ⁻¹⁶	5,7.10 ⁻⁹
6	0,12	0,6	1	1000	281	26,7	9,7.10 ⁻⁸	5,30.10 ⁻¹⁶	5,5.10 ⁻⁹
7	0,42	0,6	1	1000	281	18,1	6,6.10 ⁻⁸	3,64.10 ⁻¹⁶	5,4.10 ⁻⁹
8	0,2	0,6	1	1000	281	31,1	9,7.10 ⁻⁸	5,31.10 ⁻¹⁶	5,5.10 ⁻⁹

Le traitement mathématique conduit à l'expression suivante pour le noyau d'agglomération du peroxyde d'uranium (comme illustré dans la Figure 4.10) dans le domaine expérimental étudié :

$$\beta = \underbrace{(5,85 \pm 0,05) \cdot 10^{-4}}_{\beta_0} G \underbrace{\dot{\gamma}^{-2,053}}_{f(\dot{\gamma})} \quad (4.14)$$

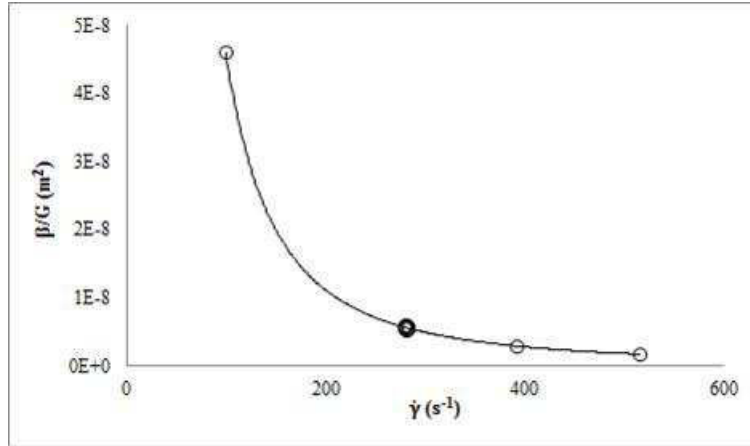


Figure 4.10 – Variation de $\frac{\beta}{G}$ en fonction du taux de cisaillement dans le domaine expérimental étudié

Les noyaux expérimentaux et les noyaux calculés d'après la loi (4.14) pour les mêmes conditions opératoires sont comparés sur la Figure 4.11. L'indice de corrélation obtenu à partir de l'équation (4.15) vaut 0,99, ce qui est très satisfaisant.

$$R = \sqrt{1 - \frac{\sum(\log\beta_{exp} - \log\beta_{calc})^2}{\sum(\log\beta_{exp} - \log\beta_{exp,moyen})^2}} \quad (4.15)$$

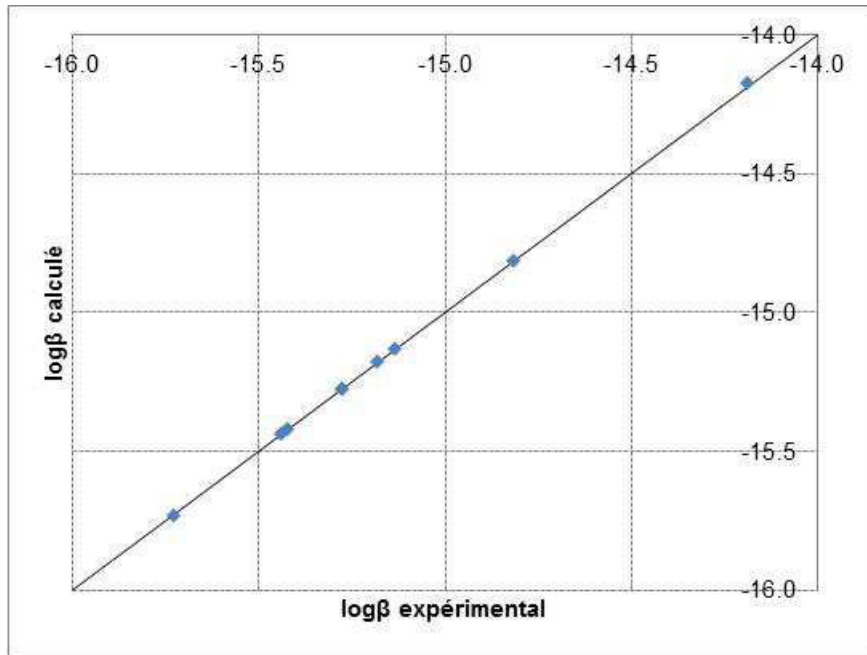


Figure 4.11 – Comparaison entre les valeurs calculées et expérimentales de $\log\beta$ pour le peroxyde d'uranium

L'équation (4.14) met en évidence les observations expérimentales présentées précédemment au paragraphe 4.3 : une forte influence de l'hydrodynamique (taux de cisaillement) sur le noyau d'agglomération est constatée. D'autre part, la cinétique d'agglomération du peroxyde d'uranium est directement proportionnelle à la croissance cristalline et ne dépend pas de la taille des particules.

4.4.2 Validation de la loi à partir des reconstructions granulométriques

Les lois cinétiques de nucléation primaire, de croissance cristalline et d'agglomération étant désormais connues, nous avons cherché à résoudre le bilan de population par la méthode des moments et à reconstruire les distributions les plus probables à partir de l'algorithme de Tchebychev (Gaillard *et al.* 2012) afin de les comparer aux distributions expérimentales.

Pour chaque expérience, nous reprenons les cinétiques de nucléation primaire et de croissance cristalline obtenues précédemment à partir des données expérimentales. Le noyau d'agglomération calculé à partir de l'équation (4.14) peut être alors utilisé pour résoudre par la méthode de quadrature de manière à obtenir les moments de la population globale. La résolution de ce bilan nous permet d'accéder aux 6 premiers moments et à la taille moyenne en volume des particules. Grâce à la technique de reconstruction, la distribution de taille de particules est déterminée et comparée à la distribution expérimentale (Figure 4.12).

La Figure 4.12 montre un bon accord entre les expériences et le modèle basé sur les cinétiques et la résolution du bilan de population par la méthode des moments, ce qui permet de valider la loi d'agglomération du peroxyde d'uranium proposée dans ce chapitre.

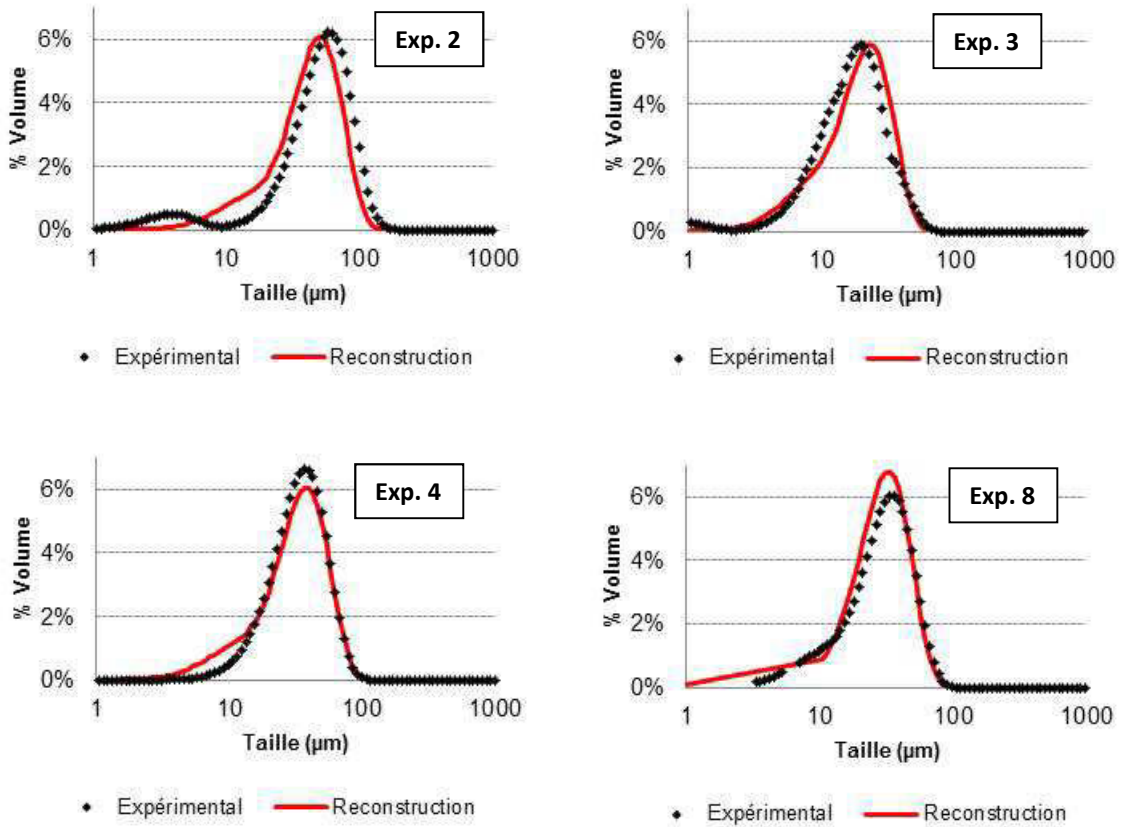


Figure 4.12 – Comparaison des distributions de taille obtenues par reconstruction avec les distributions obtenues expérimentalement

Le Tableau 4.10 rassemble les conditions opératoires ainsi que les résultats obtenus pour chaque expérience. En considérant le principe de la méthode décrit dans 4.1 et à partir de la détermination expérimentale des moments, il est possible de calculer la vitesse de croissance cristalline G , le noyau d'agglomération β_{exp} et la vitesse de nucléation R_N (système d'équations (4.7)). Le noyau d'agglomération expérimental et celui calculé à partir de l'équation (4.14) sont également présentés dans le Tableau 4.10.

Tableau 4.10 – Noyaux d'agglomération calculés pour les expériences de précipitation de peroxyde d'uranium en réacteur parfaitement agité

Exp. #	[U] mol.L ⁻¹	[SO ₄ ²⁻] mol.L ⁻¹	[H ₂ O ₂] / [U] ₀ -	N rpm	d _{4,3exp} μm	R _N m ⁻³ .s ⁻¹	G m.s ⁻¹	β _{exp} m ³ s ⁻¹	β _{calc} m ³ s ⁻¹	écart %
1	0,2	0,2	1	500	40,2	3,0.10 ⁺¹⁶	1,4.10 ⁻⁷	6,54.10 ⁻¹⁵	6,74.10 ⁻¹⁵	3,0%
2	0,2	0,2	1	1250	43,9	3,2.10 ⁺¹⁶	1,4.10 ⁻⁷	3,82.10 ⁻¹⁶	3,78.10 ⁻¹⁶	1,1%
3	0,2	0,2	1	1500	20,1	1,2.10 ⁺¹⁶	1,2.10 ⁻⁷	1,89.10 ⁻¹⁶	1,85.10 ⁻¹⁶	1,9%
4	0,2	0,2	1,5	1000	33,6	1,3.10 ⁺¹⁶	1,2.10 ⁻⁷	6,62.10 ⁻¹⁶	6,62.10 ⁻¹⁶	0,07%
5	0,2	0,6	1,5	1000	37,1	8,8.10 ⁺¹⁶	1,3.10 ⁻⁷	7,37.10 ⁻¹⁶	7,36.10 ⁻¹⁶	0,07%
6	0,12	0,6	1	1000	26,7	3,9.10 ⁺¹⁶	9,7.10 ⁻⁸	5,31.10 ⁻¹⁶	5,30.10 ⁻¹⁶	0,07%
7	0,42	0,6	1	1000	18,1	9,9.10 ⁺¹⁵	6,6.10 ⁻⁸	3,65.10 ⁻¹⁶	3,64.10 ⁻¹⁶	0,07%
8	0,2	0,6	1	1000	31,1	3,9.10 ⁺¹⁶	9,7.10 ⁻⁸	5,31.10 ⁻¹⁶	5,31.10 ⁻¹⁶	0,07%

BILAN SUR L'ÉTUDE CINÉTIQUE DES MÉCANISMES D'AGGLOMÉRATION

L'ensemble des matériels et la méthode expérimentale utilisés dans le cadre de cette thèse pour l'étude du mécanisme d'agglomération du peroxyde d'uranium sont présentés dans ce chapitre. L'étude expérimentale a lieu dans un réacteur de configuration standard en régime continu. Le suivi des expériences est réalisé en analysant les échantillons prélevés en sortie du réacteur par granulométrie laser, MEB et DRX.

Les caractérisations du solide montrent que les agglomérats de peroxyde d'uranium sont de type « fermé » (la solution est uniquement en contact avec la surface externe des agglomérats et ne peut pas pénétrer à l'intérieur). À partir des données expérimentales, il est possible de calculer les cinétiques de nucléation primaire et de croissance cristalline (Planteur (2013)). Ces résultats sont utilisés pour résoudre le bilan de population par la méthode des moments. Enfin, une méthode numérique, qui permet d'identifier le noyau d'agglomération β pour chaque expérience, est développée. Ainsi, le noyau d'agglomération du peroxyde d'uranium dans le domaine expérimental étudié est obtenu :

$$\beta = (5,85 \pm 0,05) \cdot 10^{-4} G \cdot \dot{\gamma}^{-2,053}$$

- Le noyau d'agglomération est constant par rapport à la taille des particules, mais proportionnel à la croissance cristalline G (ordre 1 vis-à-vis de la sursaturation).
- La vitesse d'agglomération est freinée significativement par une augmentation du taux de cisaillement (d'ordre $-2,053$ vis-à-vis de $\dot{\gamma}$, soit un ordre $-3,08$ vis-à-vis de la vitesse d'agitation N).

Enfin, connaissant les cinétiques de nucléation primaire, de croissance cristalline et d'agglomération, il est possible de résoudre le bilan de population. La méthode de reconstruction des distributions de taille de particules à partir des moments calculés, permet de comparer la distribution de taille des particules obtenue expérimentalement et celle reconstruite. Cette étude montre que la loi identifiée permet de décrire avec une bonne précision la taille moyenne des particules sortant du réacteur.

Références bibliographiques - Chapitre 4

Camp, T., Stein, P., 1943. Velocity gradients and internal work in fluid motion. *Journal of the Boston Society of Civil Engineers*, 30, 219-237.

Collier, A.P., Hounslow, M.J., 1999. Growth and aggregation rates for calcite and calcium oxalate monohydrate. *AIChE J.*, 45, 2298-2305.

David, R., Paulaime, A., Espitalier, F., Rouleau, L., 2003. Modelling of multiple-mechanism agglomeration in a crystallization process. *Powder Technology*, 30, 338-344.

Gaillard, J-P., Bertrand, M., Lalleman, S., Baron, P., Lamare, P-O., Plasari, E., 2012. Modelling neodymium oxalate precipitation with a moment approach and a Chebyshev quadrature spline reconstruction. *Procedia Chemistry* 7, 477-484.

Lalleman, S., Bertrand, M., Plasari, E., 2011. Physical simulation of precipitation of radioactive element oxalates by using the harmless neodymium oxalate for studying the agglomeration phenomena. *Crystal Growth*, 342(1), 42-49.

Lalleman S., 2012. Étude cinétique des phénomènes d'agglomération en vue de la modélisation de la précipitation oxalique dans l'industrie nucléaire. Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France.

Lindenberg, C., Schöl, J., Vicum, L., Mazotti, M., Brozio, J., 2008. L-glutamic acid precipitation: agglomeration effects. *Crystal Growth and Design*, 8, 224-237.

Planteur S., 2013. Étude thermodynamique et cinétique de la nucléation primaire et de la croissance cristalline en vue de la modélisation de la précipitation du peroxyde d'uranium en lit fluidisé. Thèse de Doctorat de l'Université de Lorraine, Nancy, France.

Planteur S., Bertrand, M., Plasari, E., Courtaud, B., Gaillard, J., 2013. Thermodynamic and crystal growth kinetic study of uranium peroxide. *CrystEngComm*, 15, 2305-2313.

Saffman, P., Turner, J., 1956. On the collision of drops in turbulent clouds. *J. Fluid Mech.* 1, 16-30.

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA PRÉCIPITATION DU PEROXYDE D'URANIUM EN RÉACTEUR À LIT FLUIDISÉ

5

SOMMAIRE

5.1	Description du pilote	84
5.1.1	Le réacteur à lit fluidisé	84
5.1.2	Mode opératoire	86
5.1.2.1	Préparation des réactifs	87
5.1.2.2	Ensemencement du réacteur	88
5.1.2.3	Démarrage du réacteur	89
5.1.2.4	Fonctionnement continu	90
5.1.3	Suivi analytique.....	91
5.2	Résultats expérimentaux	94
5.2.1	Caractérisation des cristaux produits	94
5.2.2	Atteinte du régime permanent.....	97
5.2.3	Phase liquide.....	98
5.2.3.1	Profil de concentration d'uranium dans le réacteur	98
5.2.3.2	Surverse du réacteur	99
5.3	Discussion	101
5.3.1	Absence de brisure	101
5.3.2	Influence de la vitesse d'agitation	102
5.3.3	Influence du débit d'alimentation	102
5.3.4	Influence de la concentration en sulfate	103
	Bilan sur l'étude expérimentale de la précipitation du peroxyde d'uranium en réacteur à lit fluidisé	106
	Références bibliographiques - Chapitre 5	107

Ce Chapitre 5 décrit l'étude expérimentale de la précipitation du peroxyde d'uranium dans le réacteur pilote à lit fluidisé. Il s'articule autour de 3 grands axes : le premier décrit le pilote ainsi que le mode opératoire et les analyses réalisées sur les phases solides et liquides. Les résultats expérimentaux sont présentés dans le deuxième axe, puis interprétés dans la dernière partie de ce chapitre. Ce travail permet d'obtenir des données expérimentales pour valider un premier modèle global du réacteur à lit fluidisé, présenté dans le Chapitre 6.

5.1 Description du pilote

Les essais de précipitation du peroxyde d'uranium en réacteur à lit fluidisé, sont réalisés sur le pilote d'AREVA, au Service de Séparation, de Procédés et d'Analyses (SEPA) à Bessines-sur-Gartempe (86). Le réacteur utilisé est un réacteur à lit fluidisé pilote de volume total 11 L et de hauteur 3,3 m. Ce réacteur de précipitation à lit fluidisé, le protocole opératoire ainsi que le suivi des analyses sont décrits dans cette partie.

Comme expliqué dans le Chapitre 1, la réaction de précipitation a lieu à température ambiante par mélange d'une solution de sulfate d'uranyle issue du traitement minier et d'une solution de peroxyde d'hydrogène à 35% selon la réaction suivante (5.1) :



Le peroxyde d'hydrogène est alimenté avec un rapport peroxyde d'hydrogène/uranium de 1,5:1. La réaction de précipitation doit être effectuée à pH environ 3. D'après l'équation (5.1), au cours de la précipitation, le pH diminue en raison de la formation d'acide sulfurique sous forme de sous-produit et le contrôle du pH devient un facteur déterminant du procédé.

5.1.1 Le réacteur à lit fluidisé

Le réacteur utilisé lors de ces campagnes (Figure 5.1) est un réacteur à lit fluidisé pilote de volume total 11 L (6,6 L pour la partie droite et environ 4,4 L pour la partie conique) et de hauteur totale 3,3 m. La solution de sulfate d'uranyle est alimentée en bas du réacteur tandis que le peroxyde d'hydrogène est injecté au niveau de la boucle de recirculation. Afin de maintenir le pH à environ 3 au cours de la précipitation, une solution d'hydroxyde de sodium de concentration 5 M est alimentée dans le réacteur. Cette alimentation est réalisée à deux niveaux différents, une partie est injectée au niveau de la boucle de recirculation et l'autre partie est introduite dans la deuxième moitié de colonne. Enfin, le peroxyde d'uranium précipité est déchargé en bas du réacteur.

Le réacteur est constitué de deux zones :

- une zone de fluidisation de forme cylindrique notée sur la Figure 5.1 (Zone 1) avec un rapport $H/D = 60$, où H et D correspondent à la hauteur et au diamètre de la colonne, respectivement. La colonne est en PVC transparent, ce qui permet de mieux visualiser les phénomènes de mélange. Elle est équipée de 4 points de prélèvement, notés : PE 1, PE 2, PE 3, PE 4, situés respectivement en bas de la colonne au niveau de la décharge, à 1 m, à 1,75 m et à 2,5 m. Par ailleurs, un mélangeur à pales, multi-étagé, permet d'éviter la création de chemins préférentiels de la phase liquide au travers du lit de particules solides. L'uranium est alimenté dans cette zone,

à 75 cm du bas de la colonne (au voisinage du deuxième point de prélèvement). Environ 20% du débit total d'hydroxyde de sodium est alimenté à 2 m du bas de la colonne (au voisinage du troisième point de prélèvement),

- une zone de décantation (Zone 2), constituée d'un décanteur cylindro-conique, avec un rapport H/D = 1,2. La sonde de pH, permettant le suivi du pH au cours du temps, est installée dans cette zone (Figure 5.2). En haut du décanteur, il y a deux sorties similaires (tuyaux type « Tygon ») pour la recirculation et la surverse du réacteur. En effet, le débit d'alimentation n'étant pas suffisant pour créer le régime de fluidisation, il est nécessaire de mettre en place une recirculation, située en bas du réacteur. La solution de peroxyde d'hydrogène ainsi que le 80% restant de la solution d'hydroxyde de sodium, sont injectées avec la recirculation, pour être alimentés par le bas du réacteur. Ainsi, les débits d'entrée dans le réacteur sont ajustés afin de créer un régime fluidisé caractérisé par une vitesse de fluidisation de l'ordre de 2 mm/s.

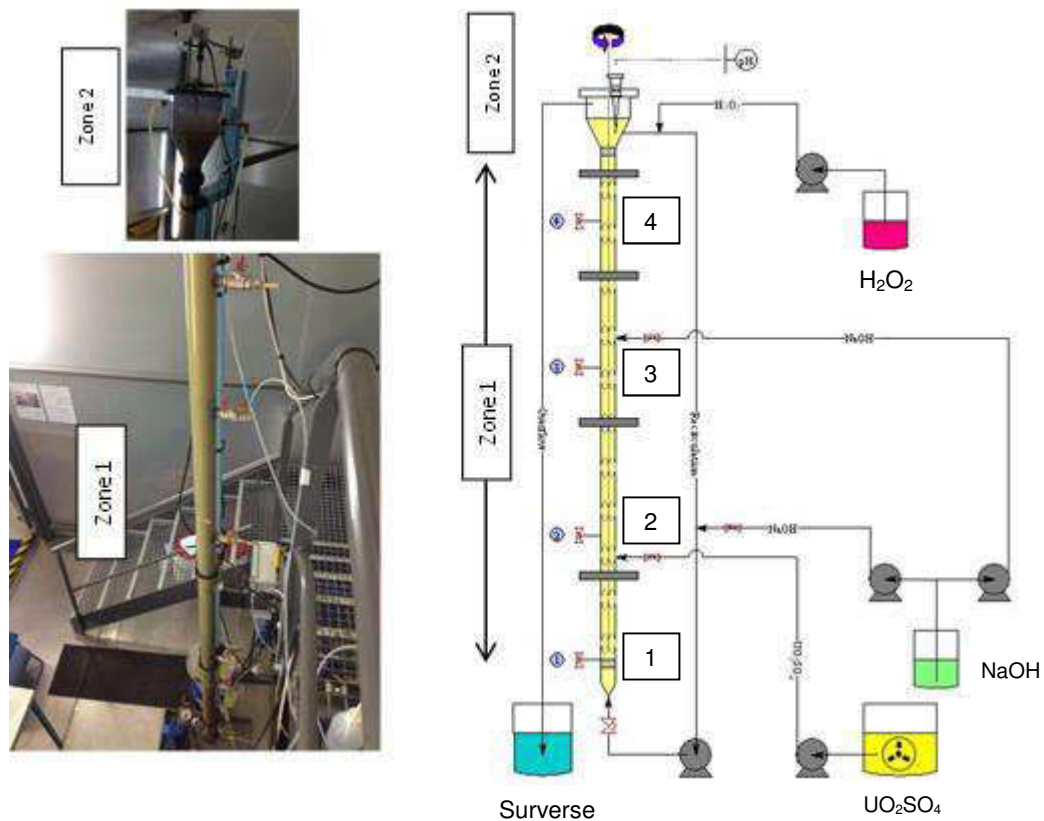


Figure 5.1 – Réacteur de précipitation à lit fluidisé

Lors du 4^{ème} essai, une optimisation du pilotage du pH a été mise en œuvre grâce à l'installation d'une deuxième sonde de pH rétractable (sonde Endress Hauser) en milieu de colonne (Figure 5.3). Le pH est piloté par la sonde située en haut de la colonne car la mesure du pH y est plus fiable, et il peut ainsi être suivi au sein de la partie réactionnelle.



Figure 5.2 – Sonde de pH installée dans la Zone 2 (pour les Expériences 1, 2 et 3)

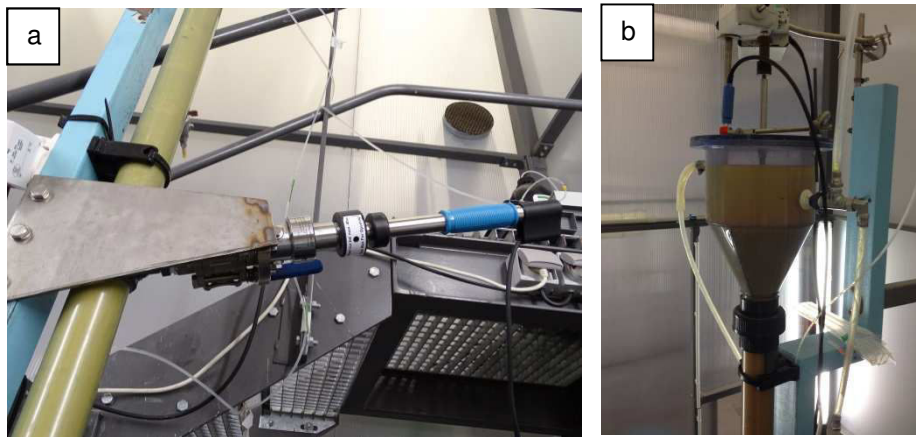


Figure 5.3 – Optimisation du pilotage du pH : (a) sonde rétractable, (b) sonde dans la Zone 2

5.1.2 Mode opératoire

Le déroulement d'une campagne expérimentale comprend la préparation des réactifs, l'ensemencement du réacteur, le démarrage et le fonctionnement continu (suivi des décharges et arrêt du réacteur).

Le Tableau 5.1 rassemble les conditions de fonctionnement du pilote pour chaque expérience. L'expérience 1 constitue la référence. Dans l'expérience 2, la vitesse d'agitation dans la colonne est doublée et dans l'expérience 3, le débit d'alimentation en uranium est multiplié par 2. Enfin, l'expérience 4 correspond à une teneur en sulfate élevée. Cependant, l'essai a été perturbé par une coupure électrique générale du site liée aux conditions météorologiques, 50 heures après le démarrage (2^{ème} semaine de l'essai). L'état d'équilibre thermodynamique n'était pas encore totalement atteint, mais il semblerait que l'on s'en rapprochait. C'est pourquoi, dans le but de confirmer les

résultats obtenus, cet essai sera répété sur une durée plus importante et servira également à observer des phénomènes d'oscillation.

De plus, dans le cas des expériences 3 et 4 et dans le but d'éviter une augmentation des « fuites » d'uranium sous forme de fines particules à la sortie du réacteur, un deuxième décanteur a été mis en place à la sortie de la zone de décantation (Zone 2 sur la Figure 5.1) du réacteur pilote de précipitation.

Tableau 5.1 – Conditions expérimentales des essais en lit fluidisé

Paramètres	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4
Débit d'alimentation en uranium (L/h)	1	1	2	1
[H ₂ O ₂]/[U]	1,5	1,5	1,5	1,5
[SO ₄] ²⁻ (mol·L ⁻¹)	0,3	0,3	0,3	1
Durée (h)	57	70	35	70
Lit Fluidisé				
pH visé	2,8-3,5	2,8-3,5	2,8-3,5	2,8-3,5
T (°C)	15-20	15-20	15-20	15-20
Vitesse d'agitation (rpm)	30	60	30	30

5.1.2.1 Préparation des réactifs

- Sulfate d'uranyle (UO₂SO₄)

Une solution très concentrée d'uranium (30 L de solution d'UO₂SO₄, [U] = 320 g/L) est préparée par dissolution de peroxyde d'uranium dans de l'acide sulfurique 98%. Cette solution est ensuite diluée pour atteindre une concentration d'uranium d'environ 50 g/L. Pour chaque essai, il faut prévoir, en moyenne, entre 100 et 150 L de solution de sulfate d'uranyle. Le pH de la solution est ajusté par ajout d'une solution d'hydroxyde de sodium 5M (environ 4L de solution doivent être rajoutés pour augmenter le pH de 1 à environ 3).

La solution finale obtenue (Figure 5.4) est envoyée au Service d'Analyse du SEPA (SAN) pour dosage des concentrations totales d'uranium et des sulfates en solution, par potentiométrie et gravimétrie, respectivement. La teneur en sulfate est ensuite ajustée, à la valeur fixée pour l'essai, par ajout de sulfate de sodium anhydre (Na₂SO₄).



Figure 5.4 – Solution d'alimentation de sulfate d'uranyle

- Peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)

L'agent précipitant utilisé correspond à une solution de peroxyde d'hydrogène à 35% (Merck). La consommation de peroxyde d'hydrogène varie entre 4 et 5 L par expérience.

- Hydroxyde de sodium (NaOH)

La solution d'hydroxyde de sodium 5M est préparée à partir de pastilles d'hydroxyde de sodium et sa consommation est d'environ 15 L par expérience.

- Les eaux-mères

Les eaux-mères correspondent à une solution de sulfate de sodium de pH 3. Elles sont préparées à partir de sulfate de sodium pur anhydre (Na_2SO_4) et d'acide sulfurique (H_2SO_4), pour atteindre la concentration de sulfates et le pH indiqués sur le tableau 1. Elles ne contiennent pas d'uranium.

5.1.2.2 Ensemencement du réacteur

Avant le démarrage des alimentations, le réacteur est préalablementensemencé. Pour cela, une suspension de peroxyde d'uranium (5 L d'eaux-mères contenant environ 400 g/L de peroxyde d'uranium) est alimentée au niveau du bas de la colonne. Le volume restant du réacteur est alors rempli avec des eaux-mères. La semence provient de la campagne précédente. Dans le cas de la première campagne, il s'agissait d'une poudre de peroxyde d'uranium ($UO_2(O_2) \cdot 4H_2O$) disponible au SEPA. Le Tableau 5.2 résume les diamètres caractéristiques de la semence utilisée pour chacune des expériences et la Figure 5.5 présente les distributions granulométriques associées.

Tableau 5.2 – Diamètres caractéristiques des charges initiales pour chacune des expériences

Diamètre caractéristique (μm)	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4 (Bis)
d_{10}	24,2	22,3	25,5	17,5
d_{50}	40,2	39,6	42,3	48,5
d_{90}	59,7	60,5	64,1	102,8

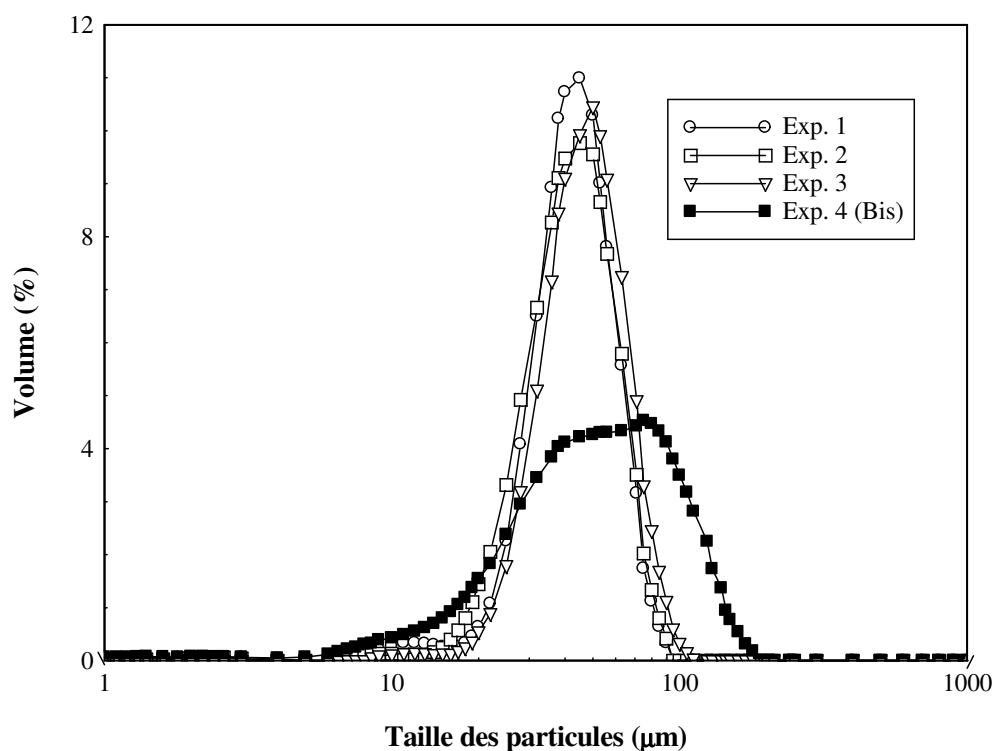


Figure 5.5 –Distribution granulométrique de la semence utilisée pour chacune des expériences 1 à 4

5.1.2.3 Démarrage du réacteur

Avant de démarrer le lit fluidisé, une précipitation en réacteur fermé à l'échelle du laboratoire dans un bécher de 200 mL (Figure 5.6) est réalisée dans le but de vérifier les débits et de mieux paramétrer les consignes des pompes au moment du démarrage du pilote, essentiellement pour l'hydroxyde de sodium.



Figure 5.6 – Test de précipitation d' $\text{UO}_2(\text{O}_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ à l'échelle de laboratoire

Afin d'assurer un excès de peroxyde d'hydrogène dans le réacteur, un volume d'environ 60 mL est ajouté dans le réacteur juste avant le démarrage, de manière à obtenir une concentration de 2 g/L dans la colonne. Les pompes d'alimentation du sulfate d'uranyle et du peroxyde d'hydrogène sont amorcées et démarrées après l'ensemencement du réacteur. L'hydroxyde de sodium est également alimenté dès le début de la réaction pour éviter une chute brutale de pH. La Figure 5.7 présente les pompes péristaltiques d'alimentation dont les courbes d'étalonnage sont données en Annexe 4.

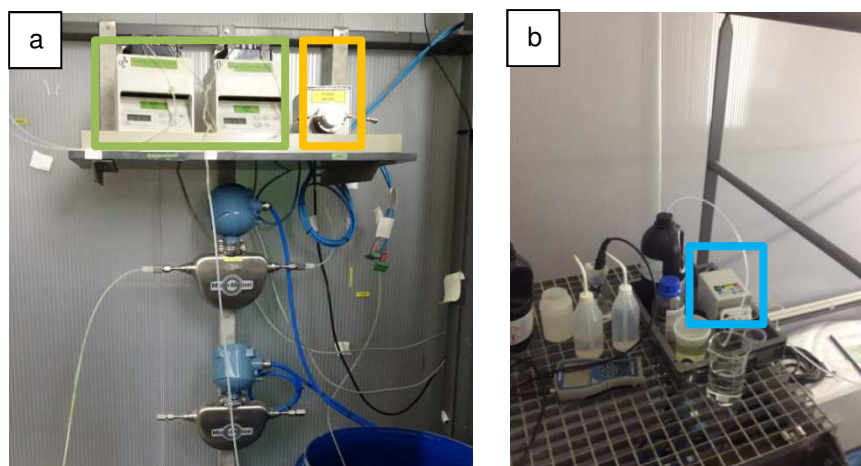


Figure 5.7 – Pompes d'alimentation des réactifs : (a) sulfate d'uranyle et hydroxyde de sodium, (b) peroxyde d'hydrogène

5.1.2.4 Fonctionnement continu

Le lit fluidisé est maintenu en fonctionnement jusqu'à atteinte du régime permanent, soit environ 15 jours de régime transitoire. Les alimentations sont coupées tous les jours en fin de journée. Le débit de recirculation, permettant la fluidisation de la phase solide, reste constant durant toute la durée de l'essai. Le pilote est redémarré le matin par mise en route quasi-simultanée des pompes d'alimentation des réactifs.

Le peroxyde d'uranium sous forme de suspension solide est déchargé régulièrement en bas de réacteur (PE 1, Figure 5.8). La première décharge a lieu lorsque la quantité de peroxyde d'uranium contenue dans le réacteur atteint la capacité maximale du réacteur M_{max} , soit environ 5 kg. Les périodes de décharge sont alors déterminées à l'aide du bilan de matière dans la colonne, de manière à assurer une quantité de peroxyde d'uranium tétrahydraté ($UO_2(O_2) \cdot 4H_2O$) dans le réacteur d'environ 4 kg. Le détail des calculs est donné en Annexe 5.

Lors de l'arrêt de l'essai, les pompes des alimentations sont stoppées et la sonde de pH nettoyée avec une solution d'acide nitrique 6% afin de dissoudre les éventuels dépôts solides. La colonne est vidée en bas du réacteur (PE 1), la suspension est filtrée, puis lavée à l'eau pour être stockée. Le solide récupéré lors d'un essai sert de semence pour les essais suivants. La colonne est rincée avec une solution d'acide sulfurique 1M et les circuits des alimentations avec de l'eau.

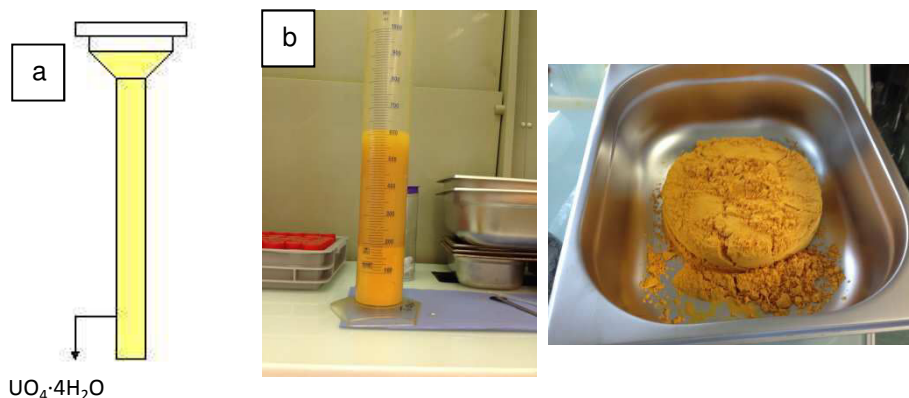


Figure 5.8 – Décharge du peroxyde d'uranium : (a) schéma simplifié, (b) solide précipité avant et après filtration

5.1.3 Suivi analytique

Des prélèvements d'échantillons sont réalisés tout au long de l'essai pour un suivi de l'évolution des phases solide et liquide. Ces prélèvements ont lieu environ toutes les deux heures sur toute la hauteur du lit fluidisé aux 4 points identifiés sur la Figure 5.1 (PE1, PE2, PE3, PE4) ainsi qu'à la surverse.

La phase solide est analysée toutes les 2 heures par granulométrie laser (CILAS Particle Size Analyzer, Modèle 1190, Figure 5.9). Le principe de cette méthode analytique est détaillé dans le Chapitre 4. Les échantillons solides sont dispersés dans de l'eau (selon la méthode SEPA), de façon à obtenir un taux d'obscurité compris entre 5 et 30%. Cela permet de suivre, d'une part, l'évolution de la réaction jusqu'à l'établissement de l'état stationnaire et, d'autre part, la distribution de la phase solide au sein du lit.



Figure 5.9 – Granulomètre CILAS 1190 utilisé dans l'étude expérimentale en lit fluidisé

Concernant la phase liquide, des volumes d'échantillon de 9 mL sont prélevés aux mêmes points de prélèvement que pour la phase solide (voir Figure 5.1), une fois par jour après 7 heures de fonctionnement (Figure 5.10). De plus, la surverse du réacteur est analysée afin de suivre les « fuites » en uranium au cours du temps, c'est-à-dire les fines particules de peroxyde d'uranium qui ne sont pas retenues au décanteur. Les échantillons sont filtrés à l'aide d'une seringue équipée d'un filtre de 0,2 μm , puis acidifiés par 1 mL d'acide nitrique (69%) afin de stopper la réaction de précipitation (quench). Ils sont analysés ultérieurement (2 à 3 semaines après) par spectroscopie d'émission optique (ICP-AES HORIBA Jobin Yvon, Modèle Ultima 2) pour la détermination du profil d'uranium dans le réacteur. De plus, un échantillon de la surverse est analysé tout au long de l'essai (avec et sans filtration), afin d'estimer la quantité de fines particules de peroxyde d'uranium en sortie du réacteur, à l'aide de mesures par un spectromètre de fluorescence X (FX) portable (Figure 5.11) toutes les 2 h au niveau de la surverse du réacteur. Bien que cet outil s'avère moins précis que l'ICP, il conduit à des ordres de grandeur satisfaisants et le suivi continu des fuites d'uranium est une aide notable pour le pilotage du réacteur. Le pH est également suivi en continu au niveau de la surverse du réacteur. Les méthodes d'analyse de la phase liquide sont détaillées dans l'Annexe 6.



Figure 5.10 – Préparation des échantillons pour envoi au Service d'Analyses (SAN)



Figure 5.11 – Spectromètre de fluorescence X

Après les essais, certains échantillons sont analysés par diffraction des rayons X (DRX, X'PERT PRO PANalytical) pour vérifier la formation de studtite ($\text{UO}_2(\text{O}_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Onze échantillons issus du 4^{ème} essai ont été envoyés du SEPA au CEA Marcoule pour des analyses de forme et de surface des cristaux par microscopie électronique à balayage (MEB, CARL ZEISS MERLIN avec 2 kV, en l'absence de revêtement métallique), leurs principes de fonctionnement sont détaillés dans le Chapitre 4. Ces analyses sont réalisées en collaboration avec le Laboratoire de Métallographie et d'Analyse Chimique (LMAC).

5.2 Résultats expérimentaux

Une étude expérimentale permettant de vérifier le bon fonctionnement du réacteur d'un point de vue hydrodynamique a été réalisée lors de la première campagne d'essais (cf. Annexe 7). Chaque campagne d'essai a duré environ 4 semaines et a conduit à la production de plus de 5 kg de poudre de peroxyde d'uranium ($\text{UO}_2(\text{O}_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Une fois le régime permanent établi, les essais sont poursuivis quelques heures afin de suivre l'évolution de la taille des particules et le profil d'uranium en régime établi.

5.2.1 Caractérisation des cristaux produits

Les cristaux de peroxyde d'uranium obtenus en réacteur à lit fluidisé sont des agglomérats fermés de morphologie sensiblement sphérique (Figure 5.12). Ils sont caractérisés par une distribution de taille relativement étroite et une faible présence de fines particules (Figure 5.13). Par ailleurs, l'analyse DRX (Figure 5.14) confirme qu'il s'agit de studtite pure ($\text{UO}_2(\text{O}_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

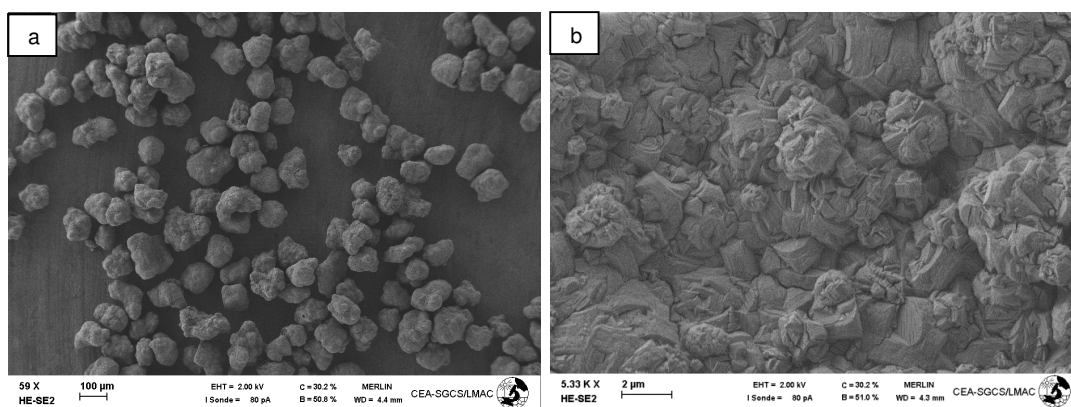


Figure 5.12 – Images MEB du peroxyde d'uranium obtenu en réacteur à lit fluidisé, (a) 59x, (b) 5330X

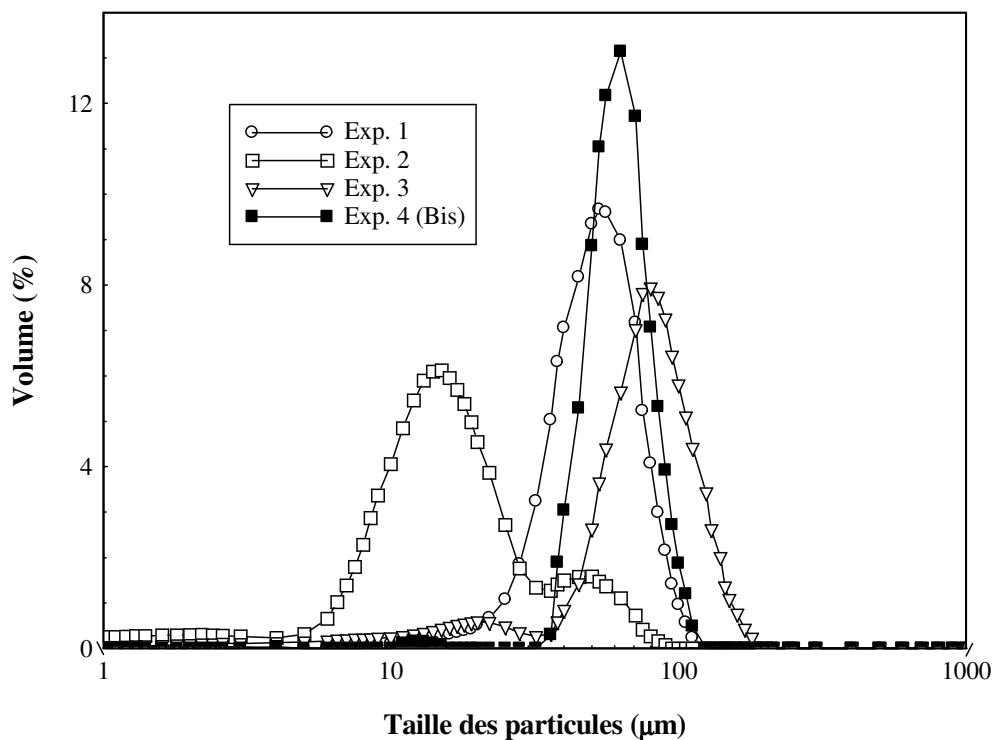


Figure 5.13 – Distribution finale de taille des particules pour chaque expérience

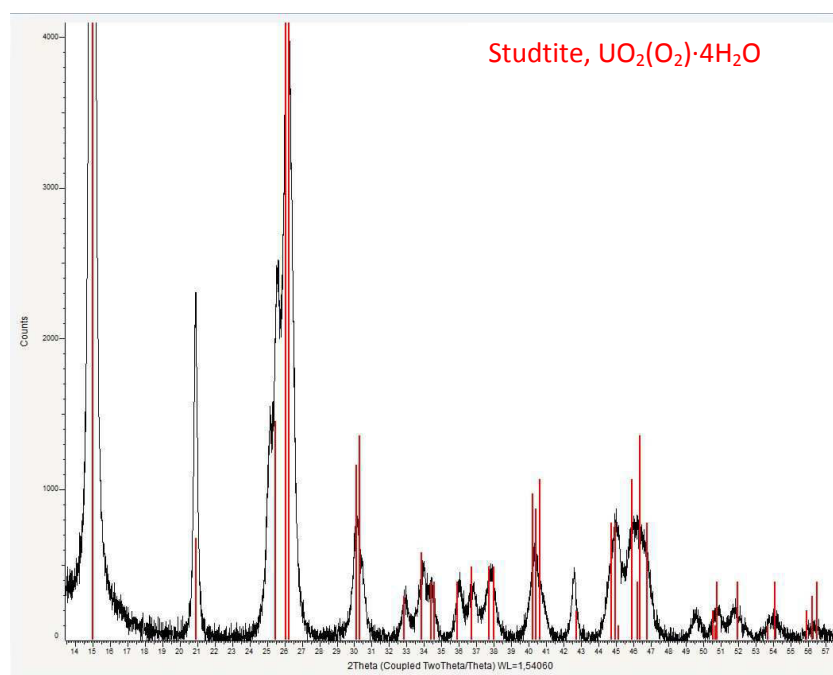


Figure 5.14 – Diffractogramme DRX des cristaux de peroxyde d'uranium obtenus en lit fluidisé

La Figure 5.15 montre que la distribution de taille des particules de l'expérience 1, pour chacun des points de prélèvement, est homogène dans la colonne et quasi indépendante de la hauteur de prélèvement. Ce résultat est en accord avec d'autres travaux réalisés sur la précipitation en lit fluidisé

(Fernandez-Moguel *et al.* 2009, 2010 ; Sellami *et al.* 2005 ; Taty Costodes *et al.* 2006). En revanche, une ségrégation des particules a été observée pour l'essai 3, qui a conduit à la formation de cristaux plus gros (Figure 5.16).

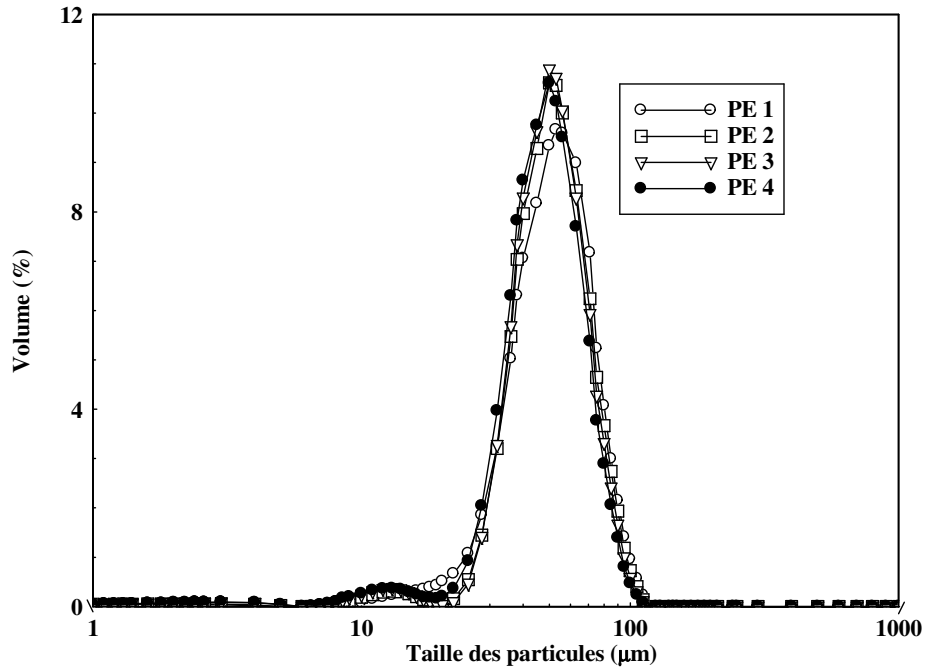


Figure 5.15 – Distribution de taille des particules à t = 57h pour l'expérience 1

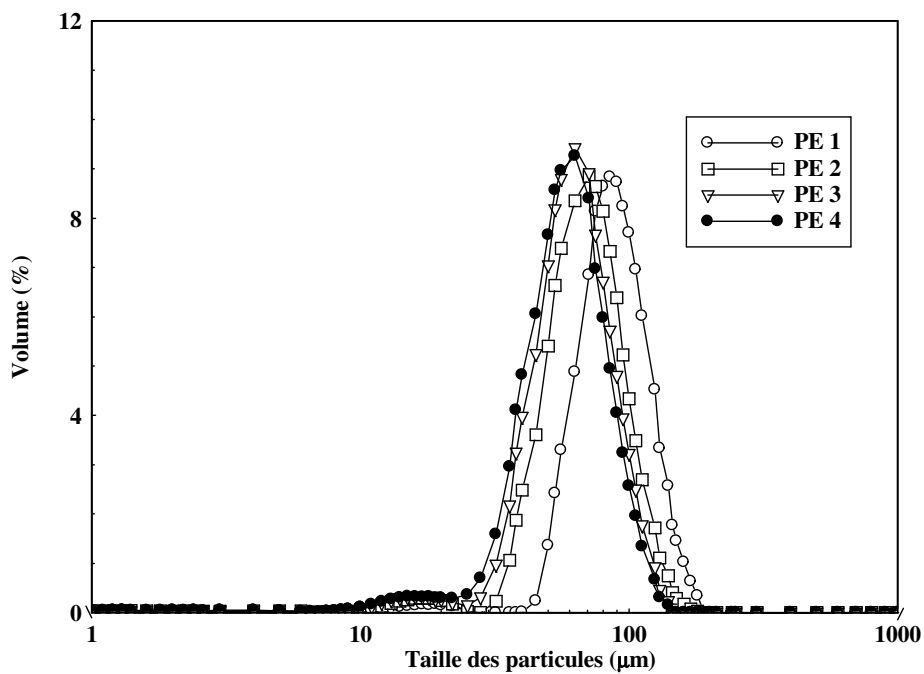


Figure 5.16 – Distribution de taille des particules à t = 37h pour l'expérience 3

5.2.2 Atteinte du régime permanent

La phase liquide atteint le régime permanent plus rapidement que la phase solide. C'est pourquoi, le critère d'arrêt des essais est basé sur l'évolution de la granulométrie des particules.

La Figure 5.17 montre la variation du diamètre moyen des particules au cours de la précipitation. Nous constatons que, pour chaque essai, la granulométrie passe par un maximum avant de redescendre à sa valeur d'équilibre. Ceci est peut être lié au renouvellement de la charge solide initiale qui provient d'un ensemencement. Il est possible aussi que cela corresponde à un phénomène d'oscillation, que l'on peut observer lors de cristallisations en régime continu. Ce phénomène est détaillé au paragraphe 5.3, dans le cas de l'expérience 4 (Bis).

Il est très intéressant de remarquer que lorsque la vitesse d'agitation augmente deux fois (Expérience 2), le diamètre moyen des particules diminue significativement.

Dans le cas particulier de l'expérience 4, la taille moyenne est plus élevée. Ce résultat peut s'expliquer par l'influence des ions sulfate sur la cinétique de croissance cristalline. La constante cinétique de croissance cristalline augmente de manière significative en fonction de la concentration en sulfate (Planteur (2013)). Par ailleurs, selon la loi d'agglomération identifiée dans le Chapitre 4, le noyau d'agglomération du peroxyde d'uranium varie de façon proportionnelle en fonction de la vitesse de croissance cristalline. Une augmentation de la concentration des ions sulfate a donc pour conséquence une augmentation du noyau d'agglomération. L'application du modèle au procédé de précipitation du peroxyde d'uranium, discutée dans le Chapitre 6, met également en avant ce résultat.

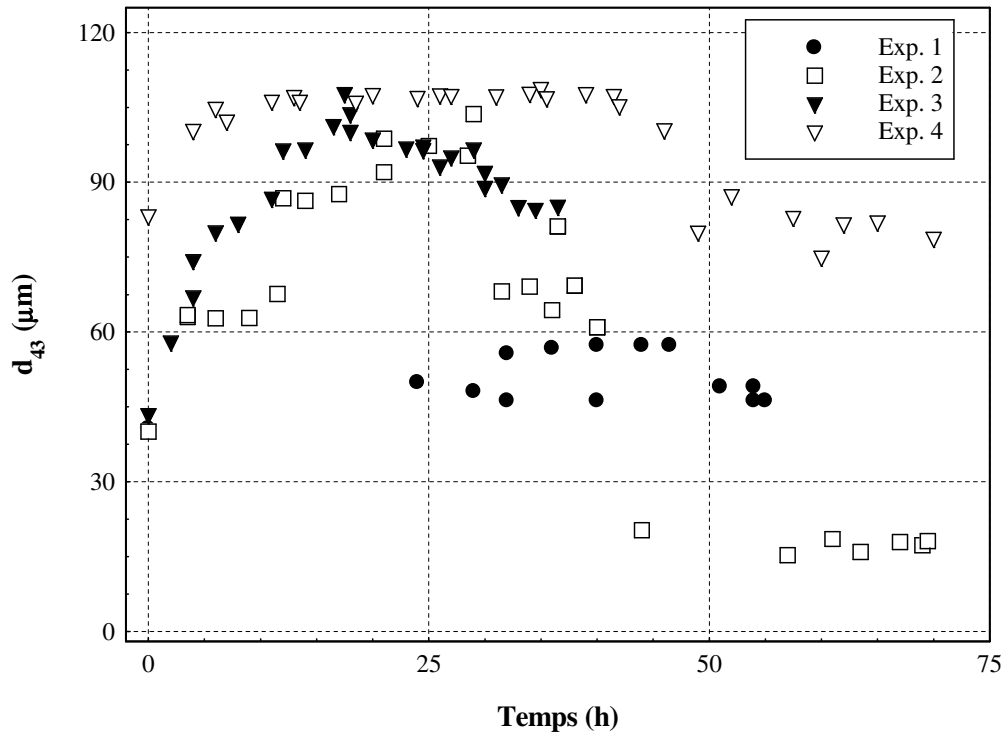


Figure 5.17 – Variation du diamètre moyen des particules au niveau du soutirage pour les quatre expériences en bas du réacteur

5.2.3 Phase liquide

Au niveau de la phase liquide, nous nous sommes intéressés au profil de concentration de l'uranium dans le réacteur ainsi qu'à la concentration de l'uranium dans la surverse.

5.2.3.1 Profil de concentration d'uranium dans le réacteur

La Figure 5.18 montre le profil de concentration d'uranium dans le réacteur en régime continu. L'uranium est alimenté dans la colonne au voisinage du deuxième point de prélèvement. La valeur maximale de concentration d'uranium est trouvée au voisinage du point 2, à l'exception de l'expérience 3 pour laquelle la valeur est quasi aussi importante en bas de colonne. Ce résultat peut s'expliquer par une valeur de densité plus élevée en bas du réacteur (débit d'alimentation en uranium doublé) et par des phénomènes de rétro-mélange. Il est à noter que l'uranium présent dans le débit d'alimentation se mélange et réagit très rapidement au sein du lit fluidisé, moins de 900 mg/L d'uranium dans le réacteur, malgré une concentration dans l'alimentation de 50 g/L. Ce résultat est dû, en partie, au débit de recirculation qui assure l'homogénéisation de la phase liquide. En ce qui concerne l'expérience 2, l'homogénéisation est très rapide et la variation de la concentration d'uranium dans le réacteur n'est pas significative. La teneur en uranium est très faible et correspond à 1/1000 de l'uranium contenu dans l'alimentation (de l'ordre de 50 mg/L). Dans le cas particulier de l'expérience 4 (dans laquelle la concentration des ions sulfate est 3 fois plus élevée par rapport aux

expériences 1, 2 et 3), l'impact de la teneur des ions sulfate sur la concentration d'uranium a été mis en évidence. Ce résultat peut être expliqué d'un point de vue thermodynamique : en effet, une augmentation de la concentration des ions sulfate augmente la solubilité (cf. Chapitre 3).

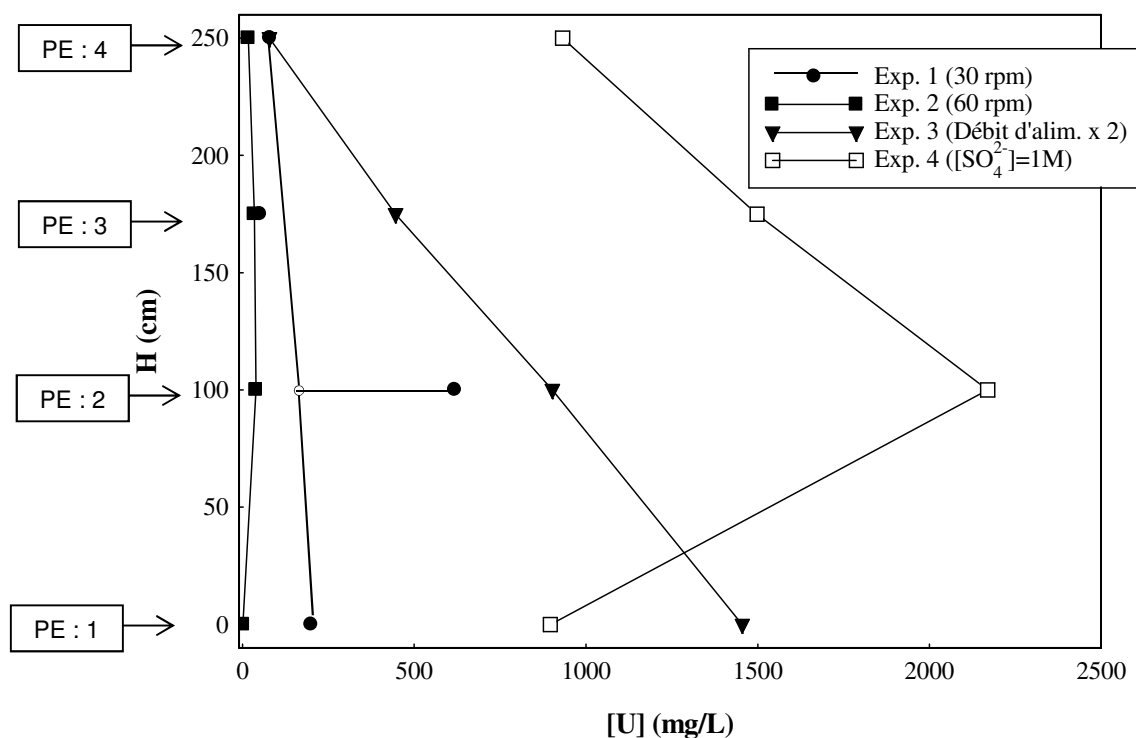


Figure 5.18 – Profil de concentration d'uranium pour les quatre expériences

5.2.3.2 Surverse du réacteur

La Figure 5.19 montre la concentration d'uranium au niveau de la surverse avant (□) et après filtration (■) à 0,2 µm. Les fuites sous forme de peroxyde d'uranium solide sont très faibles et varient, en terme de concentration en solution, entre 15 et 230 mg/L. L'efficacité du décanteur dans les cas des expériences 1, 2 et 3 est très satisfaisante puisque très peu de fines particules sont présentes dans la surverse.

Concernant le quatrième essai, il a porté sur l'influence de la teneur en sulfate qui apparaît comme un paramètre particulièrement pénalisant pour le procédé, puisque, d'après des expériences d'AREVA, les fuites en uranium augmentent très significativement au-delà d'une concentration de 0,5 mol·L⁻¹ en sulfate de sodium. Ainsi, dans le cas du quatrième essai le fort impact de la concentration des ions sulfate sur les « fuites » d'uranium est mis en évidence : une concentration d'uranium d'environ 1 g/L dans la surverse du réacteur. Ce résultat peut s'expliquer d'un point de vue des mécanismes cinétiques de la précipitation. Une augmentation de la concentration des ions sulfate, augmente sensiblement la solubilité du peroxyde d'uranium. Compte-tenu des lois cinétiques de croissance cristalline (d'ordre 1 vis-à-vis de la sursaturation) et d'agglomération (proportionnelle à la vitesse de

croissance cristalline), une augmentation de la sursaturation augmente également les vitesses de croissance cristalline et d'agglomération, ce qui a pour conséquence une diminution de la surface réactionnelle, qui devient insuffisante pour atteindre des valeurs faibles d'uranium en sortie du réacteur. C'est pourquoi les ions sulfate ont un double effet en augmentant les cinétiques de croissance cristalline et d'agglomération d'une part et en freinant la cinétique de production de la matière d'autre part.

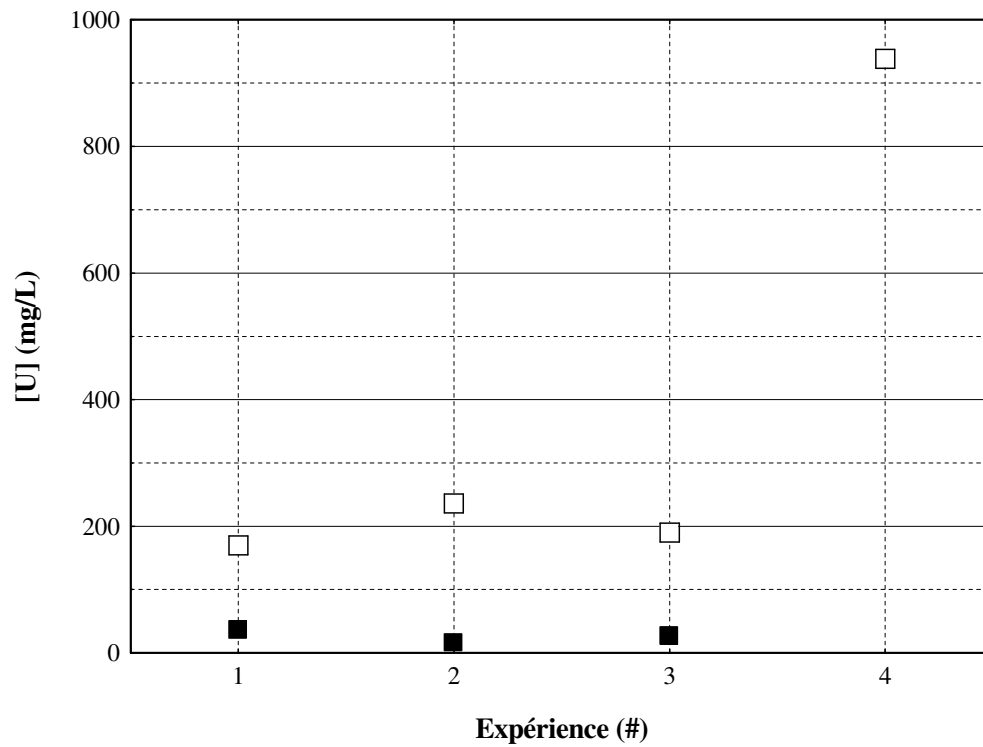


Figure 5.19 – Concentration d'uranium à la surverse du réacteur pour les quatre expériences, sans (□) et avec (■) filtration

5.3 Discussion

Les résultats de ces campagnes d'essais sont destinés au développement de la modélisation de la précipitation en réacteur à lit fluidisé. A partir de ces premières campagnes d'essais, plusieurs conclusions sur le procédé de précipitation peuvent être mises en évidence.

5.3.1 Absence de brisure

En raison de la présence importante de particules solides et de l'agitateur, les phénomènes de brisure peuvent jouer un rôle sur la qualité finale du précipité formé dans le lit fluidisé. La brisure est un phénomène purement mécanique qui est indépendant de l'état de la sursaturation. Ainsi, afin de vérifier si la brisure doit ou non être prise en compte dans la modélisation, nous avons suivi l'évolution de la distribution granulométrique en l'absence d'alimentation.

Sur la base du mode opératoire détaillé au paragraphe 5.1.2, deux prélèvements sont réalisés : l'un après la coupure des alimentations et l'autre avant leur redémarrage. La Figure 5.20 compare la distribution de taille des particules à la fin de l'expérience 3 et après 10 heures de fonctionnement sans les alimentations, mais avec maintien de la recirculation et de l'agitation mécanique. Il n'y a pas de différence significative entre les deux distributions de taille des particules, ce qui indique l'absence de phénomènes d'attrition et de brisure au sein du réacteur.

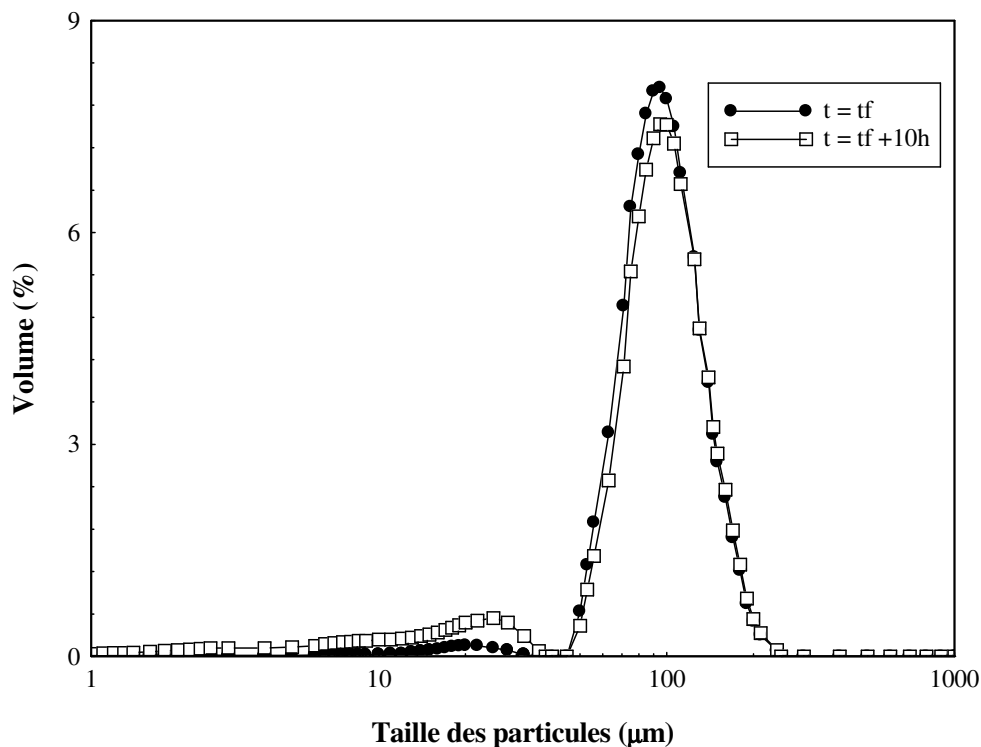


Figure 5.20 – Distribution de taille des particules pour l'expérience 3 à $t = t_f$ et $t = t_f + 10h$ en bas du réacteur

5.3.2 Influence de la vitesse d'agitation

L'expérience 2 conduit à des particules nettement plus petites que dans le cas des autres essais (environ trois fois plus petites que dans l'essai de référence). De ce fait, la qualité du produit obtenu n'est pas satisfaisante en terme de filtrabilité, une bonne filtrabilité étant définie pour des diamètres caractéristiques d_{10} supérieurs à 15-20 μm .

Dans une étude menée en parallèle dans un réacteur parfaitement agité (MSMPR pour Mixed Suspension, Mixed Product Removal) sur la cinétique d'agglomération (*cf.* Chapitre 4), il a été trouvé que le noyau d'agglomération du peroxyde d'uranium varie de façon inversement proportionnelle avec le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ ($\beta \sim \dot{\gamma}^{-n}$ avec $n = 2,05$). Par ailleurs, Sanchez Pérez *et al.* (2006) ont démontré que la variation du taux de cisaillement dans un réacteur mélangé est proportionnelle à la vitesse d'agitation N dans le cas du régime laminaire et cette variation est proportionnelle à $N^{1,5}$ en régime turbulent. Ainsi, le noyau d'agglomération diminue considérablement lorsque la vitesse d'agitation est doublée, ce qui contribue à l'apparition de plus fines particules lors de l'expérience 2 (voir Figure 5.17).

Ainsi les conditions de fonctionnement de l'expérience 2 conduisent à un produit de moins bonne qualité avec une quantité plus importante de fines particules au niveau de la surverse du réacteur. Cette conclusion est importante pour le dimensionnement des nouveaux réacteurs et le bon fonctionnement des précipiteurs existants.

5.3.3 Influence du débit d'alimentation

Dans la troisième expérience, les débits d'alimentation ont été doublés. Cette expérience permet de vérifier qu'il est possible d'augmenter la capacité du réacteur, sans aucun impact particulier sur le procédé de précipitation. De plus, une amélioration significative de la qualité du produit final est observée, puisque, par rapport à l'essai de référence, le diamètre moyen des particules et le diamètre caractéristique d_{10} augmentent de 50 à 80 μm (soit 37 %) et de 28 à 56 μm (soit 50 %). Ce résultat peut s'expliquer par l'augmentation de la sursaturation dans le réacteur et ainsi les cinétiques de croissance et d'agglomération (*cf.* équations 2.5 et 4.14) sont favorisées. Une accélération de la vitesse d'agglomération, dû à une augmentation de la concentration de solide dans le réacteur, peut également expliquer ce résultat.

La Figure 5.21 montre l'évolution du diamètre moyen des particules dans le réacteur au cours du temps : nous pouvons constater que le diamètre moyen d_{43} est plus élevé en bas de la colonne.

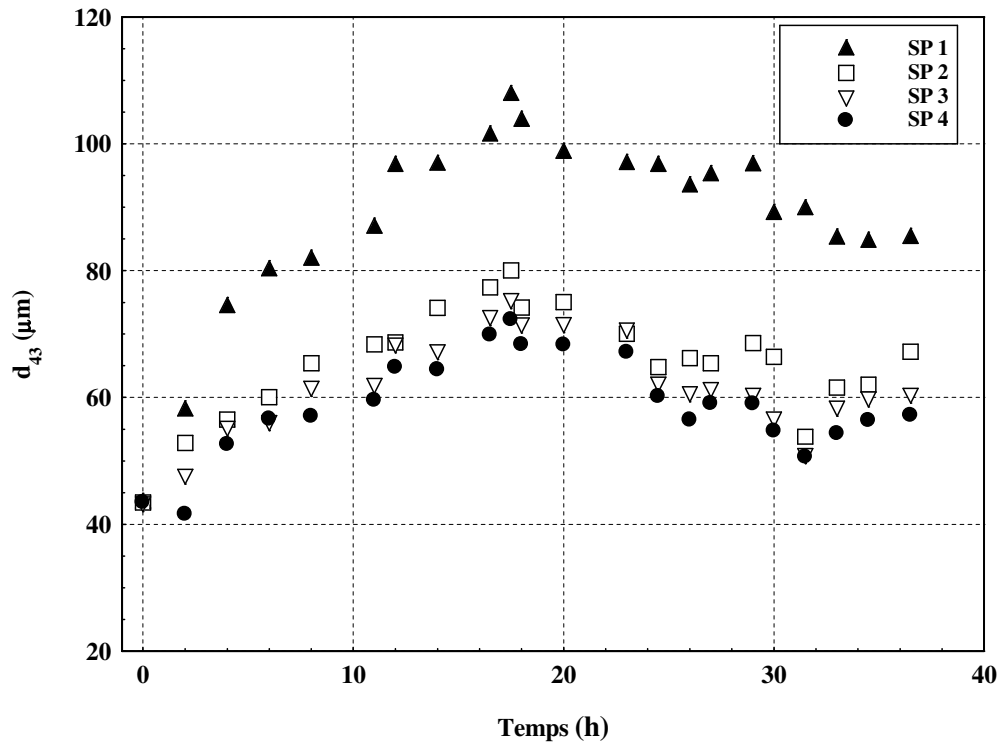


Figure 5.21 – Variation du diamètre moyen des particules dans le réacteur au cours du temps pour l'expérience 3

5.3.4 Influence de la concentration en sulfate

En ce qui concerne la phase liquide, le fort impact des ions sulfate sur la concentration d'uranium a été mis en évidence. Ce résultat peut être expliqué par un ralentissement de la cinétique de consommation de matière lié à une augmentation des vitesses cinétiques de croissance cristalline et d'agglomération (*cf.* paragraphe 5.2.3).

Ici, nous allons nous intéresser à l'analyse de l'évolution de la phase solide dans le réacteur. La Figure 5.22 montre l'évolution du diamètre moyen des particules dans le réacteur au cours du temps pour l'expérience 4 (Bis) :

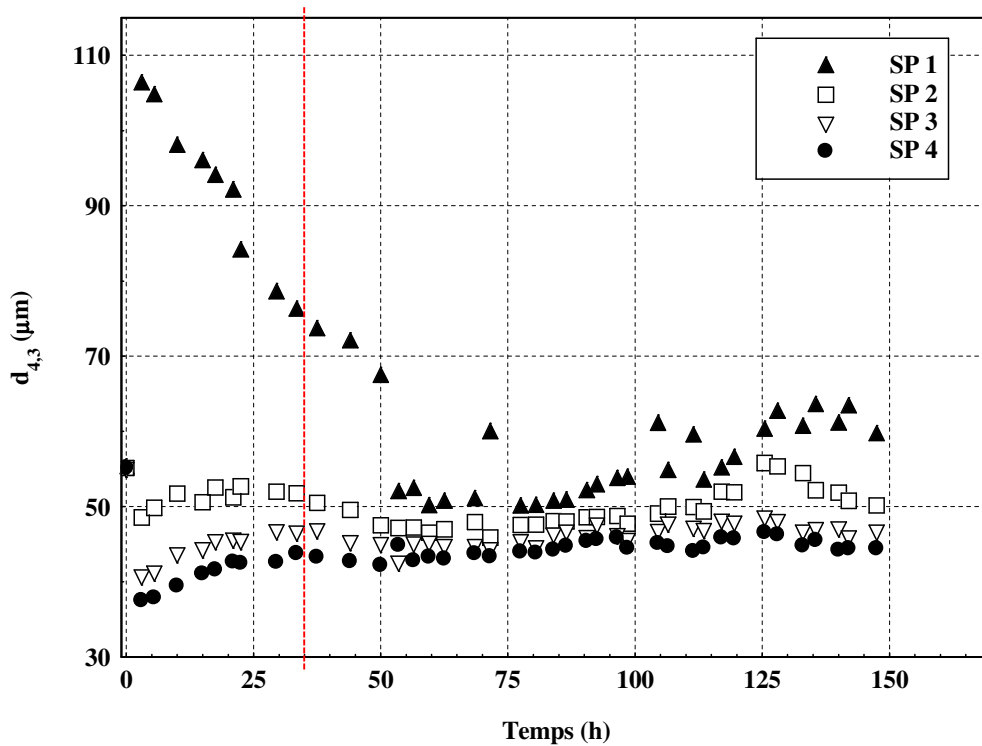


Figure 5.22 – Variation du diamètre moyen des particules dans le réacteur au cours du temps pour l'expérience 4 (Bis)

La Figure 5.22 met en évidence l'atteinte d'un régime permanent aux alentours de 50 h de fonctionnement. Une forte diminution du diamètre moyen des particules est constatée dans le domaine compris entre $35 < t < 50$ h. Cette variation est liée à l'ensemencement du réacteur. En effet, le premier soutirage de peroxyde d'uranium tétrahydraté a lieu à $t = 35$ h (ligne rouge) et la semence initiale du réacteur est complètement déchargée à $t = 50$ h.

La Figure 5.23 montre la variation du diamètre moyen des particules en bas du réacteur dans le cas de l'expérience 4 :

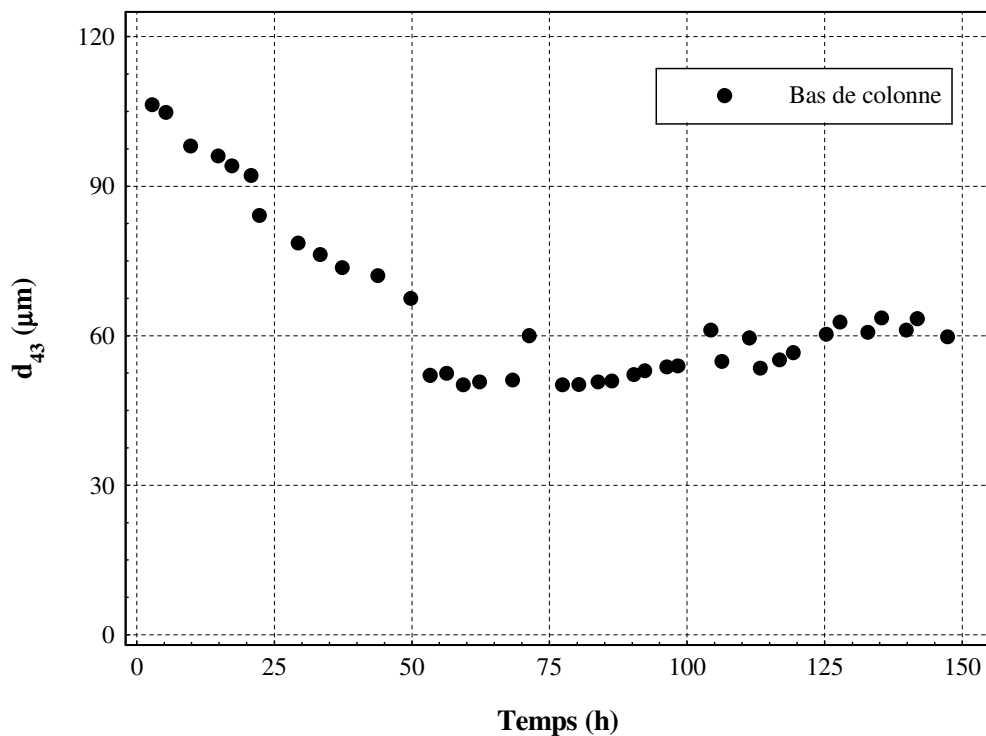


Figure 5.23 – Variation du diamètre moyen des particules au niveau du soutirage pour l'expérience 4 (Bis)

À partir de 100 h de fonctionnement, nous pouvons observer le phénomène d'oscillations dans le cas de l'expérience 4 (Bis). Le diamètre moyen des particules du peroxyde d'uranium varie entre 53 et 64 μm .

BILAN SUR L'ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA PRÉCIPITATION DU PEROXYDE D'URANIUM EN RÉACTEUR À LIT FLUIDISÉ

Cette campagne d'essais montre que le précipitateur à lit fluidisé est un procédé très robuste permettant l'obtention d'un produit ayant d'excellentes propriétés physiques vis-à-vis des manipulations ultérieures et du transport (granulométrie étroite, d_{10} élevé, agglomérats fermés et sensiblement sphériques, particules denses). Le taux de récupération de l'uranium atteint 99,9%. Les principaux résultats des essais, notamment les valeurs des diamètres caractéristiques, des fuites en uranium et de la production sont rassemblés dans le Tableau 5.3.

Tableau 5.3 – Synthèse des expériences en lit fluidisé

Exp. (#)	d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)	$[\text{U}]_{\text{sortie du réacteur}}$ (ppm)	Durée (h)	Volume de solution d' UO_2SO_4 consommé (L)	Production kg d' $\text{UO}_2(\text{O}_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ / h
1	27,9	47,9	71,7	170	57	63	0,09
2	5,7	14,2	39,3	236	70	77	0,09
3	55,8	82,7	121,8	190	37	82	0,17
4 (Bis)	41,7	58,6	80,6	938	147	162	0,09

Une forte influence de la vitesse d'agitation sur la distribution de taille des particules a été mise en évidence. Ainsi, lorsque la vitesse d'agitation est doublée (expérience 2), la proportion de fines particules devient significative, dégradant la qualité du produit formé.

Compte-tenu des essais réalisés, le taux de cisaillement optimal correspond donc à $\dot{\gamma} = 1,5 \text{ s}^{-1}$, soit une vitesse d'agitation de $N = 30 \text{ rpm}$.

Il est possible d'augmenter la capacité de production du réacteur (2 fois), en respectant la teneur limite d'uranium dans la surverse (expérience 3).

Une augmentation de la concentration des ions sulfate semble avoir un impact très important sur la performance du réacteur, particulièrement vis-à-vis de la concentration d'uranium résiduelle en sortie du réacteur (Expérience 4).

Les résultats de ces essais constituent donc une base au développement de la modélisation de l'opération de précipitation du peroxyde d'uranium en réacteur à lit fluidisé qui sera abordée dans le Chapitre 6.

Références bibliographiques - Chapitre 5

Courtaud , B., Thiry, J., Auger, F., 2010. Procédé de préparation de concentrés d'uranium par précipitation en lit fluidisé, et préparation d'UO₃ et d'U₃O₈ par séchage/calcination des dits concentrés. WO 2010/051855

Fernandez-Moguel, L., 2009. Modélisation par CFD de la précipitation du carbonate de baryum en réacteur à lit fluidisé, Ph.D of National Polytechnique Institute of Lorraine, Nancy, France.

Planteur S., 2013. Étude thermodynamique et cinétique de la nucléation primaire et de la croissance cristalline en vue de la modélisation de la précipitation du peroxyde d'uranium en lit fluidisé, Thèse de Doctorat de l'Université de Lorraine, Nancy, France.

Sánchez Pérez J.A., Rodriguez Porcel E.M., Casas López J.L., Fernández Sevilla J.M., Chisti Y., 2006. Shear rate in stirred tank and bubble column bioreactors, Chem. Eng. J.,124, 1–5.

Sellami, J., Ataallah, I., Muhr, H., Plasari, E., 2005. Experimental Study on Mixing and Precipitation in a Fluidized Bed Reactor. Powder Technology, 157, 163-167.

Taty Costodes, V.C., Lewis, A., 2006. Reactive crystallization of nickel hydroxy-carbonate in fluidized-bed reactor: Fines production and column design. Chemical Engineering Science, 61,1377-1385.

MODÉLISATION DU RÉACTEUR DE PRÉCIPITATION À LIT FLUIDISÉ

6

SOMMAIRE

6.1 Modélisation de l'hydrodynamique du réacteur à lit fluidisé	109
6.1.1 Comportement du réacteur piston à recirculation.....	109
6.1.2 Critère de Péclet.....	112
6.1.3 La colonne de précipitation de cette étude.....	113
6.2 Modélisation et résolution du bilan de population	116
6.2.1 Modèle du réacteur parfaitement mélangé avec séparation de la phase solide	116
6.2.2 Le modèle proposé, représente-t-il le comportement du réacteur à lit fluidisé ?	118
6.3 Application à la précipitation du peroxyde d'uranium en lit fluidisé	121
Expérience 1	123
Expérience 2	124
Expérience 4	125
6.4 Discussion.....	128
6.4.1 Limite hydrodynamique du modèle	128
6.4.2 Influence de la taille des particules sur le noyau d'agglomération	129
6.5 Premiers éléments de modélisation globale du procédé	132
Bilan sur la modélisation du réacteur de précipitation à lit fluidisé	134
Références bibliographiques – Chapitre 6	135

La précipitation en réacteur à lit fluidisé est un procédé complexe au cours duquel les mécanismes de nucléation, de croissance cristalline et d'agglomération ont lieu simultanément et sont couplés à l'hydrodynamique du réacteur. La prise en compte de ces différents phénomènes rend sa modélisation difficile, c'est pourquoi une approche expérimentale est retenue ici avec l'objectif de proposer un modèle permettant de décrire le fonctionnement du réacteur à lit fluidisé pilote utilisé lors de cette étude. Bien entendu, le modèle proposé devra être validé par l'expérience.

6.1 Modélisation de l'hydrodynamique du réacteur à lit fluidisé

Le modèle global du procédé de précipitation nécessite le couplage de la résolution du bilan de population aux phénomènes de mélange (hydrodynamique du réacteur). L'objectif de cette première partie est de répondre à la question suivante : quel est le comportement de l'écoulement dans la colonne de précipitation à lit fluidisé utilisée lors de cette étude (cf. paragraphe 5.1) ? Pour cela, deux aspects seront étudiés. Dans un premier temps, on s'intéressera à l'étude du comportement du réacteur piston à recirculation, puis dans un second temps, le critère défini selon le nombre adimensionnel de Péclet sera détaillé.

6.1.1 Comportement du réacteur piston à recirculation

Le schéma caractéristique du réacteur piston à recirculation est présenté sur la Figure 6.1. Le taux de recyclage R est le rapport du débit de matière recyclée $F_{A,3}$ sur le débit quittant le système $F_{A,S}$ (Villermaux, 1993) :

$$R = \frac{F_{A,3}}{F_{A,S}} \quad (6.1)$$

Les bilans à l'entrée et à la sortie de la boucle s'écrivent :

$$F_{A,1} = F_{A,E} + F_{A,3} \quad (6.2a)$$

$$F_{A,2} = F_{A,S} + F_{A,3} \quad (6.2b)$$

en intégrant l'équation (6.1) dans les équations (6.2a) et (6.2b) :

$$F_{A,1} = \frac{R}{1+R} \cdot F_{A,2} + F_{A,E} \quad (6.3a)$$

$$F_{A,2} = F_{A,S} \cdot (1 + R) \quad (6.3b)$$

D'après l'équation (6.3b), le flux de matière dans le réacteur est $(1 + R)$ fois plus grand qu'à l'extérieur de la boucle. Par ailleurs, les flux à l'entrée et à la sortie du réacteur en termes d'avancement de la réaction X (X_1 définit l'avancement de la réaction à l'entrée du réacteur et X_S à la sortie), s'écrivent selon les équations (6.4a) et (6.4b), respectivement :

$$F_{A,1} = (1 + R) \cdot (F_{A,E} + v_j F_E X_1) \quad (6.4a)$$

$$F_{A,2} = (1 + R) \cdot (F_{A,E} + v_j F_E X_S) \quad (6.4b)$$

avec v_j le coefficient stœchiométrique.

À partir d'un bilan de matière global dans le réacteur et des équations (6.4a) et (6.4b), on en déduit :

$$X_1 = \frac{R}{1+R} \cdot X_S \quad (6.5)$$

Le flux de référence dans le réacteur piston étant $F_{A,E} \cdot (1 + R)$, le bilan de matière s'écrit (r_A fonction de X seulement) :

$$V = (1 + R) \cdot F_{A,E} \int_{X_1}^{X_S} \frac{dX_A}{r_A} \quad (6.6)$$

avec r_A la vitesse de la réaction.

On en déduit l'équation caractéristique du réacteur piston à recyclage considéré dans sa globalité (boucle comprise) :

$$\tau = \frac{V}{Q_0} = (1 + R) \cdot C_0 \int_{\frac{R}{1+R} X_S}^{X_S} \frac{dX_A}{r_A} \quad (6.7)$$

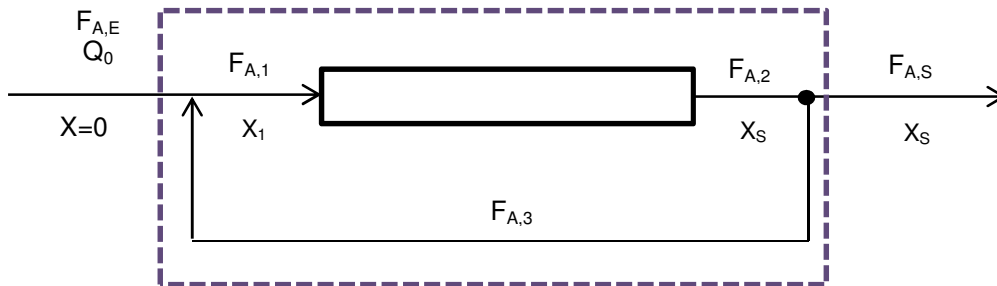


Figure 6.1 – Réacteur piston à recyclage (Villiermaux, 1993)

À partir de l'équation (6.7), deux cas sont analysés :

- Lorsque le taux de recyclage R est nul, le réacteur piston à recyclage est un réacteur piston simple :

$$\tau = C_0 \int_0^{X_S} \frac{dX_A}{r_A} \quad (6.8)$$

- Lorsque le taux de recyclage $R \rightarrow \infty$, l'équation (6.7) est équivalente à :

$$\tau = C_0 \cdot \frac{X_S}{r} \quad (6.9)$$

Dans ce dernier cas ($R \rightarrow \infty$), le réacteur piston à recyclage se comporte comme un réacteur parfaitement mélangé. Ce constat, peut s'expliquer par le fait qu'un fort taux de recyclage rend la composition quasiment uniforme dans tout le réacteur. En pratique, lorsque $R > 10$, le comportement du réacteur piston est analogue à celui d'un réacteur parfaitement mélangé continu. Pour d'autres réacteurs dont l'écoulement n'est pas piston (à dispersion axiale ou la cascade de réacteurs parfaitement mélangés (RPM)), la recirculation permet de les approcher encore plus rapidement (Villermaux, 1994). Cette propriété est par ailleurs mise à profit pour mesurer des vitesses de réactions catalytiques (réacteur de Temkin) dans lequel une couche de catalyseur est placée dans une boucle de recyclage (Temkin, 1935).

La réaction de précipitation du peroxyde d'uranium est du 1^{er} ordre, car la vitesse de croissance cristalline est proportionnelle à la sursaturation. En utilisant les équations (6.7) et (6.9), il est possible de trouver la relation entre le taux de conversion du réacteur parfaitement mélangé X_{RPM} et le taux de conversion du réacteur piston à recirculation X_R dans le cas d'une réaction du premier ordre :

$$X_R = 1 - \frac{1}{(1+R) \cdot \exp\left(\frac{1}{1+R} \cdot \frac{X_{RPM}}{1-X_{RPM}}\right) - R} \quad (6.10)$$

À partir de l'équation (6.10), la Figure 6.2 compare, pour les mêmes volumes et flux molaires, le taux de conversion du réacteur parfaitement mélangé X_{RPM} au taux de conversion du réacteur piston à recirculation X_R dans le cas d'une réaction du premier ordre. Il ressort que le comportement du réacteur piston à recyclage (ou à dispersion axiale ou la cascade de réacteurs parfaitement mélangés) reste valable pour $5 < R < 10$. Nous discuterons ce résultat dans la section 6.4.

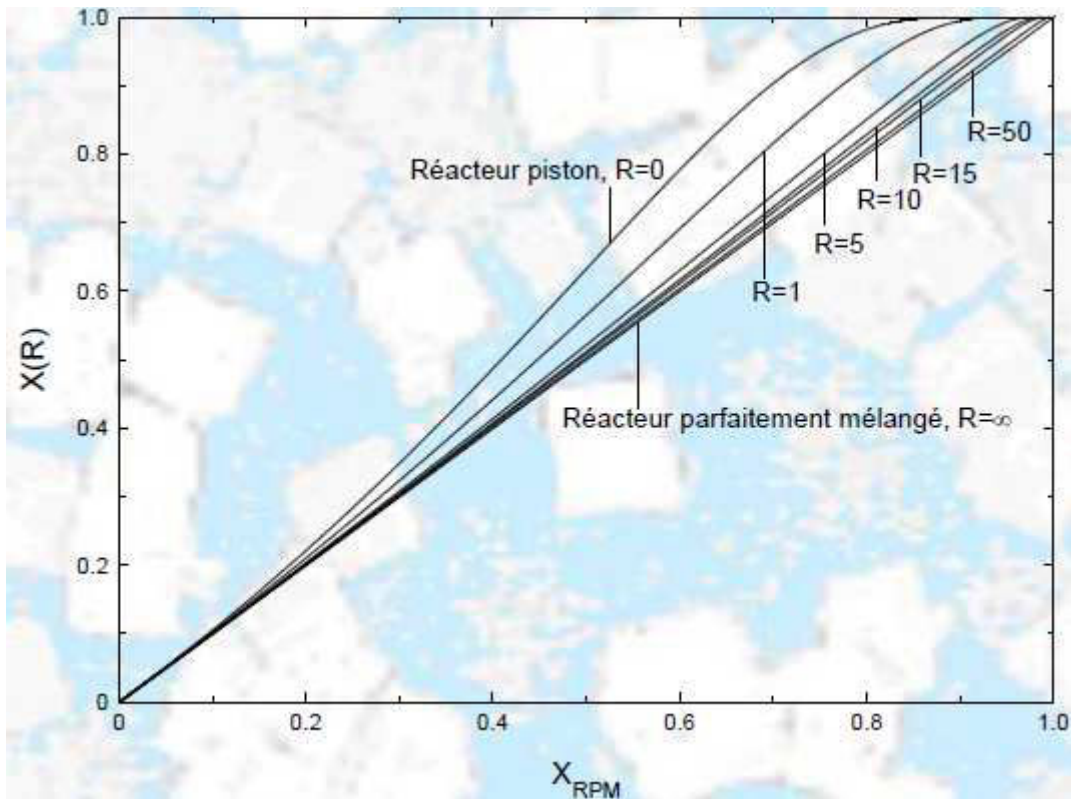


Figure 6.2 – Comparaison entre le taux de conversion du réacteur parfaitement mélangé et le taux de conversion du réacteur piston à recirculation

6.1.2 Critère de Péclet

Le nombre de Péclet massique, défini selon l'équation (6.11), correspond à la compétition entre deux phénomènes caractéristiques : le transport de matière par mouvement cinématique et le transfert de matière par diffusion :

$$Pe_{ax} = \frac{H \cdot u}{D_{ax}} \quad (6.11)$$

avec H la hauteur du réacteur, u la vitesse du fluide et D_{ax} le coefficient de dispersion axiale.

En régime laminaire, Taylor (1953) et Aris (1956) ont montré que la dispersion axiale était la somme de deux contributions :

$$\frac{D_{ax}}{D_m} = 1 + \frac{u^2 D^2}{192 D_m^2} \quad (6.12)$$

avec D_m la diffusion moléculaire et D le diamètre du réacteur.

Il est d'usage dans la littérature d'écrire l'équation (6.12) en fonction des nombres adimensionnels de Reynolds et de Schmidt, (Villermaux, 1994) :

$$\frac{D_{ax}}{D_m} = 1 + \frac{1}{192} \cdot (Re \cdot Sc)^2 \quad (6.13)$$

avec $Re \cdot Sc = \frac{uD}{\nu} \cdot \frac{\nu}{D_m} = \frac{uD}{D_m}$

Lorsque $Pe \rightarrow 0$, le comportement du réacteur se rapproche du réacteur parfaitement mélangé. Ce critère est appliqué au réacteur pilote de précipitation utilisé dans le cadre de cette étude, sans tenir compte de l'effet des agitateurs et des particules solides, afin d'estimer la nature de l'écoulement dans la colonne.

6.1.3 La colonne de précipitation de cette étude

Pour rappel, le réacteur de précipitation utilisé dans le cadre de cette étude (Figure 6.3) est caractérisé par deux zones :

- zone de fluidisation cylindrique (zone réactionnelle), avec un rapport H/D = 60. Cette partie de la colonne est équipée de 28 mélangeurs, c'est la zone 1 référencée sur la Figure 6.3,
- zone de décantation.

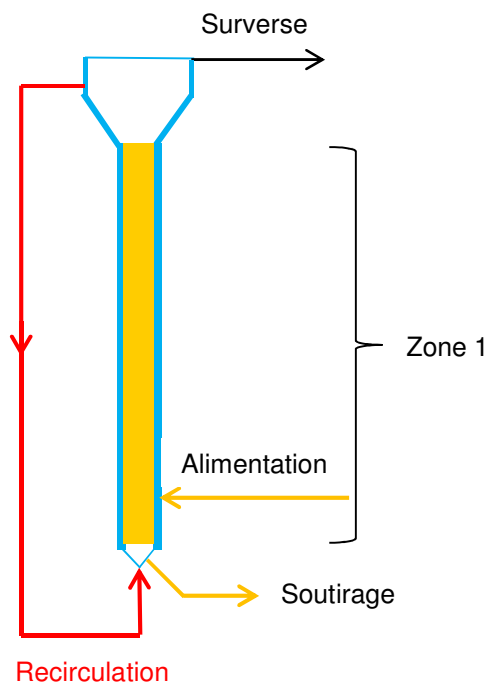


Figure 6.3 – Schéma du réacteur de précipitation à lit fluidisé utilisé dans cette étude

- **Taux de recirculation**

Les débits d'entrée et de sortie dans la colonne de précipitation sont détaillés dans le Tableau 6.1.

Tableau 6.1 – Débits d'entrée et de sortie dans la colonne de précipitation

Débit d'alimentation	1,25 L/h
Débit d' UO_2SO_4	1,1 L/h
Débit de H_2O_2	33 mL/h
Débit de NaOH	90-150 mL/h
Débit de recirculation	14 L/h
Débit de soutirage	0,286 L/h
Débit à la surverse	0,964 L/h

Le débit total d'alimentation ($Q_{UO_2SO_4} + Q_{H_2O_2} + Q_{NaOH}$) est d'environ 1,25 L/h. En général, dans ce type de réacteurs, il est recommandé que la vitesse nominale du fluide soit deux à trois fois plus élevée que la vitesse minimale de fluidisation (dans le cas de cette étude (cf. Annexe 7), la vitesse minimale de fluidisation est d'environ 0,84 mm/s, soit un débit de 6,7 L/h). Ainsi, dans le but de créer un régime de fluidisation qui assure un fonctionnement normal du procédé, il est nécessaire de mettre en place un débit de recirculation. Le débit de recirculation est ajusté pour créer une vitesse de fluidisation dans le réacteur de l'ordre de 2 mm/s, soit un débit de recirculation de 14 L/h.

Selon les valeurs du Tableau 6.1, le taux de recirculation de cette colonne (calculé selon l'équation (6.1)) est :

$$R = \frac{14 \text{ L/h}}{1,25 \text{ L/h}} = 11,2 \quad (6.14)$$

Ainsi, R étant supérieur à 10, le réacteur de précipitation présentera un comportement très proche du réacteur parfaitement mélangé. Le Tableau 6.2 montre le taux de recirculation correspondant à chacune des expériences réalisées dans le pilote à lit fluidisé du SEPA :

Tableau 6.2 – Taux de recirculation pour chaque expérience

Expérience	R
1	11,2
2	11,2
3	5,6
4	11,2

Le cas de l'expérience 3, avec des débits d'alimentation doublé, présente un taux de recirculation $R = 5,6$, donc compris entre 5 et 10. Ce cas sera rediscuté dans la suite de ce chapitre.

- **Nombre de Péclet**

Si on ne tient pas compte de la présence de la masse solide et des agitateurs, les nombres de Reynolds et de Schmidt sont :

$$Re = \frac{uD}{\nu} = \frac{2 \cdot 10^{-3} \cdot (0,05)}{10^{-6}} = 100 \quad (6.15)$$

$$Sc = \frac{\nu}{D_m} = \frac{10^{-6}}{10^{-9}} = 1000 \quad (6.16)$$

avec ν (m^2s^{-1}) la viscosité cinématique de l'eau et D_m la diffusion du sulfate d'uranyle dans de l'eau (m^2s^{-1}).

Le coefficient de dispersion axiale D_{ax} , calculé à partir de l'équation (6.13) est de 0,052 et le nombre de Péclet (équation (6.11)) :

$$Pe_{ax} = \frac{H \cdot u}{D_{ax}} = \frac{3 \cdot 2 \cdot 10^{-3}}{0,052} = 0,115 \quad (6.17)$$

Ce résultat est cohérent avec le comportement de l'écoulement dans la colonne utilisée lors de cette étude, mis en évidence auparavant : le réacteur à lit fluidisé pilote du SEPA (sans solide et sans agitateurs) où règne le régime laminaire est équivalent à un réacteur parfaitement mélangé.

Lors de l'expérience de référence (expérience 1) de précipitation du peroxyde d'uranium en lit fluidisé, la distribution de taille des agglomérats ne varie pas en fonction de la hauteur de la colonne, ce qui montre que le réacteur de précipitation à recyclage, avec $R > 10$ est équivalent à un réacteur parfaitement mélangé avec séparation du produit. Dans le cas des réacteurs industriels avec L / D compris entre 0,5 et 2, le fonctionnement peut être encore plus facilement approché par ce modèle.

6.2 Modélisation et résolution du bilan de population

Le comportement de l'écoulement dans la colonne a été étudié au paragraphe 6.1. Maintenant, il est nécessaire de résoudre le bilan de population dans le but de proposer un modèle global permettant de décrire le procédé de précipitation du peroxyde d'uranium en lit fluidisé.

6.2.1 Modèle du réacteur parfaitement mélangé avec séparation de la phase solide

Compte tenu des caractéristiques de la colonne de précipitation de cette étude, détaillées dans la section 6.1, le lit fluidisé peut être décrit par le modèle du réacteur parfaitement mélangé avec séparation de la phase solide. Dans la littérature, le cristalliseur (ou précipiteur) parfaitement mélangé est identifié avec l'acronyme MSMPR (Mixed Suspension Mixed Product Removal). Par analogie, il est possible de nommer notre réacteur MSSPR (Mixed Suspension Separated Product Removal). La Figure 6.4 montre le schéma du réacteur MSSPR, avec q le débit de la suspension soutirée (liquide et solide ensemble) et Q le débit total d'alimentation entrant dans le réacteur ($Q = Q_{UO_2SO_4} + Q_{H_2O_2} + Q_{NaOH}$).

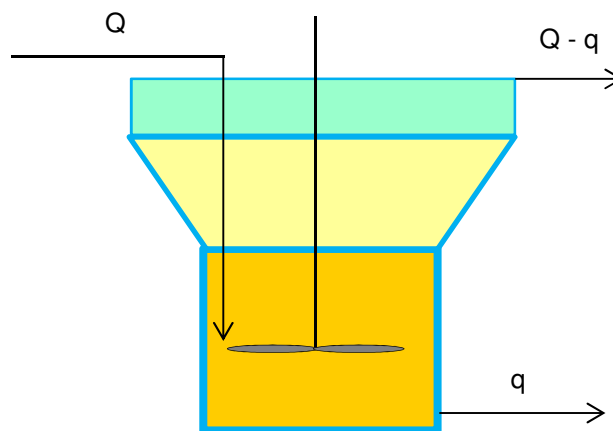


Figure 6.4 – Présentation schématique du modèle MSSPR

Selon ce modèle, le réacteur est muni dans la partie supérieure d'un décanteur (séparateur liquide-solide). Le seul débit sortant de ce décanteur correspond à la phase liquide décantée $Q - q$. La phase solide est extraite par le bas de la colonne sous forme d'une suspension très concentrée en solide. La partie droite de la colonne, équivalente à la Zone 1 de la colonne de précipitation (voir Figure 5.1 et Figure 6.3), est la partie parfaitement mélangée où la réaction de précipitation a lieu.

Le paramètre principal de ce modèle est le coefficient de séparation entre la phase liquide et la suspension concentrée défini comme :

$$\alpha = \frac{Q}{q} \quad (6.18)$$

Ce coefficient est déterminé expérimentalement à partir des données obtenues lors des essais réalisés dans les installations pilotes ou les installations industrielles en fonctionnement. Il dépend principalement de la vitesse de fluidisation qui a été fixée pour l'installation ainsi que de la densité de la substance qui précipite.

Selon l'étude expérimentale de la précipitation du peroxyde d'uranium en réacteur à lit fluidisé pilote, présentée au Chapitre 5, une forte agglomération et une absence de brisure des agglomérats est constatée, (Mojica *et al.* 2015). De plus, les observations MEB réalisées sur les échantillons, montrent la formation d'agglomérats de type compact (ou fermé) (Section 5.2, Chapitre 5). En tenant compte de ces informations, le bilan de population de ce réacteur en régime stationnaire pour une fraction de tailles comprise entre L et $L + dL$ est :

$$r_N V \delta(L) dL + B(L) V dL = d[GVn(L)] + D(L) V dL + q \cdot n(L) dL \quad (6.19)$$

avec :

r_N la vitesse de nucléation,

V le volume de la zone de suspension où la réaction de précipitation a lieu (Zone 1 dans la Figure 6.3),

$\delta(L)$ la fonction delta de Dirac,

$B(L)$ le terme de création des agglomérats, défini selon :

$$B(L) = \frac{L^2}{2} \int_0^L \frac{\beta[\lambda, (L^3 - \lambda^3)^{1/3}] n[(L^3 - \lambda^3)^{1/3}] n(\lambda)}{(L^3 - \lambda^3)^{2/3}} d\lambda \quad (6.20),$$

G la vitesse de croissance cristalline,

$n(L)$ la distribution de taille en nombre (dans la zone 1, et aussi en sortie basse de réacteur),

$D(L)$ le terme de disparition des agglomérats, égal à l'expression suivante :

$$D(L) = n(L) \int_0^\infty \beta(L, \lambda) n(\lambda) d\lambda \quad (6.21),$$

En divisant l'équation (6.19) par $V dL$, nous obtenons :

$$G \frac{dn(L)}{dL} + \frac{n(L)}{\alpha\tau} = R_N \delta(L) + B(L) - D(L) \quad (6.22)$$

où τ est le temps de passage égal à V/Q .

La transformation de l'équation (6.22) en moments pour un noyau d'agglomération qui ne dépend pas de la taille des particules est :

$$\frac{m_k}{\alpha\tau} = R_N \cdot L_0^k + k \cdot G m_{k-1} + \beta I_k \quad (6.23)$$

$$\text{où } m_k = \int_0^\infty L^k n(L) dL \approx \sum_{i=1}^n L_i^k \cdot n(L_i) \Delta L_i \quad (6.24),$$

$$I_k = \int_0^\infty \int_0^\infty \left[\frac{1}{2} (L^3 + \lambda^3)^{k/3} - L^k \right] \cdot n(L) \cdot n(\lambda) \cdot dL \cdot d\lambda \quad (6.25)$$

L'équation (6.22) et l'équation (6.23) représentent le modèle de fonctionnement du réacteur MSSPR (Figure 6.4).

6.2.2 Le modèle proposé, représente-t-il le comportement du réacteur à lit fluidisé ?

Pour déterminer si un réacteur de précipitation à lit fluidisé peut être décrit par le modèle MSSPR, il est nécessaire de disposer de résultats expérimentaux et de s'appuyer sur l'équation (6.24), représentant le modèle de fonctionnement du précipiteur MSSPR (Figure 6.4).

Compte tenu de l'étude sur la cinétique d'agglomération détaillée dans le Chapitre 4, le noyau d'agglomération β (noyau constant, indépendant de la taille des particules) peut être exprimé en fonction de la vitesse de croissance cristalline : $\beta = \beta_0 \cdot G$. À partir de ces informations, l'équation (6.23) s'écrit :

$$\frac{m_k}{\alpha G \tau} - \frac{R_N L_0^k}{G} - k \cdot m_{k-1} = \beta_0 I_k \quad (6.26)$$

$$\underbrace{\frac{m_k}{\alpha G \tau} - \frac{R_N L_0^k}{G} - k \cdot m_{k-1}}_{Y_k}$$

$$\text{Soit } Y_k = \beta_0 I_k \quad (6.27)$$

L'équation (6.26) devient :

$$Y_k = \frac{m_k}{\alpha G \tau} - \frac{R_N L_0^k}{G} - k \cdot m_{k-1} \quad (6.28)$$

En raison d'écart importants entre les ordres de grandeur de I_k et Y_k (de 10^{-2} à 10^{27} pour I_k et 10^{-10} à 10^{17} pour Y_k), un traitement mathématique en échelle logarithmique permet d'attribuer un poids du même ordre de grandeur à chaque couple (I_k, Y_k) . Les trois premières valeurs de k (0, 1 et 2) donnent I_k et Y_k négatifs, donc, pour utiliser des logarithmes, il faut prendre les valeurs absolues :

$$\log|Y_k| = \log\beta_0 + \log|I_k| \quad (6.29)$$

où $\log\beta_0$ est déterminé par régression linéaire à partir des couples expérimentaux (I_k, Y_k) .

Selon l'équation (6.29), le traitement mathématique des distributions expérimentales fournit 5 paires $(\log |I_k(k)|, \log|Y_k(k)|)$, avec $k = 1, 2, 4, 5$ et 6, supposées s'aligner. Ainsi, si l'équation (6.29) est vérifiée à partir des résultats expérimentaux de précipitation en lit fluidisé (si les $\log|Y_k|$ forment une ligne droite en fonction des $\log|I_k|$), alors le modèle permet de décrire de manière satisfaisante le comportement du lit fluidisé. Notons qu'en même temps, il conduit également à une inconnue unique β_0 , identifiée à partir des données expérimentales. Dans le cas contraire, il faudra faire appel à un modèle de fonctionnement plus complexe.

Pour résoudre l'équation (6.29), les considérations suivantes sont prises en compte :

1. k prend les valeurs : 1, 2, 4, 5, et 6. Pour ces valeurs, le terme L_0^k de l'équation (6.28) est très petit devant les autres, ce qui donne $\frac{R_N L_0^k}{G} \sim 0$.
Pour $k = 3$, des égalités triviales sont obtenues : $I_k = Y_k = 0$. C'est pourquoi le moment d'ordre 3 ne peut pas être utilisé.
2. Le coefficient de partage α est calculé selon l'équation (6.18).
3. La concentration en solide C_c est liée au moment d'ordre 3 comme suit :

$$C_{c,sortie} = \alpha C_{c,entrée} = \varphi_v \rho_c m_3 \quad (6.30)$$

Concernant le moment d'ordre 3, il est calculé à partir des données expérimentales, à partir de l'équation (6.30) :

$$m_3 = \frac{\alpha C_{c,entrée}}{\varphi_v \rho_c} \quad (6.31)$$

où α est le coefficient de partage, φ_v le facteur de forme volumique et ρ_c la densité des cristaux.

4. À partir de l'équation (6.24) et des distributions de taille des particules expérimentales, il est possible d'exprimer les moments m_k en fonction du moment d'ordre 3, considérant que :

$$n(L_i) = \frac{C_{c,sortie}}{\varphi_v \rho_c} \cdot \frac{g(L_i)}{L_i^3} = m_3 \cdot \frac{1}{L_i^3} \cdot \frac{\Delta M_i / M_0}{\Delta L_i}, \quad (6.32)$$

ainsi, l'équation (6.24) s'écrit :

$$m_k = \sum_{i=1}^n L_i^k \cdot n(L_i) \Delta L_i = m_3 \sum_{i=1}^n L_i^{k-3} \cdot \Delta M_i / M_0 \quad (6.33)$$

avec $g(L_i)$ la distribution de taille en masse, $\Delta M_i / M_0$ la fraction massique de particules appartenant à la classe i , L_i la taille moyenne en volume de la i -ème classe de taille et ΔL_i l'intervalle de la classe i .

5. Selon l'équation (6.26), la vitesse de croissance cristalline G est :

$$G = \frac{m_3}{3\alpha\tau m_2} \quad (6.34)$$

6.3 Application à la précipitation du peroxyde d'uranium en lit fluidisé

Dans le cas du réacteur à lit fluidisé de cette étude le taux de recirculation R est 11,2, pour les expériences 1, 2 et 4 (cf. Tableau 6.2). C'est pourquoi, dans un premier temps, le modèle est testé sur ces trois expériences, pour lesquelles le réacteur à lit fluidisé est proche du réacteur parfaitement mélangé (pour rappel, lors de l'expérience 3, les débits d'alimentation ont été doublés ($Q = 2,5 \text{ L/h}$) ce qui donne un taux de recirculation $R = 5,6$).

La démarche de validation du modèle MSSPR dans le cas d'un noyau d'agglomération indépendant de la taille des particules (noyau constant) repose sur le calcul des grandeurs I_k, Y_k :

- Calcul des I_k

Les indices d'agglomération I_1, I_2, I_4, I_5 et I_6 sont calculés à partir de la distribution de taille expérimentale et à l'aide de l'équation (6.25) :

$$I_k = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \left[\frac{1}{2} (L^3 + \lambda^3)^{\frac{k}{3}} - L^k \right] \cdot n(L) \cdot n(\lambda) \cdot dL \cdot d\lambda \approx \sum_{i=1}^n \left\{ \sum_{j=1}^n \left[\frac{1}{2} (L_i^3 + \lambda_j^3)^{\frac{k}{3}} - L_i^k \right] n(\lambda_j) \Delta\lambda_j \right\} n(L_i) \Delta L_i \quad (6.35)$$

- Calcul des Y_k

Le Tableau 6.3 rassemble les données d'entrée du modèle, nécessaires pour le calcul des paramètres Y_k selon l'équation (6.28). Les moments d'ordre 1, 2, 4, 5 et 6 sont calculés à partir de la distribution de taille expérimentale. Les distributions expérimentales de taille sont données en Annexe 8.

Le moment d'ordre 3 est calculé selon l'équation (6.31), en considérant qu'à l'entrée du réacteur la concentration de l'uranium en solution est de 50 kg/m^3 . En supposant que toute cette quantité précipite, la concentration des cristaux en entrée vaut $C_{c,entr\acute{e}e} = 69,14 \text{ kg d'UO}_2(\text{O}_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O/m}^3$. Le facteur de forme volumique est $\varphi_v = \pi/6$ et la densité des cristaux d' $\text{UO}_2(\text{O}_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ est $\rho_c = 3640 \text{ kg/m}^3$, ce qui donne $m_3 = 0,16$.

Considérant l'équation (6.18) et le Tableau 6.1, le coefficient de partage α vaut :

$$\alpha = Q/q = \frac{1,25 \text{ L/h}}{0,286 \text{ L/h}} = 4,4$$

Le volume de la zone de précipitation (Zone 1) est 5,9 L et le débit total d'alimentation Q est $1,25 \text{ L/h}$, ce qui donne un temps de passage $\tau = V/Q$ d'environ 4,7 h. On obtient ainsi le Tableau 6.3 :

Tableau 6.3 – Récapitulatif des données d'entrée nécessaires à la validation du modèle

	Expérience 1	Expérience 2	Expérience 3	Expérience 4
$m_0 [m^{-3}]$	$1,1 \cdot 10^{+17}$	$2,6 \cdot 10^{+17}$	$1,3 \cdot 10^{+17}$	$8,5 \cdot 10^{+16}$
$m_1 [m^{-2}]$	$1,0 \cdot 10^{+10}$	$2,8 \cdot 10^{+10}$	$1,1 \cdot 10^{+10}$	$7,1 \cdot 10^{+9}$
$m_2 [m^{-1}]$	$5,7 \cdot 10^{+3}$	$1,9 \cdot 10^{+4}$	$5,2 \cdot 10^{+3}$	$3,2 \cdot 10^{+3}$
$m_3 [-]$	0,16	0,16	0,16	0,16
$m_4 [m]$	$8,3 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$
$m_5 [m^2]$	$4,9 \cdot 10^{-10}$	$8,3 \cdot 10^{-11}$	$1,1 \cdot 10^{-09}$	$1,4 \cdot 10^{-9}$
$m_6 [m^3]$	$3,1 \cdot 10^{-14}$	$3,4 \cdot 10^{-15}$	$1,1 \cdot 10^{-13}$	$1,5 \cdot 10^{-13}$
$G [m/s]$	$1,24 \cdot 10^{-10}$	$3,76 \cdot 10^{-11}$	$2,7 \cdot 10^{-10}$	$2,24 \cdot 10^{-10}$
$\alpha [-]$	4,4	4,4	4,4	4,4
$\tau [s]$	16992	16992	8496	16992

- **Résultats**

Les Tableaux 6.4, 6.5 et 6.6 rassemblent les valeurs des grandeurs Y_k et I_k pour $k = 1, 2, 4, 5$ et 6 , ainsi que celles de β_0 , dans le cas des expériences 1, 2 et 4, respectivement. L'ordonnée à l'origine égale à $\log \beta_0$ est calculée par régression linéaire. Les Figures 6.5, 6.6 et 6.7 (obtenues avec le logiciel EasyPlot), dans lesquelles $\log |Y_k|$ est tracé en fonction de $\log |I_k|$, mettent en évidence l'alignement des points avec un excellent coefficient de corrélation $R^2 = 0,99$.

Expérience 1

Tableau 6.4 – Validation du modèle pour l’Expérience 1.

Expérience 1							
Y_1	$-1,04 \cdot 10^{+17}$	$\log Y_1 $	17,02	I_1	$-2,93 \cdot 10^{+26}$	$\log I_1 $	26,47
Y_2	$-1,96 \cdot 10^{+10}$	$\log Y_2 $	10,29	I_2	$-1,39 \cdot 10^{+19}$	$\log I_2 $	19,14
Y_4	$2,53 \cdot 10^{-01}$	$\log Y_4 $	-0,60	I_4	$4,39 \cdot 10^{+06}$	$\log I_4 $	6,64
Y_5	$1,09 \cdot 10^{-05}$	$\log Y_5 $	-4,96	I_5	$3,02 \cdot 10^{+02}$	$\log I_5 $	2,48
Y_6	$4,60 \cdot 10^{-10}$	$\log Y_6 $	-9,34	I_6	$2,55 \cdot 10^{-02}$	$\log I_6 $	-1,59
β_0 (m ²)				$7,16 \cdot 10^{-09}$			
$\log(\beta_0)$				-8,1451			

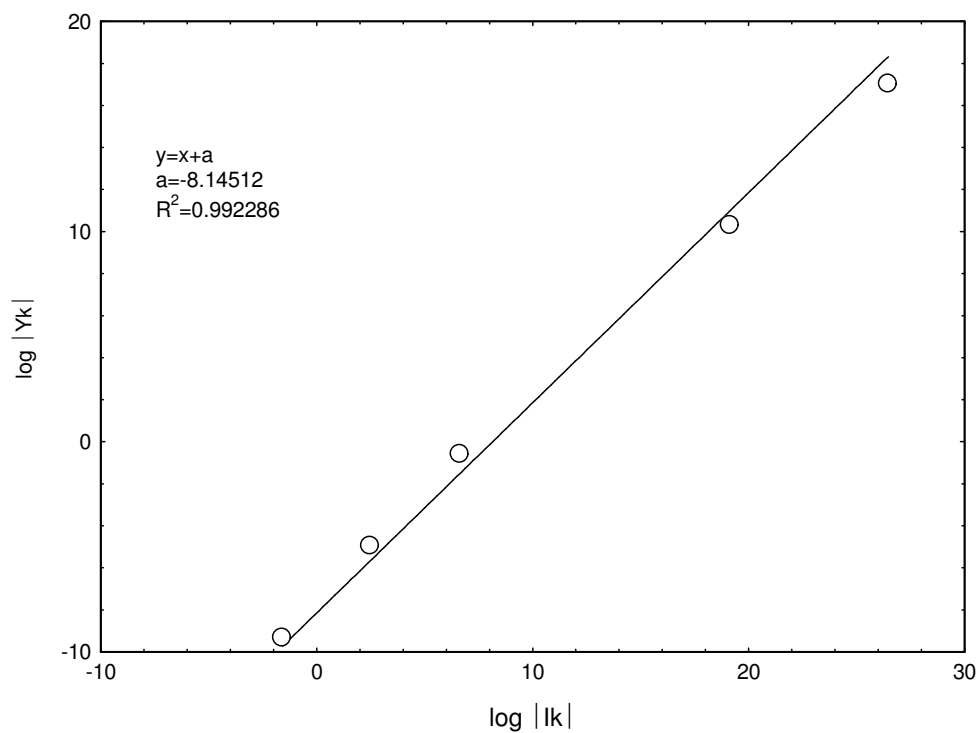


Figure 6.5 – Validation du modèle : $\log Y_k$ vs. $\log I_k$ pour l’expérience 1

Expérience 2

Tableau 6.5 – Validation du modèle pour l'Expérience 2

Expérience 2							
Y_1	$-2,49 \cdot 10^{+17}$	$\log Y_1 $	17,40	I_1	$-1,82 \cdot 10^{+27}$	$\log I_1 $	27,26
Y_2	$-4,90 \cdot 10^{+10}$	$\log Y_2 $	10,69	I_2	$-9,16 \cdot 10^{+19}$	$\log I_2 $	19,96
Y_4	$4,02 \cdot 10^{-01}$	$\log Y_4 $	-0,40	I_4	$5,38 \cdot 10^{+07}$	$\log I_4 $	7,73
Y_5	$1,50 \cdot 10^{-05}$	$\log Y_5 $	-4,82	I_5	$9,90 \cdot 10^{+02}$	$\log I_5 $	3,00
Y_6	$7,20 \cdot 10^{-10}$	$\log Y_6 $	-9,14	I_6	$2,55 \cdot 10^{-02}$	$\log I_6 $	-1,59
β_0 (m ²)							$2,98 \cdot 10^{-09}$
$\log(\beta_0)$							-8,5259

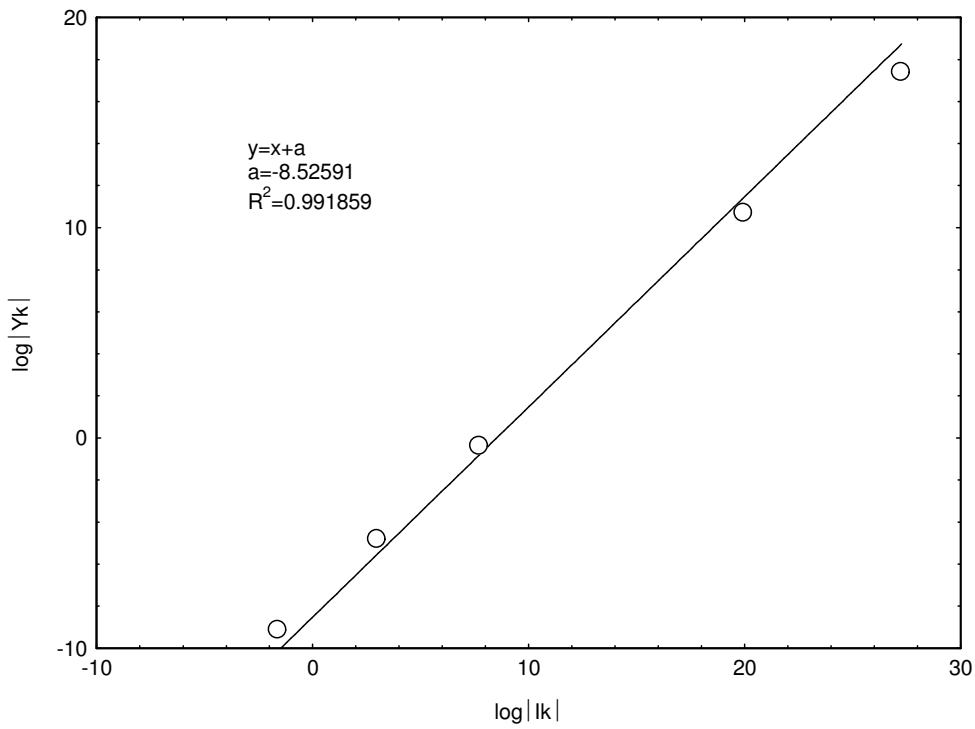


Figure 6.6 – Validation du modèle : $\log Y_k$ vs. $\log I_k$ pour l'expérience 2

Expérience 4

Tableau 6.6 – Validation du modèle pour l'Expérience 4.

Expérience 4							
Y_1	$-8,43 \cdot 10^{-16}$	$\log Y_1 $	16,93	I_1	$-2,19 \cdot 10^{-26}$	$\log I_1 $	26,34
Y_2	$-1,39 \cdot 10^{-10}$	$\log Y_2 $	10,14	I_2	$-7,33 \cdot 10^{-18}$	$\log I_2 $	18,86
Y_4	$2,27 \cdot 10^{-01}$	$\log Y_4 $	-0,64	I_4	$1,23 \cdot 10^{+06}$	$\log I_4 $	6,09
Y_5	$1,28 \cdot 10^{-05}$	$\log Y_5 $	-4,89	I_5	$1,69 \cdot 10^{+02}$	$\log I_5 $	2,23
Y_6	$4,17 \cdot 10^{-10}$	$\log Y_6 $	-9,38	I_6	$2,55 \cdot 10^{-02}$	$\log I_6 $	-1,59
β_0 (m ²)				$1,11 \cdot 10^{-08}$			
$\log(\beta_0)$				-7,9553			

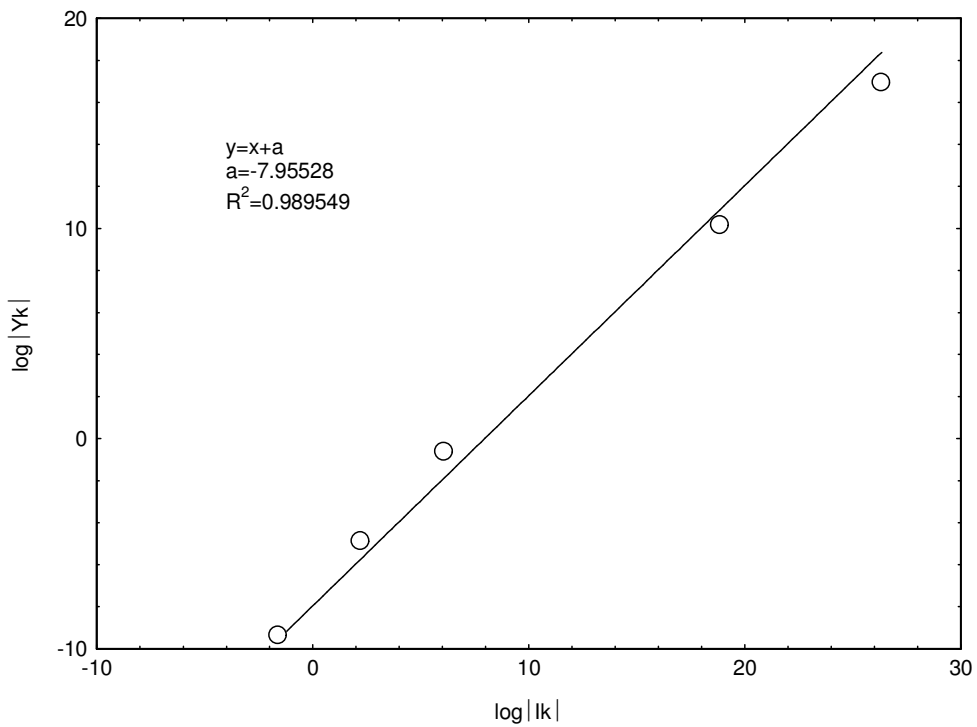


Figure 6.7 – Validation du modèle : $\log Y_k$ vs. $\log I_k$ pour l'expérience 4

Le Tableau 6.7 montre les droites d'équation $\log|Y_k| = \log\beta_0 + \log|I_k|$ pour les expériences 1, 2 et 4, ainsi que le noyau constant β_0 fournit par le modèle. Le modèle MSSPR est validé et permet d'écrire le bilan de population qui décrit le procédé de précipitation en lit fluidisé à taux élevé de recirculation ($R > 10$). Il peut donc être appliqué pour modéliser l'opération de précipitation de peroxyde d'uranium en lit fluidisé.

Tableau 6.7 – Récapitulatif des équations identifiées pour chaque expérience

Équation caractéristique	Noyau constant β_0 (m^2)	$\beta = \beta_0 G$ ($m^3 s^{-1}$)
Exp 1 : $\log Y_k = -8,14 + \log I_k $	$7,16 \cdot 10^{-09}$	$8,89 \cdot 10^{-19}$
Exp 2 : $\log Y_k = -8,52 + \log I_k $	$2,98 \cdot 10^{-09}$	$1,12 \cdot 10^{-19}$
Exp 4 : $\log Y_k = -7,95 + \log I_k $	$1,11 \cdot 10^{-08}$	$2,24 \cdot 10^{-18}$

Après avoir mis en évidence les caractéristiques du réacteur de précipitation à lit fluidisé utilisé lors de cette étude (en particulier avec un taux de recirculation R élevé), l'équation (6.23) qui caractérise le modèle MSSPR est proposée dans le but de décrire le fonctionnement du réacteur de précipitation à lit fluidisé. Les résultats expérimentaux présentés dans le Chapitre 5 ont servi à la validation du modèle, ce qui a fourni également la valeur du noyau d'agglomération constant β_0 . L'équation (6.26) est explicite pour $k = 0, 3$ et 6 :

$$\frac{m_0}{\alpha\tau} = R_N - \frac{\beta}{2} m_0^2 \quad (6.36a)$$

$$\frac{m_3}{\alpha\tau} = 3Gm_2 \quad (6.36b)$$

$$\frac{m_6}{\alpha\tau} = 6Gm_5 + \beta m_3^2 \quad (6.36c)$$

Ainsi, à partir des données expérimentales (cf. Tableau 6.2) il est possible de calculer la cinétique de nucléation R_N en utilisant l'équation (6.36a).

Le Tableau 6.8 rassemble les valeurs des cinétiques de nucléation (calculées à partir de l'équation (6.36a)), de croissance cristalline (calculées à partir de l'équation (6.34)) et du noyau d'agglomération $\beta = \beta_0 G$:

Tableau 6.8 – Récapitulatif des mécanismes cinétiques intervenant lors de la précipitation du peroxyde d'uranium en lit fluidisé

Exp. (#)	Vitesse de croissance, G (ms^{-1})	Noyau constant β_0 (m^2)	$\beta = \beta_0 \cdot G$ (m^3s^{-1})	Vitesse de nucléation, R_N ($\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$)
1	$1,24 \cdot 10^{-10}$	$7,16 \cdot 10^{-09}$	$8,89 \cdot 10^{-19}$	$4,91 \cdot 10^{+15}$
2	$3,76 \cdot 10^{-11}$	$2,98 \cdot 10^{-09}$	$1,12 \cdot 10^{-19}$	$3,74 \cdot 10^{+15}$
4	$2,24 \cdot 10^{-10}$	$1,11 \cdot 10^{-08}$	$2,24 \cdot 10^{-18}$	$8,91 \cdot 10^{+15}$

6.4 Discussion

Dans cette partie, les résultats de l'application du modèle à la précipitation du peroxyde d'uranium sont analysés autour de deux aspects particuliers :

1. Quelles sont les limites hydrodynamiques du modèle ? Reste-t-il applicable à l'expérience 3 ?
2. Quelle est l'influence de la taille des particules sur le noyau d'agglomération ?

6.4.1 Limite hydrodynamique du modèle

L'objectif ici est d'étudier la robustesse du modèle vis-à-vis du taux de recirculation à partir des résultats de l'expérience 3. Lors de cette expérience, les débits d'alimentation ont été doublés : $Q = 2,5 \text{ L/h}$ ce qui donne un taux de recirculation $R = 5,6$.

Le Tableau 6.9 rassemble les grandeurs Y_k , I_k ainsi que celles du noyau d'agglomération constant β_0 , pour l'expérience 3. La Figure 6.8 dans laquelle $\log|Y_k|$ est tracé en fonction de $\log|I_k|$, montre l'établissement d'une droite d'équation $\log|Y_k| = \log\beta_0 + \log|I_k|$, avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,983$. Le coefficient de corrélation est plus faible que ceux obtenus précédemment pour un taux de recirculation $R = 11,2$. Cependant, en première approximation, l'équation du fonctionnement du modèle MSSPR (équation (6.26)) reste aussi applicable pour l'expérience 3.

Tableau 6.9 – Validation du modèle pour l'expérience 3.

Expérience 3							
Y_1	$-1,25 \cdot 10^{+17}$	$\log Y_1 $	17,10	I_1	$-3,92 \cdot 10^{+26}$	$\log I_1 $	26,59
Y_2	$-2,17 \cdot 10^{+10}$	$\log Y_2 $	10,34	I_2	$-1,72 \cdot 10^{+19}$	$\log I_2 $	19,24
Y_4	$5,79 \cdot 10^{-01}$	$\log Y_4 $	-0,24	I_4	$2,95 \cdot 10^{+06}$	$\log I_4 $	6,47
Y_5	$4,91 \cdot 10^{-05}$	$\log Y_5 $	-4,31	I_5	$2,06 \cdot 10^{+02}$	$\log I_5 $	2,31
Y_6	$4,36 \cdot 10^{-09}$	$\log Y_6 $	-8,36	I_6	$2,55 \cdot 10^{-02}$	$\log I_6 $	-1,59
$\beta_0 \text{ (m}^2\text{)}$					$2,00 \cdot 10^{-08}$		
$\log(\beta_0)$					-7,69883		

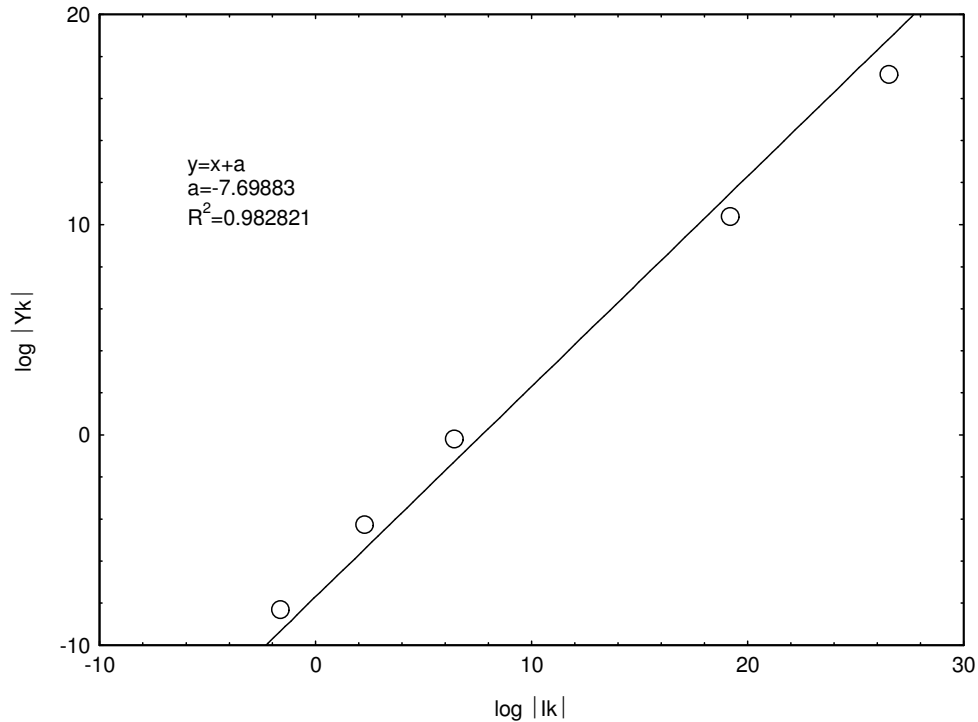


Figure 6.8 – Log Y_k vs. Log I_k pour l'expérience 3

Les données expérimentales de la précipitation du peroxyde d'uranium sont représentées de manière plus satisfaisante par le modèle MSSPR lorsque le taux de recirculation est supérieur à 10. Cependant, le modèle MSSPR reste applicable dans le cas de l'expérience 3, pour laquelle $R = 5,6$. Selon le paragraphe 6.1 (cf. Figure 6.2), le comportement du réacteur piston à recyclage reste acceptable pour $5 < R < 10$, ce qui explique que l'expérience 3 puisse être interprétée par le modèle MSSPR.

6.4.2 Influence de la taille des particules sur le noyau d'agglomération

Compte tenu de l'étude sur la cinétique d'agglomération (cf. Chapitre 4), l'application du modèle au procédé de précipitation du peroxyde d'uranium a été réalisée pour un noyau d'agglomération qui ne dépend pas de la taille des particules ($\beta = \beta_0$). Dans cette partie, l'équation (6.24) est utilisée pour étudier l'influence de la taille des particules sur le noyau d'agglomération. Pour cela, un noyau de cisaillement ou orthocinétique proportionnel au volume de l'agglomérat formé : $\beta = \beta_0(L + \lambda)^3$ avec L et λ les tailles des deux particules agglomérées est testé dans le cas de l'expérience 1.

La démarche de validation du modèle est la même que celle détaillée dans le paragraphe 6.3, seul le calcul des paramètres I_k est modifié.

- **Calcul des I_k pour un noyau orthocinétique**

Les indices d'agglomération I_1 , I_2 , I_4 , I_5 et I_6 sont calculés à partir de la distribution de taille expérimentale et à l'aide de l'équation (6.37), qui s'écrit sous la forme suivante dans le cas d'un noyau d'agglomération orthocinétique (dépendant de la taille des particules) :

$$I_k = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \left[\frac{1}{2} (L^3 + \lambda^3)^{\frac{k}{3}} - L^k \right] \cdot (L + \lambda)^3 \cdot n(L) \cdot n(\lambda) \cdot dL \cdot d\lambda \approx \sum_{i=1}^n \left\{ \sum_{j=1}^n \left[\frac{1}{2} (L_i^3 + \lambda_j^3)^{\frac{k}{3}} - L_i^k \right] \cdot (L_i + \lambda_j)^3 \cdot n(\lambda_j) \cdot \Delta\lambda_j \right\} n(L_i) \Delta L_i \quad (6.37)$$

Le Tableau 6.10 rassemble les valeurs des paramètres Y_k et I_k pour $k = 1, 2, 4, 5$ et 6 , ainsi que celles de β_0 pour un noyau d'agglomération orthocinétique :

Tableau 6.10 – Récapitulatif des paramètres pour la validation du modèle (Expérience 1, noyau orthocinétique)

Expérience 1 – Noyau orthocinétique							
Y_1	$-1,04 \cdot 10^{-17}$	log Y_1 	17,02	I_1	$-1,67 \cdot 10^{-09}$	log I_1 	9,22
Y_2	$-1,96 \cdot 10^{-10}$	log Y_2 	10,29	I_2	$-1,23 \cdot 10^{-03}$	log I_2 	3,09
Y_4	$2,53 \cdot 10^{-01}$	log Y_4 	-0,60	I_4	$2,64 \cdot 10^{-06}$	log I_4 	-5,58
Y_5	$1,09 \cdot 10^{-05}$	log Y_5 	-4,96	I_5	$3,34 \cdot 10^{-10}$	log I_5 	-9,48
Y_6	$4,60 \cdot 10^{-10}$	log Y_6 	-9,34	I_6	$3,41 \cdot 10^{-14}$	log I_6 	-13,47
β_0 (m ²)				$5,30 \cdot 10^{-05}$			
log(β_0)				5,7241			

La Figure 6.9 compare l'alignement des paires $\log|Y_k|$ en fonction de $\log|I_k|$ pour un noyau constant (Figure 6.9 (a)) et pour un noyau orthocinétique (Figure 6.9 (b)). Dans le cas d'un noyau indépendant de la taille (noyau constant), les données expérimentales sont représentées par une droite $Y_k = \beta_0 I_k$. En revanche, dans le cas d'un noyau dépendant de la taille (noyau orthocinétique), les données expérimentales sont représentées par une droite $Y_k = \beta_0 I_k + cte$, qui ne correspond pas à l'équation du fonctionnement du modèle MSSPR (équation (6.27)). Il ressort donc clairement que le traitement mathématique en considérant un noyau orthocinétique conduit à des résultats non physiques.

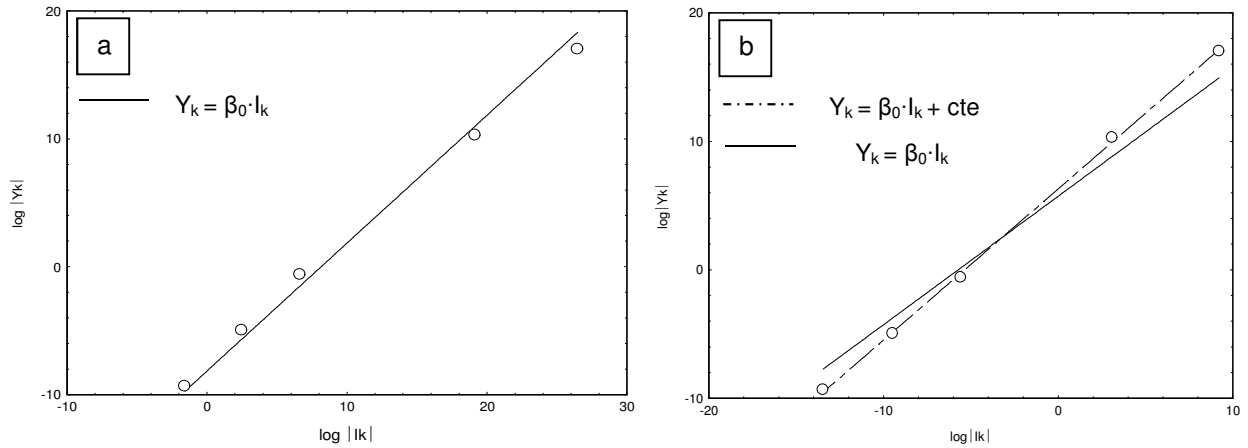


Figure 6.9 – Y_k Vs. I_k pour l'expérience 1 dans le cas d'un noyau constant (a) et d'un noyau orthocinétique (b)

Ces résultats confirment que le mécanisme d'agglomération du peroxyde d'uranium est caractérisé par un noyau indépendant de la taille des particules.

Même s'il ne s'agit pas d'un noyau théorique, le noyau indépendant de la taille est fréquemment cité dans la littérature (Hounslow *et al.* 1988 ; Collier et Hounslow, 1999 ; Doss *et al.* 2005 ; Bramley *et al.* 1996, Ilievski et White, 1994 ; Li *et al.* 2001 ; Lalleman, 2012). Ce type de noyau peut être considéré comme la résultante de l'influence de différents mécanismes et phénomènes que la théorie d'agglomération ne prévoit pas et dont une liste non-exhaustive est donnée ci-après :

- Dans le réacteur, les paramètres hydrodynamiques locaux tels que le cisaillement ou le taux de dissipation d'énergie fluctuent en permanence. Au cours de l'agglomération, un agglomérat traverse donc des zones aux caractéristiques hydrodynamiques extrêmement variées et subit des influences très différentes.
- Sous l'influence de facteurs externes (par exemple, les contraintes hydrodynamiques) et internes les particules élémentaires peuvent se réorganiser au sein même des agglomérats, menant ainsi à la formation d'agglomérats plus petits que ce que prévoit la théorie.
- Les pores des gros agglomérats peuvent être comblés par de plus petits agglomérats ou des particules élémentaires sans qu'aucun changement dans le volume global de l'agglomérat ne puisse être constaté.

6.5 Premiers éléments de modélisation globale du procédé

Maintenant que le modèle est disponible et validé, il peut être appliqué en soutien au dimensionnement de réacteurs ainsi qu'au pilotage industriel. Pour cela, il est nécessaire de résoudre l'équation du bilan de population en considérant les cinétiques de nucléation, de croissance cristalline et d'agglomération.

La cinétique de croissance cristalline a été déterminée par Planteur (2013) (équation (2.15)). Concernant les cinétiques de nucléation des travaux de Planteur (2013), elles correspondent à la somme de la nucléation primaire homogène et hétérogène. Compte-tenu des faibles valeurs de sursaturation dans le cas d'un réacteur à lit fluidisé en régime stationnaire, nous avons constaté que les cinétiques de nucléation primaire homogène (équation (2.8)) et hétérogène (équation (2.9)) sont très faibles. Nous pouvons donc en conclure que dans le cas dans des réacteurs de précipitation de type MSSPR à taux élevé de recirculation, c'est la nucléation secondaire qui domine (la nucléation primaire étant essentiellement importante au niveau des alimentations riches en réactif et servant aux calculs en régime non-stationnaire). Les lois de nucléation primaire sont de type physico-chimique et ne dépendent pas du type de réacteur utilisé. En revanche, la loi de la nucléation secondaire dépend fortement, non seulement, des paramètres physico-chimiques, mais aussi des paramètres hydrodynamiques et mécaniques. De ce fait, les lois de la nucléation secondaire dépendent du type d'appareil utilisé. Aussi, il serait nécessaire de déterminer cette loi en réalisant des essais complémentaires de précipitation en lit fluidisé.

La loi d'agglomération du peroxyde d'uranium proposée au chapitre 4, permet de représenter les tendances observées expérimentalement en réacteur à lit fluidisé. En effet, lorsque la vitesse d'agitation est doublée (expériences 1 et 2), une nette diminution du noyau d'agglomération est constatée (*cf.* Tableau 6.8) conformément à la puissance négative par rapport au taux de cisaillement. De plus, la loi qui relie le noyau d'agglomération β à la vitesse de croissance cristalline G a permis d'exploiter les résultats expérimentaux de façon cohérente. Son utilisation requiert la détermination du taux de cisaillement dans ce type de réacteur, en présence d'une agitation mécanique et d'une recirculation.

Analyse de l'effet des ions sulfate sur le procédé

Dans la section 5.2.3, l'influence de la concentration en ions sulfate sur les fuites en uranium a été mise en évidence : une augmentation de la concentration des ions sulfate augmente sensiblement la concentration d'uranium en sortie du réacteur au-delà de la limite acceptable. Ces résultats sont analysés dans cette partie à la lumière du modèle MSSPR, car il s'agit d'un aspect fortement pénalisant pour les applications industrielles, étant donné les fortes teneurs en sulfate associées au traitement de certains minerais. Dans ce but, une attention particulière est portée aux expériences 1 et 4 (lors de l'expérience 4, la concentration de sulfate a été augmentée trois fois, les autres conditions expérimentales étant maintenues constantes).

L'effet des ions sulfate sur les aspects thermodynamiques et cinétiques est relativement complexe puisqu'une augmentation entraîne une augmentation de la solubilité, une diminution de la barrière énergétique pour la nucléation primaire et une augmentation de la constante cinétique de croissance cristalline. Dans le modèle MSSPR, selon l'équation (6.36b) rappelée ci-dessous, le rapport $\frac{m_3}{\alpha\tau}$ est constant pour les expériences 1 et 4 :

$$\frac{m_3}{\alpha\tau} = 3Gm_2 \quad (6.36b)$$

Lorsque la teneur en sulfate augmente, la croissance cristalline G et le noyau d'agglomération β sont plus grands, de sorte que la surface réactionnelle (m_2) est plus faible. Elle devient ainsi insuffisante pour consommer la matière et diminuer les fuites d'uranium en sortie du réacteur. Cela signifie que d'un point de vue industriel, il est particulièrement important de trouver un bon compromis entre la surface d'échange des cristaux pour maîtriser les fuites d'uranium et les cinétiques de croissance et d'agglomération pour maîtriser le diamètre des particules.

Dans le but de proposer une solution à cette problématique, nous avons analysé l'impact de différents paramètres du procédé sur la surface d'échange et sur le diamètre des particules. En considérant les expériences 3 et 1, nous constatons que lorsque le temps de passage est doublé, il n'y a pas d'impact significatif sur la surface d'échange (m_2), mais on peut constater une diminution de la vitesse de croissance cristalline (*cf.* Tableau 6.3). En revanche, lorsque la vitesse d'agitation augmente d'un facteur deux (expériences 1 et 2), la surface d'échange augmente significativement (*cf.* Tableau 6.3). Il serait donc particulièrement intéressant dans le cas des concentrations de sulfate élevées, d'étudier l'influence de l'augmentation de la vitesse d'agitation sur les fuites en uranium, tout en vérifiant l'impact sur le diamètre des particules. Cette analyse met en avant l'apport significatif de la modélisation et de l'étude des lois cinétiques pour une meilleure compréhension des phénomènes et donc un meilleur contrôle de la production.

BILAN SUR LA MODÉLISATION DU RÉACTEUR DE PRÉCIPITATION À LIT FLUIDISÉ

Les précipiteurs industriels à lit fluidisé, en raison de leur rapport H/D pas très grands et aussi en raison de l'action des mobiles d'agitation, de plus munis ou non d'un système de recirculation, sont très proches d'un réacteur idéal de type parfaitement mélangé avec séparation de la phase solide. Compte tenu de cela, le modèle MSSPR (Mixed Suspension Separated Product Removal) est proposé dans le but de décrire le comportement du réacteur pilote à lit fluidisé utilisé dans le cadre de cette thèse.

Lors de l'étude expérimentale en lit fluidisé, quatre expériences en régime continu ont été menées avec succès. En utilisant ces résultats expérimentaux, l'équation caractéristique du modèle MSSPR a été appliquée dans le cas d'un noyau constant. Dans tous les cas, l'établissement d'une droite d'équation $\log|Y_k| = \log\beta_0 + \log|I_k|$ avec un indice de corrélation $R^2 = 0,99$, montre que le modèle MSSPR permet de valider le bilan de population qui décrit le procédé de précipitation du peroxyde d'uranium en lit fluidisé à taux élevé de recirculation ($R > 10$). Le modèle reste acceptable même pour $5 < R < 10$. Concernant le mécanisme d'agglomération du peroxyde d'uranium, il est caractérisé par un noyau indépendant de la taille des particules (noyau constant).

La validation de ce modèle autorise son utilisation pour dimensionner de nouveaux réacteurs de précipitation. Le dimensionnement est basé sur les équations présentées dans ce chapitre : en fixant une valeur de sursaturation moyenne S ou une vitesse de croissance cristalline G , il est possible de résoudre le bilan de population (équation (6.23)) pour trouver le temps de passage τ , et donc le volume du réacteur V .

Références bibliographiques - Chapitre 6

Aris, R., 1956. On the dispersion of a solute particle in a fluid moving through a tube. Proceedings of a Royal society, 253, 67-77.

Bramley, A.S., Hounslow, M.J., Ryall, R.L., 1996. Aggregation during precipitation from solution : a method for extracting rates from experimental data. J. Colloid Interf. Sci., 183, 155-165.

Collier, A.P., Hounslow, M.J., 1999. Growth and aggregation rates for calcite and calcium oxalate monohydrate. AIChE J., 45, 2298-2305.

Doss, N., Muhr, H., Plasari, E., 2005. Influence du mode de mise en contact des fluides réactifs sur la qualité des précipités. Cas du carbonate de baryum. Récents Progrès en Génie des Procédés 92, 444.

Hounslow, M.J., Ryall, R.L., Marshall, V.R., 1988. A discretized population balance for nucleation, growth and aggregation, AIChE J., 34, 1821-1832.

Ilieski, D., White, E.T., 1994. Agglomeration during precipitation : agglomeration mechanism identification for $Al(OH)_3$ crystals in stirred caustic aluminate solutions. Chem. Eng. Sci., 19, 3227-3239.

Lalleman S., 2012. Étude cinétique des phénomènes d'agglomération en vue de la modélisation de la précipitation oxalique dans l'industrie nucléaire. Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France.

Li, T.S., Livk, I., Ilievski, D., 2001. The influence of crystalliser configuration on the accuracy and precision of gibbsite crystallisation kinetics estimates. Chem. Eng. Sci., 56, 2511-2519.

Mojica, L.A., Bertrand, M., Gaillard, J.P., Muhr, H., Plasari, E., Auger, F., Brackx, E., 2015. Study on uranium peroxide precipitation in a continuous fluidized-bed reactor with mechanical stirring. Nuclear Engineering and Design, 293, 150-158.

Taylor, G., 1953. Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly through a tube. Proceedings of a Royal society, 219, 186-203.

Temkin, M., 1935. Acta physicochimica Urss 2. 313-316

Villiermaux, J., 1993. Génie de la réaction chimique, conception et fonctionnement des réacteurs. Ed. Tec & Doc-Lavoisier.

Villiermaux, J., 1994. Réacteurs chimiques-Principes. Techniques de l'ingénieur, j4010.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Afin de développer un modèle de la précipitation du peroxyde d'uranium en réacteur à lit fluidisé, il est nécessaire de résoudre le bilan de population en tenant compte de l'hydrodynamique du réacteur. Les cinétiques de nucléation primaire et de croissance cristalline avaient déjà été identifiées par Planteur (2013). Pour déterminer la cinétique d'agglomération, nous avons développé une étude expérimentale à l'échelle du laboratoire dans un réacteur de configuration standard en régime continu. Les volumes des réactifs, ainsi que la quantité d'effluents générés sont minimisés. Le peroxyde d'uranium prélevé en sortie du réacteur est analysé par granulométrie laser, MEB et DRX. Les agglomérats de peroxyde d'uranium obtenus sont de type fermé.

L'identification de la cinétique d'agglomération repose sur la résolution du bilan de population par la méthode des moments. Le noyau d'agglomération du peroxyde d'uranium dans le domaine expérimental étudié ($[\text{SO}_4^{2-}] = 0,2 - 0,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{U}]$ compris entre 1 et 1,5 et $\text{pH} = 3$) est de la forme :

$$\beta = \beta_0 \cdot G \cdot \dot{\gamma}^n,$$

avec β_0 une constante, G la vitesse de croissance cristalline, $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement moyen dans le réacteur et $n = -2,05$. Il est intéressant de noter que :

- Le noyau d'agglomération est constant par rapport à la taille des particules, mais proportionnel à la croissance cristalline G (ordre 1 vis-à-vis de la sursaturation).
- La vitesse d'agglomération est freinée significativement par une augmentation du taux de cisaillement (d'ordre $-2,05$ vis-à-vis de $\dot{\gamma}$, soit un ordre $-3,08$ vis-à-vis de la vitesse d'agitation N).

L'étude expérimentale en réacteur à lit fluidisé réalisée sur l'installation pilote d'AREVA montre que le précipitateur à lit fluidisé est un procédé très robuste permettant l'obtention d'un produit avec d'excellentes propriétés physiques vis-à-vis des manipulations ultérieures et du transport (granulométrie étroite, d_{10} élevé, agglomérats fermés, et de morphologie sensiblement sphérique).

La mise en œuvre du réacteur pilote à lit fluidisé d'AREVA est très exigeante : durée de chaque essai d'environ 5 semaines, volume important de solution de sulfate d'uranyle (environ 150 L contenant 50 g/L d'uranium), traitement et conditionnement d'effluents (environ 150 L d'effluents par campagne) et organisation des transports d'échantillons, entre Bessines-sur-Gartempe et Marcoule pour la réalisation des analyses. 4 campagnes expérimentales ont été réalisées avec succès dans ce pilote. Elles ont permis de mettre en évidence :

- Une forte influence de la vitesse d'agitation sur la distribution de taille des particules. Ainsi, lorsque la vitesse d'agitation est doublée, la proportion de fines particules devient significative, dégradant en partie la qualité du produit formé.
Le taux de cisaillement optimal correspond donc à $\dot{\gamma} = 1,5 \text{ s}^{-1}$, soit une vitesse d'agitation de $N = 30 \text{ rpm}$.
- Il est possible d'augmenter la capacité de production du réacteur (2 fois), en respectant la teneur limite d'uranium résiduel dans la surverse.
- Une augmentation de la concentration des ions sulfate semble avoir un impact très important sur la précipitation, se répercutant tout particulièrement sur une augmentation sensible de la concentration d'uranium résiduelle en sortie du réacteur. Ce résultat peut s'expliquer par des aspects thermodynamiques et cinétiques. Une augmentation de la concentration des ions sulfate, augmente sensiblement la solubilité du peroxyde d'uranium. Compte-tenu des lois cinétiques de croissance cristalline (d'ordre 1 vis-à-vis de la sursaturation) et d'agglomération (proportionnelle à la vitesse de croissance cristalline), une augmentation de la sursaturation augmente également les vitesses de croissance cristalline et d'agglomération, ce qui a pour conséquence une diminution de la surface réactionnelle, qui devient insuffisante pour atteindre des valeurs faibles d'uranium en sortie du réacteur. C'est pourquoi les ions sulfate ont un double effet en augmentant les cinétiques de croissance cristalline et d'agglomération d'une part et en freinant la cinétique de production de la matière d'autre part.

L'étude expérimentale en réacteur à lit fluidisé a également montré que la distribution de taille des agglomérats ne varie pas en fonction de la hauteur de la colonne, ce qui montre que le réacteur de précipitation à recirculation, avec un taux de recirculation $R > 10$ tend vers le comportement d'un réacteur parfaitement mélangé avec séparation du produit (MSSPR). Dans le cas des réacteurs industriels avec H/D compris entre 0,5 et 2, le fonctionnement peut être encore plus facilement approché par ce modèle.

Le modèle MSSPR est proposé dans le but de décrire le comportement du réacteur à lit fluidisé utilisé dans le cadre de cette thèse. Ainsi, en utilisant l'équation caractéristique du modèle MSSPR dans le cas d'un noyau d'agglomération constant, les données expérimentales de cette étude ont été traitées pour vérifier l'applicabilité du modèle dans le cas de la précipitation du peroxyde d'uranium. Dans tous les cas, l'établissement d'une droite d'équation $\log|Y_k| = \log\beta_0 + \log|I_k|$ avec un indice de corrélation $R^2 = 0,99$, montre que le modèle MSSPR permet de décrire le procédé de précipitation du peroxyde d'uranium en lit fluidisé à taux élevé de recirculation ($R > 10$). Le modèle reste acceptable même pour $5 < R < 10$.

Le modèle proposé et validé expérimentalement pour la précipitation du peroxyde d'uranium en réacteur à lit fluidisé, peut être exploité pour dimensionner et envisager d'autres réacteurs de précipitation à lit fluidisé. Il suffit de définir une valeur de sursaturation et de résoudre l'équation de

bilan de population avec les cinétiques de nucléation, croissance cristalline et agglomération, pour trouver le temps de passage nécessaire et ainsi calculer le volume du réacteur de précipitation.

Pour la suite de ces travaux, 4 voies principales sur les axes thermodynamique, cinétique, essais en réacteur à lit fluidisé et modélisation, restent à parcourir :

Concernant le modèle de solubilité du peroxyde d'uranium, il pourra être enrichi par l'ajout d'espèces non prises en compte tels que des complexes uranyle hydroxyde et uranyle peroxyde.

Les travaux qui n'ont pu être menés concernent l'influence du pH sur le noyau d'agglomération. Ainsi, l'influence du pH, prise en compte à travers la vitesse de croissance cristalline G , est-elle suffisante pour décrire le mécanisme d'agglomération du peroxyde d'uranium ?

Il reste également à poursuivre l'étude expérimentale en réacteur à lit fluidisé afin d'étudier l'influence d'autres paramètres tels que la concentration d'entrée d'uranium, l'optimisation du débit de recirculation, le positionnement des alimentations, ainsi qu'un fonctionnement sur une durée encore plus importante. Il serait également très intéressant d'acquérir des données expérimentales dans les réacteurs de précipitation à l'échelle industrielle.

Enfin, le développement d'un modèle multi-maille pourrait aussi être envisagé pour affiner l'hydrodynamique du réacteur à lit fluidisé.

ANNEXE 1. Caractérisation de la phase liquide par spectroscopie d'émission optique (ICP-AES) lors de l'étude de solubilité

Les mesures de solubilité sont réalisées par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy).

Cette technique d'analyse permet d'analyser plusieurs éléments d'une solution à la fois. Le principe de l'analyse est d'ioniser l'échantillon dans un plasma d'argon (ICP) et de mesurer les intensités de chaque longueur d'onde grâce à des photomultiplicateurs qui détectent la lumière émise par le plasma. Les longueurs d'onde émises par un élément étant caractéristiques de cet élément, il est possible de quantifier chaque élément présent dans l'échantillon dans la mesure où il est présent en quantité supérieure à la limite de détection.

Concernant l'étude de solubilité du peroxyde d'uranium, les analyses ICP-AES sont réalisées au CEA/LDPS par un spectromètre Horiba Jobin Yvon, Modèle Ultima 2 (Figure A1.1) ; la méthode utilisée est « NOPRA_LIQ/SOL_0-10 mg/L ». Des échantillons adaptés à la gamme d'étalonnage, choisie entre 0 et 10 mg/L, sont analysés. La droite d'étalonnage est obtenue à partir des solutions étalons suivantes : 0, 0,2, 0,5, 1, 3, 5 et 10 mg/L (Figure A1.2). Les solutions étalons sont préparées par dilution des étalons (ASSURANCE SPEX CertiPrep 1000 mg/L) dans une solution d'acide nitrique 2% préparée par dilution d'une solution commerciale d'acide nitrique (69 % VWR). Les résultats des analyses sont par la suite multipliés par les coefficients de dilution associés lors du prélèvement pour obtenir les concentrations en solution réelle.



Figure A1.1 - ICP-AES Horiba Jobin Yvon

Date : 03/04/2014 16:00

Page : 2

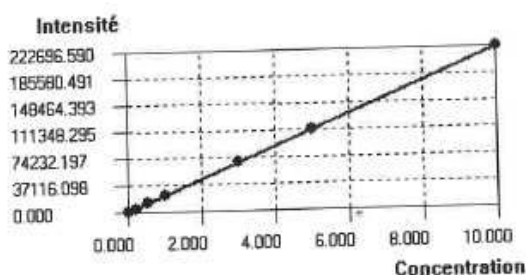
Etalonnage

#	Nom d'échant.	Intensité	Conc. Chim.	Conc. calc.	RSD (%)	Valid.
1.	Etalon 01	730.54	0	0 mg/l		Oui
2.	Etalon 02	6245.66	0.20	0.195 mg/l	2.32	Oui
3.	Etalon 03	13886.28	0.50	0.478 mg/l	4.34	Oui
4.	Etalon 04	27261.86	1.00	0.974 mg/l	2.64	Oui
5.	Etalon 05	83544.53	3.00	3.06 mg/l	1.92	Oui
6.	Etalon 06	136942.00	5.00	5.03 mg/l	0.70	Oui
7.	Etalon 07	270191.61	10.00	9.97 mg/l	0.31	Oui

Raie : U, 385.958 nm
Courbe d'étalonnage : $I = 192.8 + 22220 * C$

Paramètre de la courbe

Sigma : 0.0230431
BEC : 8.68 µg/l
LD : ***
Corrél. : 0.999983
Poids : non utilisé



#	Nom d'échant.	Intensité	Conc. Chim.	Conc. calc.	RSD (%)	Valid.
1.	Etalon 01	519.89	0	0.0147 mg/l		Oui
2.	Etalon 02	4440.49	0.20	0.191 mg/l	4.42	Oui
3.	Etalon 03	11768.10	0.50	0.521 mg/l	4.19	Oui
4.	Etalon 04	21941.74	1.00	0.979 mg/l	2.12	Oui
5.	Etalon 05	67159.80	3.00	3.01 mg/l	0.46	Oui
6.	Etalon 06	110557.71	5.00	4.97 mg/l	0.66	Oui
7.	Etalon 07	222696.59	10.00	10.01 mg/l	0.14	Oui

Page : 1

Date : 03/04/2014 16:00

#	Nom d'échant.	Intensité	Conc. Chim.	Conc. calc.	RSD (%)	Valid.
1.	Etalon 01	870.31	0	0.00403 mg/l		Oui
2.	Etalon 02	6021.20	0.20	0.202 mg/l	0.79	Oui
3.	Etalon 03	13703.64	0.50	0.496 mg/l	0.75	Oui
4.	Etalon 04	26523.98	1.00	0.988 mg/l	1.21	Oui
5.	Etalon 05	78378.92	3.00	2.98 mg/l	0.77	Oui
6.	Etalon 06	132441.18	5.00	5.05 mg/l	1.00	Oui
7.	Etalon 07	261060.93	10.00	9.98 mg/l	0.17	Oui

Raie : S, 181.978 nm
Courbe d'étalonnage : $I = 969.9 + 27006 * C$

Paramètre de la courbe

Sigma : 0.0368077
BEC : 35.9 µg/l
LD : ***
Corrél. : 0.999958
Poids : non utilisé

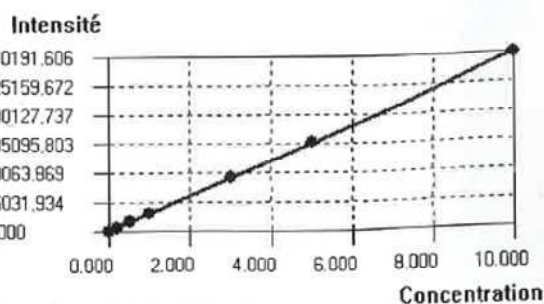


Figure A1.2 - Droite d'étalonnage pour l'uranium (haut) et le soufre (bas) de l'ICP-AES

ANNEXE 2. Méthode de Student

La loi normale (loi de Laplace-Gauss) intervient dans l'étude de phénomènes quantitatifs aléatoires soumis à des multiples causes (aucune d'entre elles n'étant prépondérante), agissant additivement et indépendamment l'une de l'autre et dont la répartition des valeurs s'étale autour de leur moyenne :

$$X = \bar{X} \pm \Delta X_i \quad (\text{A2.1})$$

avec X une variable aléatoire, $\bar{X} = \sum_{i=1}^n \frac{X_i}{n}$ et,

$$\Delta X_i = t_{\%} \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}} \quad (\text{A2.2})$$

$$\sigma_{n-1} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}_i)^2}{n-1}} \quad (\text{appelé écart type de l'échantillon}) \quad (\text{A2.3})$$

L'erreur liée à la mesure est calculé selon :

$$\% \text{ erreur} = \frac{\Delta X_i}{\bar{X}} \cdot 100 \quad (\text{A2.4})$$

Tableau A2.1 - Coefficients t de Student

(n est le nombre de mesures)

n	2	3	4	5	6	7	8	9	10
t_{95}	12,7	4,30	3,18	2,78	2,57	2,45	2,37	2,31	2,26
t_{99}	63,7	9,93	5,84	4,60	4,03	3,71	3,50	3,36	3,25
n	12	14	16	18	20	30	50	100	∞
t_{95}	2,20	2,16	2,13	2,11	2,09	2,04	2,01	1,98	1,96
t_{99}	3,11	3,01	2,95	2,90	2,86	2,76	2,68	2,63	2,57
q_{95}	0,28	0,24	0,21	0,19	0,18	0,12			

ANNEXE 3. Techniques de caractérisation des solides

Les agglomérats formés au cours des expérimentations sont caractérisés du point de vue de leur taille, de leur morphologie et de leur phase cristalline. Ces analyses sont destinées, d'une part, à suivre l'évolution vers un régime stationnaire au sein du réacteur, et, d'autre part, à obtenir des informations sur la structure et le type des agglomérats précipités.

Granulométrie laser

Le granulomètre laser utilise la diffraction laser pour mesurer la distribution de taille de particules. Cette technique consiste à mesurer l'intensité de la lumière diffusée lors du passage d'un faisceau laser à travers un échantillon de particules dispersées. L'image de diffraction, avec l'intensité diffractée et l'angle de diffraction, permet de remonter à une distribution de taille de particules.

Un système typique est constitué de trois éléments principaux :

1. Un banc optique : un échantillon dispersé passe à travers la zone de mesure du banc optique, où le faisceau laser éclaire les particules. Une série de détecteurs mesure avec exactitude l'intensité de la lumière diffractée par les particules de l'échantillon pour les deux longueurs d'onde de lumière rouge et de lumière bleue sur une large gamme d'angles.
2. Préparateurs d'échantillons (accessoires) : la dispersion de l'échantillon est contrôlée par une gamme d'unités de dispersion en voie liquide ou sèche. Celles-ci permettent de garantir que les particules soient envoyées dans la zone de mesure du banc optique à une concentration correcte et dans un état de dispersion stable et approprié. Tous nos échantillons sont analysés en voie liquide.
3. Un logiciel pour piloter l'instrument : le logiciel contrôle le système durant le processus de mesure et analyse les données de diffraction pour calculer la distribution granulométrique. A partir de distributions granulométriques théoriques, le logiciel calcule des images de diffraction qui sont comparées à l'image de diffraction mesurée. Par ajustement de l'image de diffraction calculée à celle mesurée, la distribution de taille est déterminée.

Deux théories sont développées pour analyser l'image de diffraction suivant la taille des particules : la théorie de Mie et la théorie de Fraunhofer. Lorsque la dimension de la particule est grande devant la longueur incidente, ou lorsque le matériau est très absorbant, l'effet de bord des particules contribue pour une part prépondérante dans l'intensité totale diffusée. L'interférence provient alors principalement du contour de la particule, c'est-à-dire de la diffraction créée par la courbure à l'interface. Dans ce cas, le modèle mathématique utilisé pour le calcul de la courbe granulométrique est la théorie de Fraunhofer. Ce modèle présente l'intérêt de s'affranchir totalement des propriétés

optiques de l'échantillon et du milieu porteur : il n'est pas nécessaire de connaître les indices de réfraction. En revanche lorsque la dimension de la particule avoisine la longueur d'onde incidente, la théorie de Fraunhofer n'est plus adaptée à la description de la diffusion car les phénomènes de réflexion et de réfraction interviennent pour une part non négligeable dans l'intensité diffusée. C'est alors la théorie de Mie qui s'applique, laquelle prend en compte les indices de réfraction de l'échantillon et du milieu porteur.

Dans le cas de l'étude des mécanismes d'agglomération, les analyses granulométriques sont réalisées à l'aide d'un granulomètre laser MASTERSIZER 3000 (Malvern) (Figure A3.1), avec une vitesse d'agitation de 1800 min^{-1} . Cet appareil permet une mesure de la taille des particules sur une gamme de $0,01$ à $3500 \mu\text{m}$, après trois mesures de l'échantillon, le traitement des données est réalisé selon la théorie de Mie. Ce granulomètre fournit directement la distribution de taille en volume. Parmi les résultats fournis par cet appareil, il faut noter quatre diamètres caractéristiques : d_{10} , d_{50} , d_{90} et $d_{4,3}$. Ces diamètres représentent la valeur au-dessous de laquelle se trouvent 10%, 50% et 90% du volume des particules, respectivement. Le diamètre $d_{4,3}$ désigne la taille moyenne en volume des particules en sortie du réacteur.



Figure A3.1 - Granulomètre laser utilisé lors de l'étude des mécanismes d'agglomération

Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

La Microscopie Électronique à Balayage (MEB) permet de réaliser des images de la surface d'objets en 3 dimensions avec une haute résolution. Le principe du MEB consiste à balayer un échantillon par un faisceau d'électrons. Les électrons secondaires de très faibles énergies émis suite au bombardement de l'échantillon sont détectés. Leurs signaux sont amplifiés et interprétés pour

conduire à une image fonction de l'intensité reçue. Le MEB réalise donc une topographie de l'échantillon à analyser. Il est également possible de coupler le MEB avec une sonde EDS (Electron Dispersive Spectrometry) afin d'obtenir des informations semi-quantitatives sur la composition de la zone analysée.

Les analyses de l'étude ont été effectuées à l'aide d'un microscope Carl Zeiss MERLIN. L'échantillon a été enrobé dans un petit moule, à l'aide de résine à froid non conductrice. Il a ensuite été métallisé à l'or, à l'aide du métalliseur LEICA EM SCD005, avant de subir un polissage ionique, à l'aide du cross-polisher GATAN Ilion+. Les images ont été prises à la tension de 15 kV et au courant de 5 nA, en électrons rétrodiffusés (BSE). L'EDS utilisé est une sonde de chez Oxford Instruments X-MAX 80 nm².

Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet d'identifier les phases minérales cristallisées et d'estimer leur degré de cristallinité. Le principe de l'analyse est d'envoyer un faisceau de rayons X sur l'échantillon avec un angle connu et de détecter le faisceau diffracté par l'échantillon. En effet, un cristal est constitué de plans atomiques séparés par une distance interréticulaire d_{hkl} (Å) où les indices h, k et l forment un triplé caractéristique d'un plan du cristal. Lorsqu'un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ interagit avec le cristal avec un angle θ , et que la distance caractéristique est un multiple de la longueur d'onde λ , le rayon incident est diffracté avec un angle égal à l'angle incident. La loi de Bragg donne la condition nécessaire à la diffraction (avec n un nombre entier) :

$$n \times \lambda = d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{A3.1})$$

Par conséquent, en faisant varier l'angle d'incidence (θ) du faisceau de rayons X initial et en mesurant l'intensité du faisceau diffracté avec ce même angle θ , les distances interréticulaires et donc la structure de l'échantillon, peuvent être obtenues.

L'analyse DRX est effectuée sur un diffractomètre D8 Advance de Bruker AXS équipé d'un tube en cuivre utilisé à 40 kV et 40 mA et d'un goniomètre avec un pas de 0,02° à la vitesse de 15 s/pas. La gamme d'angle balayée varie de 20 à 80°.

ANNEXE 4. Courbes d'étalonnage des pompes d'alimentation des réactifs

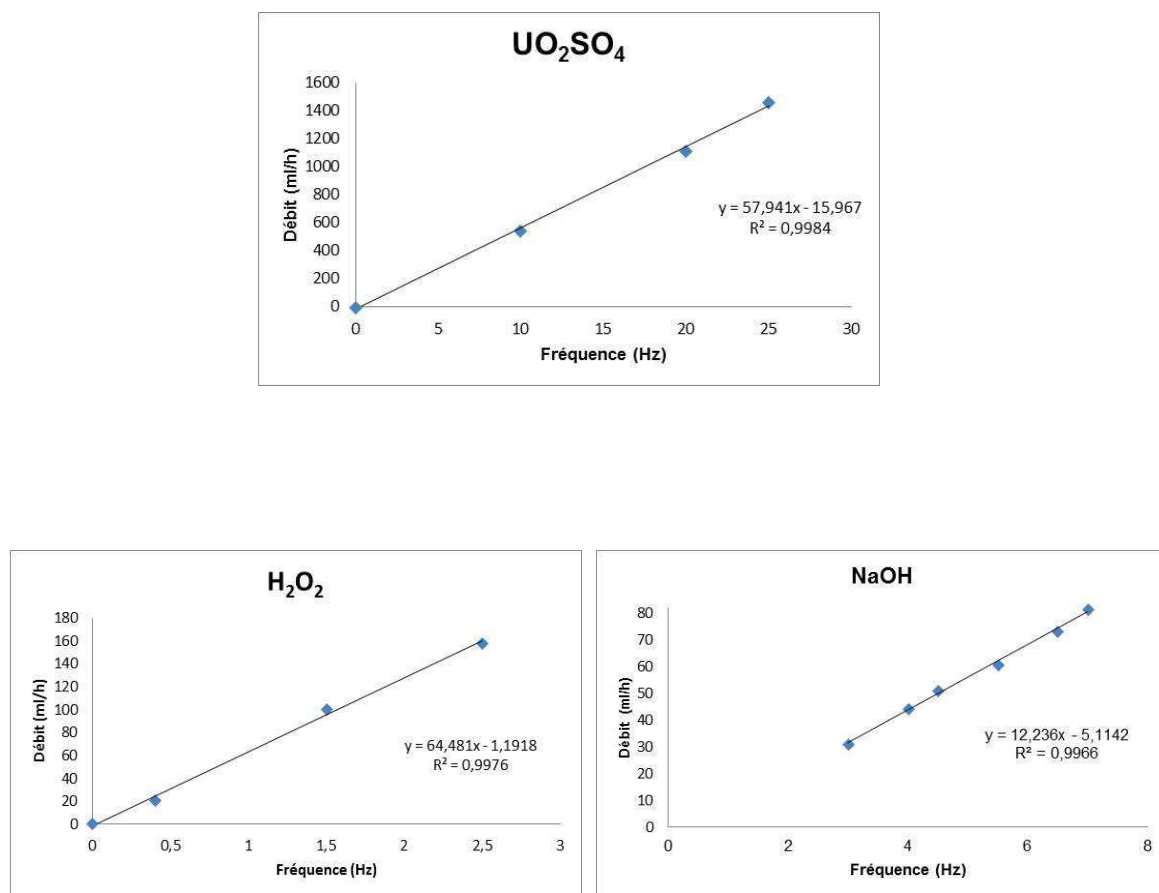


Figure A4.1 - Droites d'étalonnage des pompes d'alimentation

ANNEXE 5. Calcul des décharges du réacteur

Les périodes de décharge sont déterminées à l'aide du bilan matière de façon à maintenir environ 4 kg de phase solide dans le lit.

- Première décharge

La formulation générale du bilan de matière a pour expression :

$$(Flux\ de\ P_j\ entrant) + (Débit\ de\ production\ de\ P_j) = (Flux\ de\ P_j\ sortant) + (Débit\ d'accumulation\ de\ P_j) \quad (A5.1)$$

Cette équation est utilisée pour déterminer l'instant t où la capacité maximale du réacteur est atteinte. Dans le cas du peroxyde d'uranium, il est possible de faire les hypothèses suivantes :

- À $t = 0$, il y a dans le réacteur une quantité M_0 de peroxyde d'uranium tétrahydraté (correspondant à la semence)
- En considérant la réaction de précipitation (5.1), les débits d'alimentation (Tableau 5.1) et l'excès de 50% d'agent précipitant, le débit de production de peroxyde d'uranium tétrahydraté est estimé à 86 g/h
- Vis-à-vis du peroxyde d'uranium et avant le début des décharges, le système est fermé (absence de flux entrant et sortant de peroxyde d'uranium)

L'équation (A2.1) devient :

$$0,086 \frac{kg}{h} * t = M_{max} \quad (A5.2)$$

Sachant que le réacteur estensemencé avec une masse M_0 d'environ 2 kg et que la capacité maximale du réacteur est d'environ 5 kg, l'instant t correspondant à la première décharge est le temps nécessaire pour précipiter 3 kg de peroxyde d'uranium. Concernant les expériences 1, 2 et 4, la première décharge a lieu à $t = 35$ h. Dans le cas de l'expérience 3 (pour laquelle les alimentations sont doublées), le temps est réduit de moitié.

Compte tenu de l'équation (A2.1) et en considérant que le peroxyde d'uranium sort du système avec le flux molaire F_S , le bilan s'écrit :

$$P_{R,UO_4 \cdot 4H_2O} = F_{S,UO_4 \cdot 4H_2O} + \frac{d(n_{UO_4 \cdot 4H_2O})}{dt} \quad (A5.3)$$

avec $P_{R,UO_4 \cdot 4H_2O}$ le débit de production de peroxyde d'uranium selon la réaction de précipitation (5.1),

$F_{S,UO_4 \cdot 4H_2O}$ le flux molaire sortant du réacteur et $\frac{d(n_{UO_4 \cdot 4H_2O})}{dt}$ le terme d'accumulation.

La quantité du solide déchargée du réacteur est calculée de manière à extraire une quantité équivalente à celle de la production, ce qui garantit une quantité constante dans le réacteur, d'environ 4 kg. De cette manière, le terme d'accumulation devient nul. Le Tableau A5.1 montre un exemple caractéristique d'un suivi de décharges dans le réacteur : pour une masse totale finale d'environ 8 kg (dont 2 kg correspondent à la semence initiale).

Tableau A5.1 - Suivi des décharges dans le réacteur

Décharge (#)	t (h)	Masse totale (g d' $\text{UO}_2(\text{O}_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	Masse déchargée (g d' $\text{UO}_2(\text{O}_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	Masse dans le réacteur (g d' $\text{UO}_2(\text{O}_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)
-	34	4900	-	4900
2	36,5	5140	835	4305
3	38	5270	355	4080
4	40	5440	310	3940
5	44	5780	280	4000
6	47	6040	230	4030
7	50,5	6340	240	4090
8	53,5	6600	260	4090
9	57	6900	260	4130
10	60,5	7200	275	4155
11	63,5	7460	260	4155
12	67	7760	255	4200
13	70	8020	260	4200

ANNEXE 6. Techniques pour la caractérisation de la phase liquide lors des essais en lit fluidisé

La concentration d'uranium résiduelle en sortie du réacteur est mesurée tout le long de l'essai, afin de surveiller les fuites en uranium, à l'aide d'un spectromètre de fluorescence X (FX). En outre, les échantillons filtrés et acidifiés (pris aux mêmes points de prélèvement que pour la phase solide), sont envoyés au Service d'Analyses du SEPA (SAN) où ils sont analysés ultérieurement par spectroscopie d'émission optique (*cf.* Annexe 1) pour déterminer le profil d'uranium dans le réacteur.

Spectrométrie de fluorescence X (FX)

La spectrométrie par fluorescence X est une méthode d'analyse chimique qui permet la quantification des éléments présents dans un échantillon. Le principe consiste à exciter l'échantillon avec un rayonnement (rayon X) et à analyser le rayonnement réémis par l'échantillon par fluorescence X qui est caractéristique de la composition de l'échantillon.

L'appareil utilisé est un spectromètre de fluorescence X portable NITON XL3t (Thermo Scientific) et permet d'estimer la concentration de différents éléments, en partie par million (ppm) avec une précision de 20 % pour des concentrations comprises entre 30 et 5000 ppm. Il est notamment calibré pour estimer la concentration d'uranium en solution. Il s'agit d'une méthode semi-quantitative. La source d'excitation de la Niton XL3T est un rayonnement X produit par un tube à rayons X, équipée d'une anode en or, de 50 kV. La durée de la mesure est d'environ 60 secondes par échantillon.

ANNEXE 7. Essai hydrodynamique

Avant de réaliser les expériences de précipitation du peroxyde d'uranium en lit fluidisé et dans le but de vérifier que le débit total du fluide (débits des alimentations + débit de recirculation) permet d'assurer la création du régime « fluidisé », une expérience pour étudier l'hydrodynamique du réacteur a été réalisée.

Mode opératoire

- 1- Préparation d'environ 6,6 L d'une suspension de peroxyde d'uranium pour obtenir une concentration finale d'environ 300 g/L.
- 2- Injection de la suspension préparée dans (1) par le bas de la colonne.
- 3- Mesurer la hauteur initiale du solide. Poursuivre le remplissage de la colonne avec de l'eau jusqu'à atteindre le niveau de recirculation.
- 4- Arrêter l'injection d'eau. La seule entrée à la colonne se fait alors par la recirculation.
- 5- Suivre l'évolution de la hauteur du solide au cours du temps. Mesurer la hauteur finale du solide, lorsqu'aucune variation n'est observée.
- 6- La gamme des débits analysés, varie entre 6,6 et 36 L/h (15 L/h étant le débit nominal).

Résultats

Le Tableau A7.1 et la Figure A7.1 présentent les résultats de l'essai hydrodynamique dans la colonne de précipitation de cette étude.

Tableau A7.1 - Essai hydrodynamique

Débit (L/h)	Vitesse (m/s)	H ₀ (cm)	H _f (cm)	%Expansion
6,7	8,4*10 ⁻⁴	185	251	35,7
10,6	1,3*10 ⁻³	185	303,5	64,1
13,3	1,7*10 ⁻³	185	306,5	65,7
16,0	2,0*10 ⁻³	185	308	66,5
18,0	2,3*10 ⁻³	185	310	67,6
21,0	2,6*10 ⁻³	185	312,5	68,9
23,0	2,9*10 ⁻³	185	313	69,2
25,3	3,2*10 ⁻³	185	314	69,7
27,9	3,5*10 ⁻³	185	315	70,3
31,3	3,9*10 ⁻³	185	315,5	70,5
33,9	4,3*10 ⁻³	185	316	70,8
35,9	4,5*10 ⁻³	185	Entraînement de fines particules	
Vitesse d'entraînement (m/s) > 4,3*10 ⁻³				

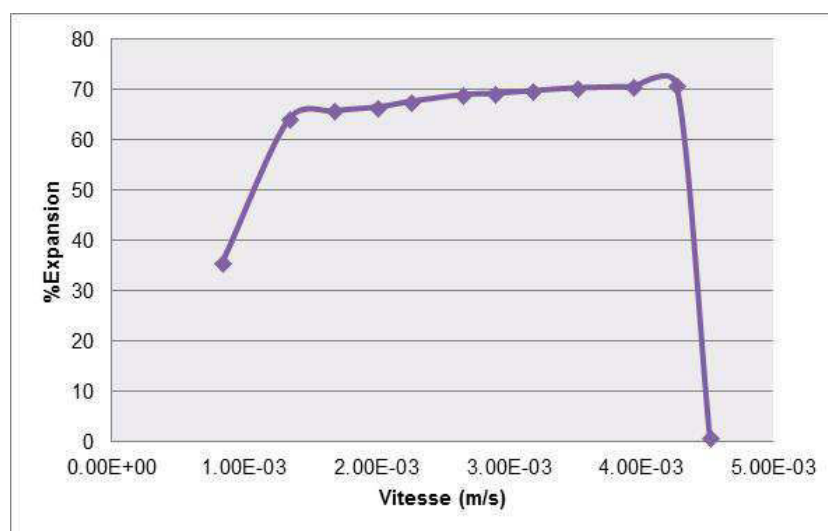


Figure A7.1 - Essai hydrodynamique

Ces résultats permettent de vérifier que dans le cas de chacune des expériences de précipitation du peroxyde d'uranium, nous sommes dans un régime de fluidisation établie (le débit total du fluide est 15 L/h). Il est possible d'augmenter le débit total du fluide (soit en intervenant sur le débit de recirculation soit sur celui des alimentations) jusqu'à 30 L/h, au-delà de cette valeur l'entraînement de fines particules devient significatif.

ANNEXE 8. Distributions expérimentales de taille des particules

Les Tableaux A8.1, A8.2, A8.3 et A8.4 et les Figures A8.1, A8.2, A8.3 et A8.4 montrent la distribution expérimentale de taille des particules pour les expériences 1, 2, 3 et 4, respectivement.

Tableau A8.1 - Distribution expérimentale de taille des particules pour l'expérience 1

Li (µm)	%V
0,04	0
0,07	0,006061
0,1	0,011887
0,2	0,019574
0,3	0,029279
0,4	0,038318
0,5	0,049401
0,6	0,05116
0,7	0,055009
0,8	0,050802
0,9	0,050396
1	0,048289
1,1	0,044484
1,2	0,048727
1,3	0,05297
1,4	0,045769
1,6	0,050802
1,8	0,043196
2	0,040241
2,2	0,044484
2,4	0,038982
2,6	0,031782
3	0,035554
4	0,017685
5	0
6	0
6,5	0
7	0
7,5	0
8	0
8,5	0,041961
9	0,059341
10	0,08853
11	0,151247
12	0,194909
13	0,233066

14	0,274615
15	0,294975
16	0,315333
17	0,349678
18	0,385719
19	0,423455
20	0,512482
22	0,667267
25	1,074604
28	1,855622
32	3,238654
36	5,025165
38	6,304776
40	7,059029
45	8,171293
50	9,343983
53	9,662931
56	9,594697
63	8,984823
71	7,171283
75	5,22936
80	4,073056
85	2,993246
90	2,151124
95	1,411517
100	0,958838
106	0,567552
112	0,231012
125	0
130	0
140	0
145	0
150	0
160	0
170	0
180	0
190	0
200	0
212	0
242	0
250	0
300	0
400	0
500	0
600	0

700	0
800	0
900	0
1000	0
1100	0
1200	0
1300	0
1400	0
1500	0
1600	0
1700	0
1800	0
1900	0
2000	0
2100	0
2200	0
2300	0
2400	0
2500	0

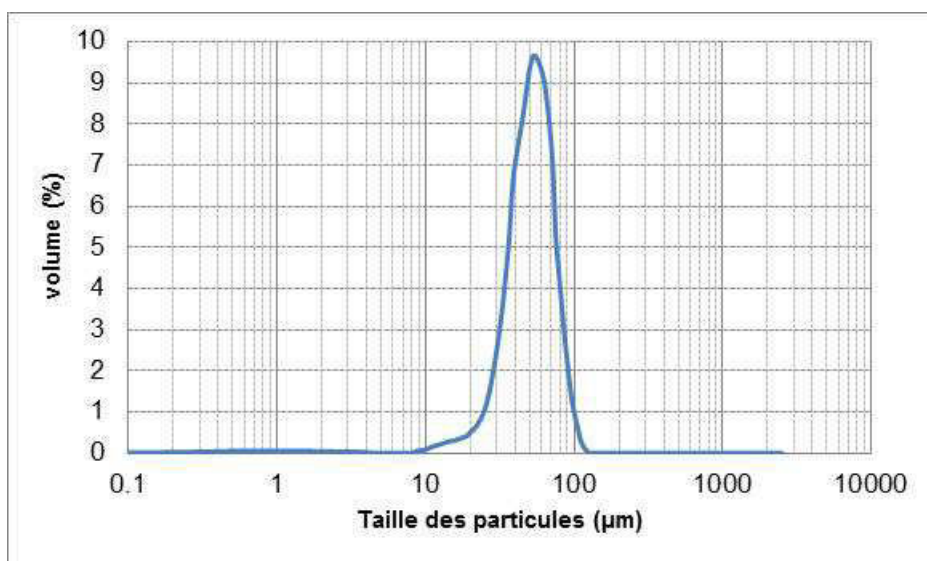


Figure A8.1 - Distribution expérimentale de taille des particules (Expérience 1)

Tableau A8.2 - Distribution expérimentale de taille des particules pour l'expérience 2

Li (µm)	%V
0,04	0,002812
0,07	0,014454
0,1	0,029482
0,2	0,050180
0,3	0,077804
0,4	0,098412
0,5	0,119625
0,6	0,146409
0,7	0,173165
0,8	0,212019
0,9	0,233500
1	0,245676
1,1	0,254608
1,2	0,260299
1,3	0,272856
1,4	0,272876
1,6	0,284712
1,8	0,288441
2	0,291740
2,2	0,305530
2,4	0,288188
2,6	0,282961
3	0,265672
4	0,230564
5	0,315374
6	0,652184
6,5	1,020682
7	1,386212
7,5	1,793816
8	2,281094
8,5	2,868667
9	3,368120
10	4,053655
11	4,846047
12	5,456986
13	5,901764
14	6,090600
15	6,120079
16	5,953404
17	5,697307
18	5,377671
19	4,981968

20	4,541744
22	3,870048
25	2,720915
28	1,762982
32	1,332693
36	1,270515
38	1,406321
40	1,498145
45	1,572691
50	1,581540
53	1,471498
56	1,366279
63	1,105691
71	0,724007
75	0,413241
80	0,263203
85	0,160112
90	0,070759
95	0,000000
100	0,000000
106	0,000000
112	0,000000
125	0,000000
130	0,000000
140	0,000000
145	0,000000
150	0,000000
160	0,000000
170	0,000000
180	0,000000
190	0,000000
200	0,000000
212	0,000000
242	0,000000
250	0,000000
300	0,000000
400	0,000000
500	0,000000
600	0,000000
700	0,000000
800	0,000000
900	0,000000
1000	0,000000
1100	0,000000
1200	0,000000

1300	0,000000
1400	0,000000
1500	0,000000
1600	0,000000
1700	0,000000
1800	0,000000
1900	0,000000
2000	0,000000
2100	0,000000
2200	0,000000
2300	0,000000
2400	0,000000
2500	0,000000

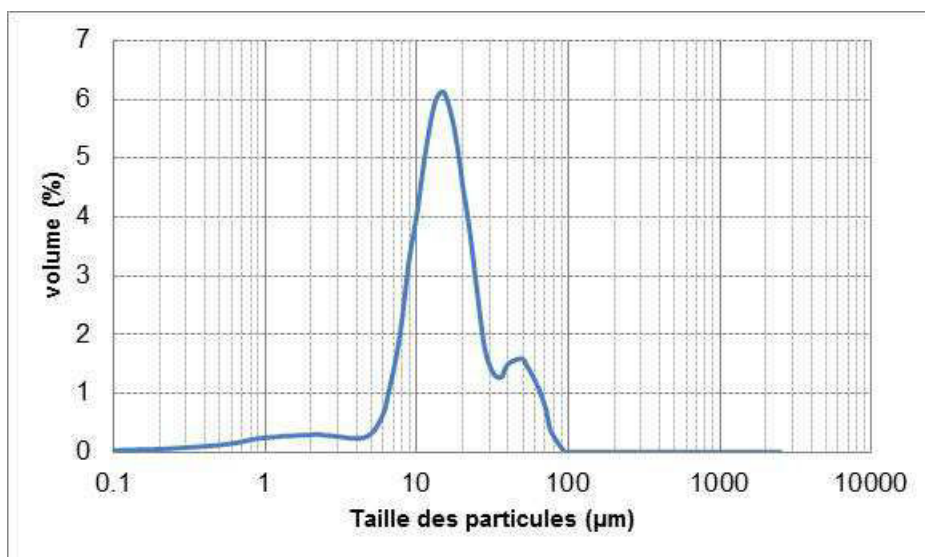


Figure A8.2 - Distribution expérimentale de taille des particules (Expérience 2)

Tableau A8.3 - Distribution expérimentale de taille des particules pour l'expérience 3

Li (µm)	%V
0,04	0,009980682
0,07	0,008978858
0,1	0,008050084
0,2	0,021747376
0,3	0,054880901
0,4	0,042417899
0,5	0,016084171
0,6	0,007874174
0,7	0,013969757
0,8	0,026878167
0,9	0,036566344
1	0,040877694
1,1	0,045188195
1,2	0,049498067
1,3	0,053807462
1,4	0,058116486
1,6	0,064507602
1,8	0,079227078
2	0,088568338
2,2	0,097907755
2,4	0,098996134
2,6	0,116582834
3	0,110355381
4	0,124758526
5	0,144757543
6	0,165357653
6,5	0,188326117
7	0,193721621
7,5	0,208084056
8	0,211323415
8,5	0,213126028
9	0,226050445
10	0,238453217
11	0,263597802
12	0,296988401
13	0,331812682
14	0,377757161
15	0,426572314
16	0,46713597
17	0,509134401
18	0,540009395
19	0,570883426

20	0,5877623
22	0,572383798
25	0,477295908
28	0,348366085
32	0,258030407
36	0,329097092
38	0,584159784
40	0,839660428
45	1,426087401
50	2,629798335
53	3,646429823
56	4,393478244
63	5,643405697
71	7,025333201
75	7,818825695
80	7,941311489
85	7,73173869
90	7,258730942
95	6,439033987
100	5,807651295
106	5,100074145
112	4,406515272
125	3,425178268
130	2,617179923
140	2,005018779
145	1,350073031
150	1,079850487
160	0,75631538
170	0,426252056
180	0,226050445
190	0
200	0
212	0
242	0
250	0
300	0
400	0
500	0
600	0
700	0
800	0
900	0
1000	0
1100	0
1200	0

1300	0
1400	0
1500	0
1600	0
1700	0
1800	0
1900	0
2000	0
2100	0
2200	0
2300	0
2400	0
2500	0

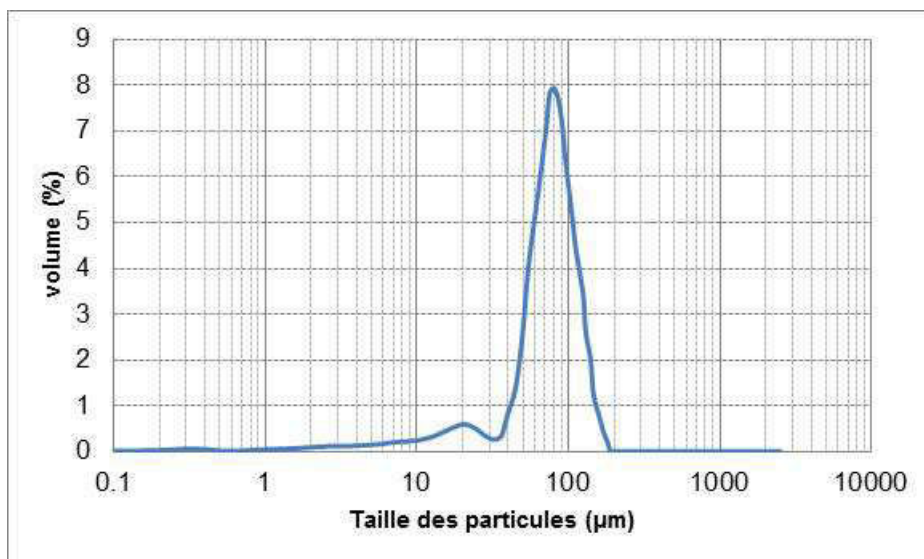


Figure A8.3 - Distribution expérimentale de taille des particules (Expérience 3)

Tableau A8.4 - Distribution expérimentale de taille des particules pour l'expérience 4

Li (μm)	%V
0,04	0,00230904
0,07	0,00593504
0,1	0,00744957
0,2	0,00958337
0,3	0,0147446
0,4	0,02539942
0,5	0,03869928
0,6	0,04007731
0,7	0,03016452
0,8	0,01989851
0,9	0,01127953
1	0,01260944
1,1	0,01393909
1,2	0,01526855
1,3	0,00829893
1,4	0,01792705
1,6	0,01492388
1,8	0,01127953
2	0,01260944
2,2	0,01393909
2,4	0,00763428
2,6	0,01659786
3	0,01392589
4	0,01385423
5	0,02083807
6	0,01821696
6,5	0,01659786
7	0,01792705
7,5	0,01925616
8	0,02058519
8,5	0,02191416
9	0,02324308
10	0,03152361
11	0,04181728
12	0,0610742
13	0,07469037
14	0,0985988
15	0,11553695
16	0,13380373
17	0,15339912
18	0,15108002
19	0,17200372

20	0,15540483
22	0,13939095
25	0,06235638
28	0,01758431
32	0,00994925
36	0
38	0
40	0
45	0
50	0,83222337
53	1,69860834
56	2,48528749
63	4,13394881
71	6,34567759
75	7,9748758
80	8,69724216
85	9,12724739
90	9,15777379
95	8,78447588
100	8,28825766
106	7,53543698
112	6,47863778
125	4,82104348
130	3,52283021
140	2,68009459
145	1,87404215
150	1,50874211
160	1,0807224
170	0,65742478
180	0,36026775
190	0
200	0
212	0
242	0
250	0
300	0
400	0
500	0
600	0
700	0
800	0
900	0
1000	0
1100	0
1200	0

1300	0
1400	0
1500	0
1600	0
1700	0
1800	0
1900	0
2000	0
2100	0
2200	0
2300	0
2400	0
2500	0

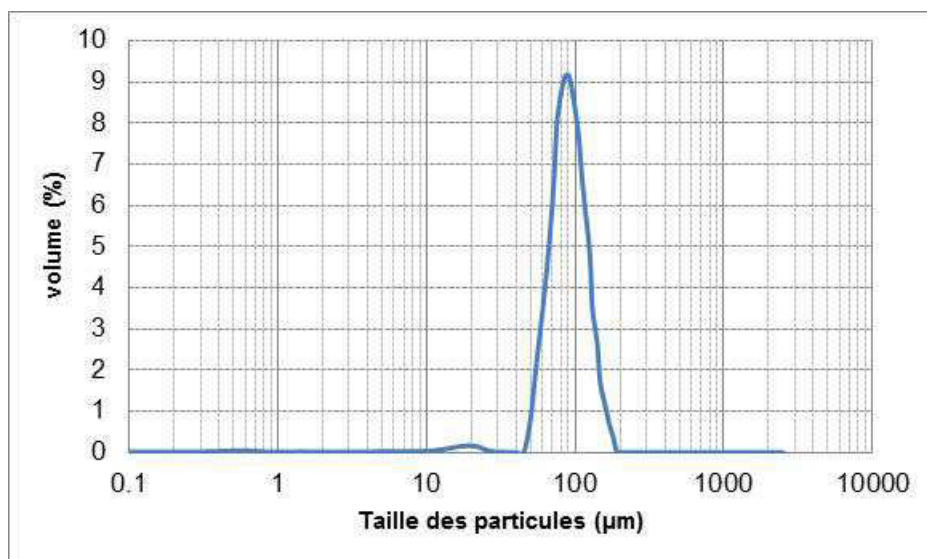


Figure A8.4 - Distribution expérimentale de taille des particules (Expérience 4)

Titre : Modélisation du procédé de précipitation du peroxyde d'uranium en réacteur à lit fluidisé

Résumé - Les minerais d'uranium sont généralement peu concentrés avec des teneurs en uranium inférieures à 1%. Pour éviter le transport inutile de tonnages importants sur de longues distances, des opérations de purification et de concentration s'effectuent à proximité immédiate des sites miniers. Après purification, l'uranium est précipité pour conduire à un concentré solide appelé couramment « Yellow-Cake » et contenant entre 70 et 76% d'uranium. Cette thèse apporte une contribution à l'étude du procédé de précipitation du Yellow-Cake, sous forme de peroxyde d'uranium, en réacteur à lit fluidisé. Afin de mieux comprendre tous les mécanismes mis en jeu au cours de la précipitation, nous avons développé des méthodes permettant de mettre au point un modèle de solubilité, de compléter les données cinétiques et de proposer un modèle décrivant le procédé de précipitation en réacteur à lit fluidisé.

Les cinétiques de nucléation et de croissance cristalline ont été déterminées par Planteur (2013). L'identification de la loi cinétique d'agglomération consiste en la détermination du noyau d'agglomération en fonction des paramètres influençant le mécanisme d'agglomération. Plus précisément, dans le cas du peroxyde d'uranium, le mécanisme d'agglomération est caractérisé par un noyau d'agglomération constant par rapport à la taille des particules, mais proportionnel à la vitesse de croissance cristalline (ordre 1 vis-à-vis de la sursaturation) et une vitesse d'agglomération freinée significativement par une augmentation du taux de cisaillement.

L'étude expérimentale du procédé de précipitation du peroxyde d'uranium en réacteur à lit fluidisé a porté sur l'influence des conditions opératoires sur la qualité du produit final obtenu : vitesse d'agitation, capacité du réacteur et teneur en sulfate. À partir des données expérimentales obtenues en réacteur à lit fluidisé sur une installation pilote, un modèle de réacteur parfaitement mélangé avec séparation de la phase solide (MSSPR) est développé avec succès pour le procédé de précipitation du peroxyde d'uranium. Le modèle proposé peut ensuite être mis à profit pour dimensionner les précipitateurs à lit fluidisé du type MSSPR.

Mots clés : peroxyde d'uranium, précipitation, réacteur à lit fluidisé

Title: Process modelling on the uranium peroxide precipitation in a fluidized-bed reactor

Abstract - Currently exploited uranium deposits contain less than 1% of uranium. Once uranium ore has been extracted, it is transported to a processing plant. Purification and concentration are required in order to reduce the cost of uranium transportation. The precipitation of uranium present inside mill leach solutions produces a solid known as yellow cake. This precipitate contains around 75% uranium. This PhD thesis deals with the yellow cake precipitation process in a fluidized-bed reactor. The process produces uranium peroxide. We develop methods for studying the kinematic mechanisms that take place during the precipitation process. We provide a global model of the uranium peroxide precipitation process in a fluidized-bed reactor.

Planteur (2013) studies the kinematics of uranium peroxide nucleation and crystal growth. His thesis work presents a parametric study that quantifies the influence of operating parameters on the agglomeration mechanism. The uranium peroxide agglomeration kernels are found to be particle size-independent, directly proportional of the crystal growth rate, and inversely proportional to the average shear rate.

Our experiment stresses the influence of key operating parameters on the yellow cake precipitation in a fluidized-bed reactor. We investigate the effects of stirring speed, feed flow, and sulfate concentration on the uranium peroxide precipitation. We use our experimental results for modeling the precipitation process. We propose a model called Mixed Suspension Separated Product Removal (MSSPR). The successful application of this model reveals its potential for sizing fluidized-bed reactors at the industrial scale.

Keywords: uranium peroxyde, precipitation, fluidized-bed reactor