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

UNIVERSITÉ DE LORRAINE
École nationale supérieure des industries chimiques
Laboratoire réactions et génie des procédés

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET INGÉNIERIE DES RESSOURCES, PROCÉDÉS, PRODUITS, ENVIRONNEMENT (RP2E)

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR

de

L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

SPÉCIALITÉ GÉNIE DES PROCÉDÉS ET DES PRODUITS

par

Philippe MARC

Ingénieur ENSCM
Master en Chimie séparative, matériaux et procédés

Étude de réactions hétérogènes autocatalytiques
Application à la dissolution du dioxyde d'uranium

Soutenue le 17 décembre 2014 devant la commission d'examen

Rapporteurs :	**Fabienne ESPITALIER**	(École des Mines d'Albi-Carmaux)
	François PUEL	(LGPM, École Centrale Paris)
Examinateurs :	**Émilie BOSSÉ**	(AREVA NC)
	Richard LAUCOURNET	(CEA Grenoble)
	Philippe LETELLIER	(Technologie Servier)
	Alastair MAGNALDO	(CEA Marcoule)
	Édouard PLASARI	(LRGP, ENSIC)
	Éric SCHAER	(LRGP, ENSIC)
Invité :	**Jean-Léon HOUZELOT**	(LRGP, ENSIC)

Thèse réalisée au sein du Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
Département radiochimie et procédés
Service d'études du recyclage des combustibles et d'analyses
Laboratoire d'études de dissolution

AVERTISSEMENT

Ce mémoire de thèse UDL est classé **confidentiel** pendant 5 ans renouvelables à compter de la date de soutenance. Durant cette période, toute reproduction doit être soumise à l'accord d'AREVA NC et du CEA.

Le lecteur est tenu à la confidentialité quant aux informations contenues dans ce document.

En l'absence de renouvellement de la durée de confidentialité, ce mémoire de thèse tombe dans le domaine public le 17 décembre 2019.

Remerciements

Remerciements

Le travail réalisé au cours de cette thèse n'aurait pas été possible sans l'aide d'un certain nombre de personnes que je tiens à remercier.

Je souhaite ainsi remercier les membres du jury qui ont bien voulu consacrer un peu de leur temps à l'évaluation de ce travail : Édouard Plasari pour avoir présidé le jury qui a évalué ces travaux, Fabienne Espitalier et François Puel pour avoir rapporté ce travail, ainsi que Richard Laucournet, Philippe Letellier et Jean-Léon Houzelot pour avoir accepté d'en examiner le contenu. Merci pour votre relecture attentive de ce manuscrit, ainsi que pour les remarques et questions constructives que vous y avez apporté.

Mes remerciements vont également à Nathalie Herlet, Jean-Marc Adnet et Christine Rostaing pour votre accueil bienveillant au sein de votre service, pour vos relectures de documents pas toujours très concis, et les validations de commandes presque toujours urgentes ! Merci également à Stéphane Grandjean pour l'intérêt que vous avez porté à ces travaux tout au long de ces trois années.

Je remercie Andrea Salvatores pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire, et pour tous les bons moments passés ensemble. Andrea, merci également pour ton suivi attentionné de ce travail, et pour tes remarques qui m'ont permis d'avancer.

Merci à Émilie Bossé, qui a suivi le déroulement de cette thèse pour Areva. Merci pour tes encouragements tout au long de ces trois années, ta disponibilité et tes remarques constructives pendant les réunions d'avancement, même quand le climat s'y opposait ! Merci également pour avoir choisi, lorsque tu as été appelée à d'autres fonctions, de suivre mes travaux jusqu'au bout : j'y ai été très sensible.

Un très grand merci également à Éric Schaer, mon directeur de thèse, pour ces trois années passées à travailler avec toi. Malgré l'éloignement, tu as toujours su être présent et disponible pour moi. Merci pour tes encouragements et ton enthousiasme qui m'ont toujours motivé, ainsi que pour ton aide et tes précieux conseils, et à bientôt autour d'une bonne table !

Comment oublier Alastair Magnaldo, mon encadrant ? Impossible : je te dois tellement. Merci à toi d'avoir fait grandir en moi cette passion pour la science et la recherche. Merci pour ces trois années qui ont été grâce à toi une très belle période de ma vie. J'ai appris énormément à tes côtés. Appris ce qu'est vraiment un chercheur : quelqu'un de libre, de curieux, qui ose, explore, en ayant toujours l'envie d'apporter de la nouveauté, de l'innovation… Et qui ne se prend pas trop au sérieux ! Appris également énormément sur moi-même, au travers des valeurs que tu m'as transmises : je crois que cela fait également partie des choses qui te tiennent à cœur. Je ressors vraiment grandi de ces années passées à tes côtés. Je te souhaite de continuer à t'épanouir dans ta vie : tu fais partie pour moi de ces personnes rares que l'on croise dans une vie, et qui vous marquent à jamais.

Merci à Jacques Dauby et à Corinne Dumont pour m'avoir accueilli pour mes expériences en inactif. Un grand merci également à Christelle Nava, Isabelle Solhinac et Claire Laluc, pour votre accueil au sein du laboratoire L6, et pour m'avoir, grâce à vos conseils, appris à travailler « pour de vrai » en boîte à gants ! Mes remerciements vont également à Jérémy Godard et Pierre Olivier qui, le temps d'un stage, ont apporté avec enthousiasme leur contribution à ce travail. Merci à Thibaut Delahaye, Philippe Coste et Marc Bataille du LEMA pour la fabrication de ces belles pastilles de dioxyde d'uranium, qui ont malheureusement connu un triste sort… !

Je tiens également à adresser mes remerciements aux personnes des ateliers mécanique et électrique de l'installation Atalante, et notamment à Laurent Loumy et Elian Champetier pour leur implication précieuse dans la conception et la réalisation des cellules de dissolution.

Merci à Bernard Boullis et Christophe Poinssot qui, voilà presque cinq ans, m'ont fait découvrir au travers de leurs cours les problématiques passionnantes liées au recyclage des combustibles nucléaires usés et au cycle du combustible nucléaire.

Ces trois années passées dans l'installation Atalante ont également été l'occasion de beaucoup de bons moments avec mes collègues du LED et du premier étage. Merci à vous tous pour votre soutien et votre bonne humeur ! Merci à Sophie Lalleman pour ton suivi de mes travaux, tes nombreux conseils et remarques qui m'ont beaucoup aidé, et les bons moments passés en pause !

Chaque journée passée à Marcoule a été rythmée par cet immuable moment de poésie, de philosophie et de bon goût qu'était le déjeuner. Merci donc à Francis Canton, Laurent Couston, Laurent Guillerme et José Neri Quiroz pour avoir animé, au côté d'Alastair, ces repas de midi qui n'avaient en fait pas grand-chose à voir avec la description faite précédemment !

Merci à mes parents pour m'avoir toujours laissé libre de mes choix, et m'avoir permis d'arriver là où j'en suis aujourd'hui. Enfin, merci à Flora, qui a toujours été là au cours de ces trois années, et a réussi à supporter mes moments de mauvaise humeur lorsque rien ne voulait marcher au laboratoire…

Sommaire

Remerciements **5**

Sommaire **9**

Introduction **15**

Chapitre 1 − Étude bibliographique **21**

Plan du chapitre 1 25
Notations utilisées dans le chapitre 1 27
1.1. Recyclage des combustibles nucléaires usés 29
1.2. Approche générale des réactions solide-liquide 34
1.3. Dissolution du dioxyde d'uranium par l'acide nitrique 36
1.4. Une réaction autocatalytique ? 54
1.5. Paramètres physico-chimiques influençant les vitesses de dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique 61
1.6. Conclusions de l'étude bibliographique 71
Références bibliographiques du chapitre 1 73
Liste des figures du chapitre 1 77
Liste des tableaux du chapitre 1 79

Chapitre 2 − Observations microscopiques **81**

Plan du chapitre 2 85
Notations utilisées dans le chapitre 2 87
2.1. Description de l'appareil 89
2.2. Dissolution d'une pastille de dioxyde d'uranium 90
2.3. Intérêt du travail sur les fragments déchaussés 92
2.4. Développement des dispositifs expérimentaux 94
2.5. Extraction des vitesses de dissolution par traitement d'images 98
2.6. Vitesses de dissolution et paramètres de la réaction mesurés 104
2.7. Conclusions sur les acquisitions par microscopie optique 114
Références bibliographiques du chapitre 2 117
Liste des figures du chapitre 2 119
Liste des tableaux du chapitre 2 121

Chapitre 3 − Autocatalyse et failles **123**

Plan du chapitre 3 127
Notations utilisées dans le chapitre 3 129
3.1. Réaction autocatalysée dans un milieu parfaitement confiné 131
3.2. Simulations numériques dans une faille 136
3.3. Conclusions sur l'étude de la réaction dans les failles 144
Références bibliographiques du chapitre 3 147

Liste des figures du chapitre 3 149

Chapitre 4 − Le rôle des bulles 151

Plan du chapitre 4 155
Notations utilisées dans le chapitre 4 157
4.1. Étude bibliographique 159
4.2. Conclusions de l'étude bibliographique et plan d'expériences 167
4.3. Dissolution en présence de particules hydrophobes dans la solution d'attaque 169
4.4. Ajout d'un train de bulles lors de la dissolution continue d'un tube de cuivre 179
4.5. Ajout artificiel de bulles 184
4.6. Conclusions de l'étude sur le rôle des bulles 185
Références bibliographiques du chapitre 4 187
Liste des figures du chapitre 4 193
Liste des tableaux du chapitre 4 195

Chapitre 5 − Modélisation de la réaction 197

Plan du chapitre 5 201
Notations utilisées dans le chapitre 5 203
5.1. Résumé phénoménologique de la réaction de dissolution 207
5.2. Modèles de réactions solide-liquide existants 207
5.3. Modélisation du bullage dans la littérature 211
5.4. Intégration du rôle des bulles dans le modèle 214
5.5. Présentation du modèle 224
5.6. Résultats obtenus avec le modèle 231
5.7. Conclusions sur le modèle proposé 240
Références bibliographiques du chapitre 5 243
Liste des figures du chapitre 5 249
Liste des tableaux du chapitre 5 251

Conclusions de l'étude 253

Perspectives 259

Annexes 265

Plan des annexes 269
Données des figures 271
Plans des cellules 277
Programme de simulation 278
Liste des figure des annexes 291
Liste des tableaux des annexes 293

Résumé **296**

Abstract **296**

Introduction

Introduction

Le combustible nucléaire usé se compose d'environ 96 % de matière valorisable (95 % de dioxyde d'uranium et 1 % de dioxyde de plutonium). Ce pourcentage conséquent de matière valorisable a poussé certains pays à faire le choix de recycler ces combustibles.

Parmi les procédés développés pour récupérer les produits valorisables, les procédés hydrométallurgiques constituent actuellement la voie de référence pour le recyclage des combustibles nucléaires usés. Présente en tête de ces procédés, la dissolution des combustibles nucléaires en est une étape importante : la mise en solution des combustibles est indispensable pour pouvoir réaliser les étapes d'extraction liquide-liquide permettant de faire le tri entre matière valorisable et déchets ultimes.

Ces procédés, comme beaucoup d'autres dans l'industrie, ont fait l'objet d'efforts de compréhension et de modélisation afin d'en optimiser le fonctionnement en matière d'impact environnemental, de sûreté et de coûts. La modélisation est un outil indispensable dans une démarche d'optimisation :

- elle permet de tester et valider la compréhension des mécanismes en présence,
- en fonction de la robustesse du modèle développé, il est possible de tester l'influence des différents paramètres identifiés afin de déterminer les conditions de fonctionnement optimal du procédé en l'état.

Ces modèles permettent par la suite de proposer des évolutions, voire des innovations pour la réalisation de l'opération étudiée.

Cette démarche est particulièrement importante dans l'industrie nucléaire, à la fois par le besoin élevé de sûreté des procédés employés, mais également par les coûts engendrés lors de la construction des installations et par l'exploitation des procédés.

Les réactions de dissolution sont présentes dans de nombreuses industries : activités extractives et minières, pharmaceutiques, hydrométallurgie par exemple. Malgré cette importance, les mécanismes chimiques et physico-chimiques de ces réactions demeurent mal

compris, et les données disponibles dans la littérature varient fortement d'une étude à l'autre, voire se contredisent. Cet état tient aux difficultés à caractériser les solides et à la complication de ces réactions, complication particulièrement exacerbée dans le cas de la réaction de dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique. Les phénomènes d'importance identifiés sont ainsi nombreux, avec par exemple l'évolution rapide et non uniforme de l'interface solide-liquide, l'influence des produits de la réaction sur les vitesses de dissolution et l'importance du transport de matière. Les rôles d'autres éléments restant quant à eux à déterminer ou à clarifier (bulles, hydrodynamique).

Ce manque de compréhension du mécanisme de la réaction de dissolution se traduit par l'absence de modèles satisfaisants de cette réaction. Ainsi, dans l'état actuel, le pilotage de l'étape de dissolution consiste à appliquer au combustible des temps de dissolution enveloppes et non pas optimisés, garantissant avec une grande marge de sécurité la mise en solution totale des combustibles. Il est par exemple actuellement impossible de prévoir :

- l'impact de certains paramètres des combustibles comme le taux de combustion,
- l'effet de modification de paramètres de l'étape de dissolution comme la concentration en acide nitrique de l'alimentation, la température, le temps de séjour du combustible à dissoudre, l'hydrodynamique…

Ce point constitue un verrou indispensable à lever pour permettre le développement de modèles de ce processus. Ces modèles permettront à leur tour de faire des propositions pour en optimiser la réalisation.

Ce travail de thèse a ainsi pour objectif :

- l'amélioration de la compréhension des mécanismes chimiques et physico-chimiques de la réaction de dissolution,
- la proposition d'un modèle de la réaction intégrant les éléments de compréhension apportés.

Le premier chapitre de ce manuscrit, après une présentation du contexte industriel dans lequel s'inscrit la dissolution des combustibles nucléaires usés, présente un état des connaissances de la réaction de dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique, en abordant la chimie de cette réaction et ses paramètres d'influence, avec notamment la présence d'un mécanisme autocatalytique.

Le manque de compréhension de nombreux phénomènes qui ressort de cette bibliographie a conduit à réétudier l'ensemble des hypothèses formulées.

Le second chapitre présente ainsi l'étude des mécanismes et l'acquisition des vitesses de la réaction réalisées par microscopie optique.

Les observations mettent en évidence un impact important du développement des sites préférentiels d'attaque sur le mécanisme global : cela conduit au délitement du massif, et à la dissolution des fragments déchaussés dans le milieu réactionnel suivant un mécanisme et une cinétique propre. Ces fragments se dissolvent notamment en l'absence de bullage, et en apparence de manière uniforme. En employant une méthode de mesure des vitesses de dissolution par acquisition et traitement de séquences d'images de ces fragments en cours de dissolution, il est possible, pour la première fois, de mettre en évidence avec certitude l'existence d'un mécanisme autocatalytique, et d'accéder à une mesure des vitesses « vraies » de la réaction chimique.

La mise en évidence d'un mécanisme autocatalysé amène la question de la réactivité dans les failles, qui constituent des éléments de volume confinés propices à l'accumulation des produits de la réaction, et donc des espèces catalytiques, et constitue le troisième chapitre.

La modélisation d'une réaction autocatalysée, ayant lieu dans un élément de volume parfaitement confiné (sans échange de matière avec le milieu extérieur), accompagnée de simulations numériques de la réaction dans les failles du solide, font apparaître qu'un transport de matière purement diffusif ne constitue pas un apport de réactifs suffisant pour y entretenir la réaction : celle-ci finit par s'étouffer par manque de réactifs, et les failles ne devraient donc pas se développer, contrairement à ce qui est rapporté dans la littérature. Ce point fait l'objet du troisième chapitre.

Le quatrième chapitre aborde le rôle d'un phénomène jusqu'à présent négligé dans le mécanisme de la réaction : le bullage. Ce phénomène a en effet lieu préférentiellement dans les failles, et l'éjection de bulles de gaz entraîne vraisemblablement des flux de matière convectifs importants en leur sein : ces flux permettent d'y transporter beaucoup plus efficacement les réactifs, et expliquent leur développement. Ainsi, lorsque le bullage est inhibé par l'ajout de produits hydrophobes, les failles ne se développent pas. Cette inhibition du bullage et du développement des failles fait également fortement chuter les vitesses de dissolution, mettant en évidence un lien fort entre bullage, développement des failles, et vitesse globale de réaction.

Enfin, le cinquième chapitre est consacré à l'élaboration d'un modèle de la dissolution d'un massif. Le solide est découpé en couches de fragments, reliés entre eux par des failles. La réactivité dans ces failles suit une loi cyclique, du fait de l'éjection périodique de bulles : elle peut ainsi être définie par le calcul d'une réactivité moyenne. Ce modèle, en incorporant les phénomènes discutés dans les chapitres précédents, permet de simuler la dissolution d'un massif en faisant le lien entre le solide et le milieu réactionnel.

Chapitre 1

–

Étude bibliographique

Chapitre 1

Étude bibliographique

Ce chapitre présente un état des connaissances concernant la dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique.

La première partie de ce chapitre présente le procédé Purex, actuellement employé pour le recyclage des combustibles nucléaires usés dans les usines AREVA de La Hague, ainsi que le contexte industriel dans lequel s'inscrit l'étape de dissolution.

À la suite de cette présentation, la réaction de dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique est traitée plus en détails, en rappelant tout d'abord brièvement les différentes étapes ayant lieu au cours d'une réaction solide-liquide, puis en présentant les aspects chimiques de la réaction.

La littérature fait également état du fait que le mécanisme de la réaction serait autocatalytique. Ce mécanisme, qui impacterait fortement les vitesses de la réaction, reste peu démontré : une synthèse des arguments appuyant et s'opposant à l'existence d'un tel mécanisme est réalisée, et complétée par une étude des mécanismes autocatalytiques proposés dans la littérature.

Enfin, la dernière partie de ce chapitre présente les paramètres d'importance pour la cinétique globale de cette réaction, ainsi que leur impact sur cette dernière.

Plan du chapitre 1

Plan du chapitre 1 ..... **25**

Notations utilisées dans le chapitre 1 ..... **27**

1.1. Recyclage des combustibles nucléaires usés **29**

1.1.1. Le combustible nucléaire 29
1.1.2. Le procédé Purex 30
1.1.3. Conclusions 33

1.2. Approche générale des réactions solide-liquide **34**

1.2.1. Étapes successives d'une réaction solide-liquide 34
1.2.2. Conséquences sur l'étude des cinétiques de réactions solide-liquide 36

1.3. Dissolution du dioxyde d'uranium par l'acide nitrique **36**

1.3.1. Acide nitrique et milieux associés 37
1.3.2. Équations bilans de la réaction chimique 37
1.3.3. Étude des gaz émis au cours de la réaction 39
1.3.4. Concentration de l'acide nitreux au cours de la réaction 47
1.3.5. Mécanismes d'oxydation de l'uranium 48
1.3.6. Réaction au niveau du solide 49
1.3.7. Conclusions sur la réaction 53

1.4. Une réaction autocatalytique ? **54**

1.4.1. Éléments en faveur de l'existence d'une espèce autocatalytique 54
1.4.2. Espèces autocatalytiques envisagées 56
1.4.3. Éléments allant à l'encontre de l'autocatalyse 58
1.4.4. Conclusions sur le caractère autocatalytique de la réaction 60

1.5. Paramètres physico-chimiques influençant les vitesses de dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique **61**

1.5.1. Concentration d'acide nitrique de la solution d'attaque 61
1.5.2. Température de dissolution 63
1.5.3. Propriétés du dioxyde d'uranium 65
1.5.4. Conditions hydrodynamiques 70
1.5.5. Conclusions sur les paramètres d'importance 70

1.6. Conclusions de l'étude bibliographique **71**

Références bibliographiques du chapitre 1 ..... **73**

Liste des figures du chapitre 1 ..... **77**

Liste des tableaux du chapitre 1..... 79

Notations utilisées dans le chapitre 1

Variable	Description	Unités S.I.	Valeur
A	Facteur pré-exponentiel de la loi d'Arrhenius	-	-
C	Concentration locale (figure 1.7)	$mol.m^{-3}$	-
C_e	Concentration dans le milieu réactionnel (figure 1.7)	$mol.m^{-3}$	-
C_s	Concentration dans la couche de diffusion (figure 1.7)	$mol.m^{-3}$	-
d_t	Densité relative	-	-
D_i	Diffusivité moléculaire de l'espèce i	$m^2.s^{-1}$	-
$D_{E,i}$	Diffusivité moléculaire effective (ou apparente) de l'espèce i	$m^2.s^{-1}$	-
E_a	Énergie d'activation	$J.mol^{-1}$	-
k	Constante de vitesse	Variables	-
M_i	Masse molaire de l'espèce i	$kg.mol^{-1}$	-
n	Ordre partiel de la loi de vitesse	-	-
R	Constante universelle des gaz parfaits	$J.mol^{-1}.K^{-1}$	8,314
T	Température locale (figure 1.7)	K	-
T_e	Température du milieu réactionnel (figure 1.7)	K	-
T_s	Concentration de la couche de diffusion (figure 1.7)	K	-
v	Vitesse de réaction chimique	Variables	-
ρ_i	Masse volumique de l'espèce i	$kg.m^{-3}$	-
ξ	Coefficient de corrélation de la loi de vitesse à la densité relative du matériau dissout	-	-

1.1. Recyclage des combustibles nucléaires usés

L'une des options de gestion des combustibles nucléaires usés consiste à recycler ces combustibles. Ce traitement présente deux avantages :

- la récupération des matières pouvant servir à fabriquer du combustible neuf (un combustible à base d'uranium (UOx) contient environ 95 % d'uranium et 1 % de plutonium en sortie de réacteur, tous deux recyclables),
- le conditionnement optimal des déchets dits « ultimes », c'est-à-dire actuellement sans possibilité de valorisation, qui représentent environ 4 % du combustible usé (environ 4% de produits de fission, et 0,1 % d'actinides mineurs).

Actuellement opéré en France dans les usines UP2-800 et UP3 sur le site AREVA de La Hague, le recyclage du combustible nucléaire usé est réalisé au moyen du procédé Purex (*Plutonium uranium refining by extraction*).

1.1.1. Le combustible nucléaire

Les combustibles retraités à l'heure actuelle sont des combustibles irradiés issus de fabrications ne contenant que de l'uranium, enrichi en ^{235}U. Celui-ci est conditionné sous la forme de pastilles de céramiques où l'uranium se trouve sous forme de dioxyde d'uranium UO_2.

Ces pastilles sont introduites dans des tubes appelés « gaines ». Ces gaines, une fois remplies et scellées, prennent le nom de « crayon combustible », et sont rassemblées et maintenues entres elles pour former un assemblage de combustible (figure 1.1). Les éléments constituant l'assemblage, à l'exception du combustible, sont dénommés « éléments de structure ».

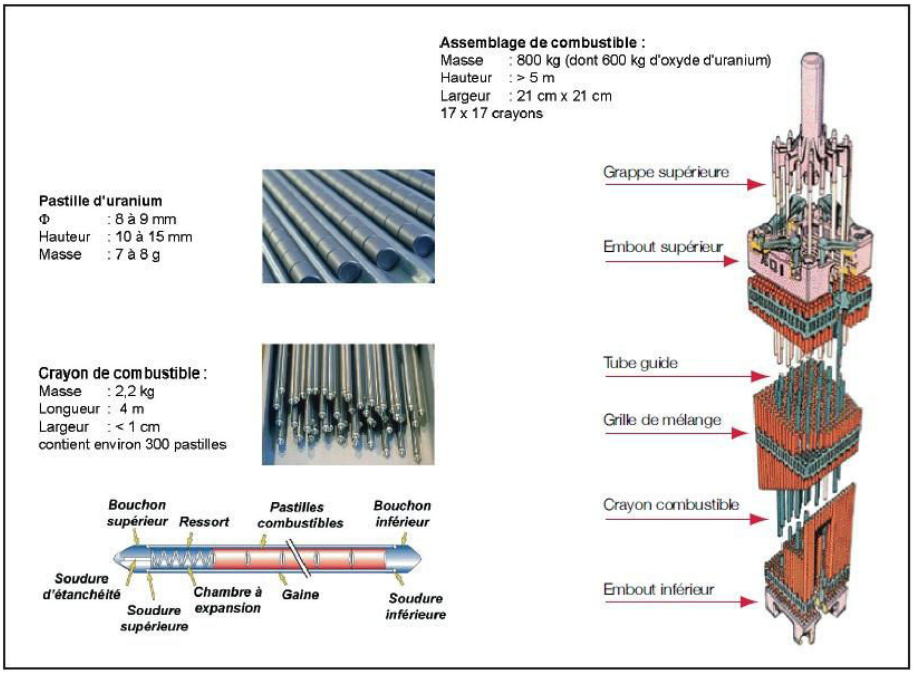


Figure 1.1 – Composition d'un assemblage de combustible nucléaire

Lors de l'irradiation dans le réacteur, les pastilles et la gaine les entourant vont subir des modifications (figure 1.2) :

- de composition chimique, du fait des fissions qui cassent les atomes fissiles en deux noyaux de plus faibles masses, et des captures neutroniques qui modifient la composition du noyau des éléments,
- sous l'effet cumulé des gradients de température, de l'irradiation et de l'effet de la formation des produits de fission, les pastilles et la gaine évoluent, avec notamment la fissuration des pastilles, et la création d'une adhérence entre les pastilles et la gaine.

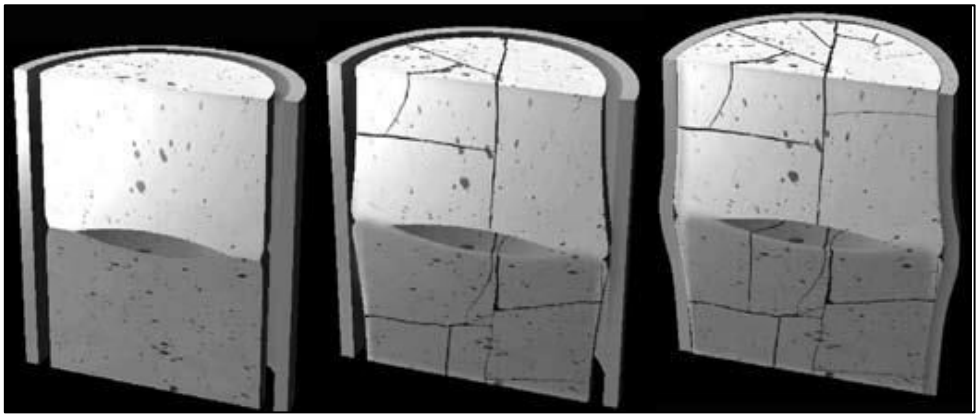


Figure 1.2 – Modifications des pastilles et de la gaine au cours de l'irradiation

1.1.2. Le procédé Purex

Le procédé Purex (figure 1.3), développé dès les années 1945, est un procédé hydrométallurgique qui utilise une molécule diluée dans un solvant organique immiscible avec l'eau, le TBP (tributylphosphate), afin d'extraire sélectivement l'uranium et le plutonium contenus dans le combustible nucléaire usé avec une efficacité supérieure à 99,8 %.

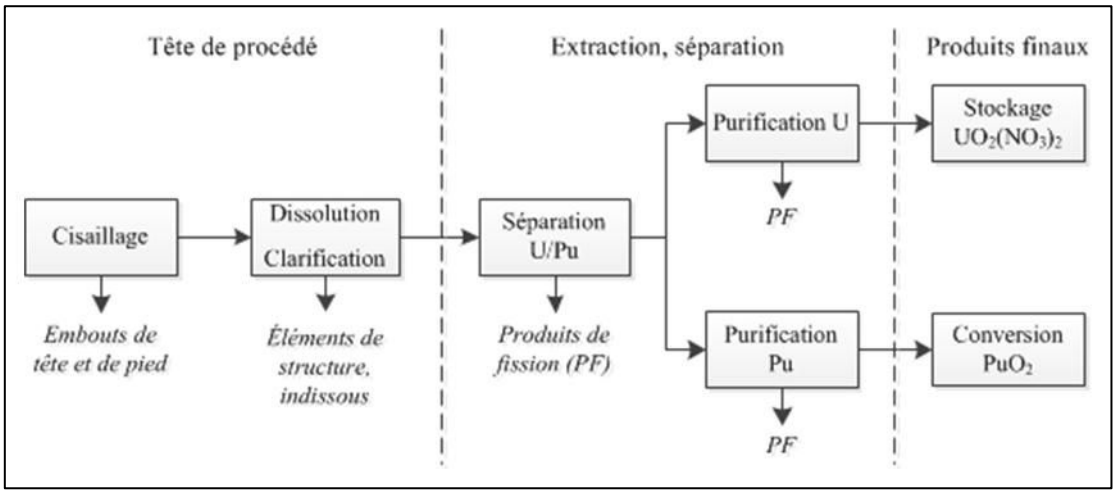


Figure 1.3 – Principales étapes du procédé Purex

Comme dans tout procédé hydrométallurgique, le combustible nucléaire aura été préalablement dissout dans une phase aqueuse, et c'est sur cette phase que sera réalisée la récupération de l'uranium et du plutonium lors d'étapes d'extraction liquide/liquide.

Cette étape de dissolution, indispensable pour la suite des opérations de recyclage, fait partie des opérations de tête de procédé, qui remplissent deux fonctions principales :

- séparer le combustible nucléaire (la matière d'intérêt) et les éléments de structure,
- faire passer, le plus quantitativement possible, l'uranium et le plutonium contenus dans le combustible usé en solution aqueuse.

Ces fonctions sont réalisées au cours de deux étapes successives : le cisaillage des assemblages de combustibles usés, suivi de leur dissolution dans l'acide nitrique.

Le cisaillage des assemblages de combustible

La gaine forme une barrière étanche entre le combustible qu'elle contient et l'environnement extérieur : il est donc nécessaire de rompre cette barrière afin de rendre le combustible accessible à la solution d'attaque pour le mettre en solution.

La première étape de la tête de procédé consiste en un cisaillage des assemblages de combustibles en tronçons de 35 mm (figure 1.4). La première coupe, ainsi que le tronçon restant après la dernière coupe correspondent aux embouts de pied et de tête de l'assemblage de combustible, et sont envoyés vers une chaîne de traitement spécifique.

Il serait envisageable de séparer le combustible des éléments de structures dès cette étape. Néanmoins, la formation d'une adhérence entre la gaine et les pastilles, ainsi que la fracturation de ces dernières, compliquent considérablement cette opération. La solution d'attaque ne dissolvant pas les éléments de structure, il apparaît plus simple de réaliser cette séparation lors de la mise en solution : le combustible est dissout dans la phase liquide, tandis que les éléments de structure restent sous forme solide.

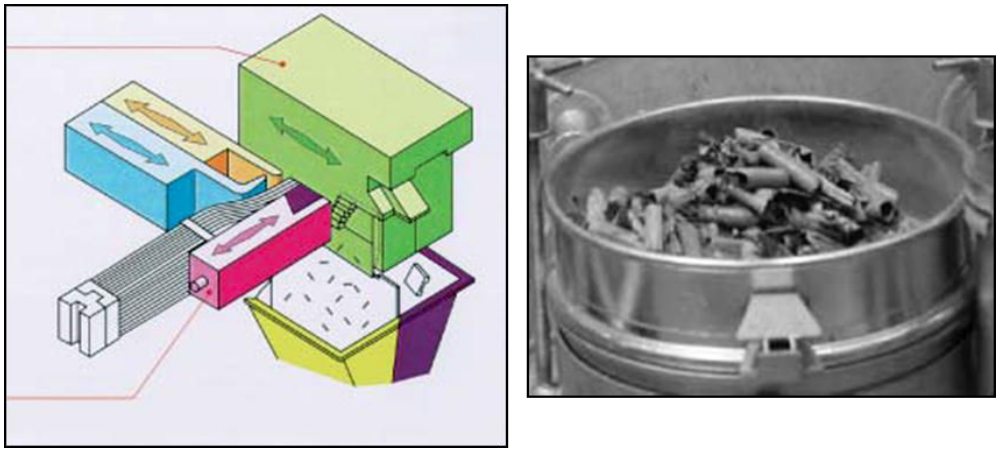


Figure 1.4 – Schéma de la cisaille (à gauche) et images des tronçons obtenus (à droite)

Les tronçons intermédiaires sont dirigés vers un dissolveur, où est réalisée la mise en solution du combustible.

La dissolution du combustible usé et la séparation des éléments de structure

Historiquement, l'étape de dissolution était réalisée dans des réacteurs fonctionnant de manière discontinue. Ces réacteurs ont été remplacés, dans les usines de La Hague, par un réacteur fonctionnant en continu, ce qui permet des gains de productivité.

Ce réacteur, appelé « dissolveur rotatif » ou « dissolveur-roue », est constitué d'une cuve plate, remplie d'une solution d'acide nitrique jusqu'à mi-hauteur environ, et dans laquelle plonge une roue munie de douze godets contenant les tronçons (figure 1.5).

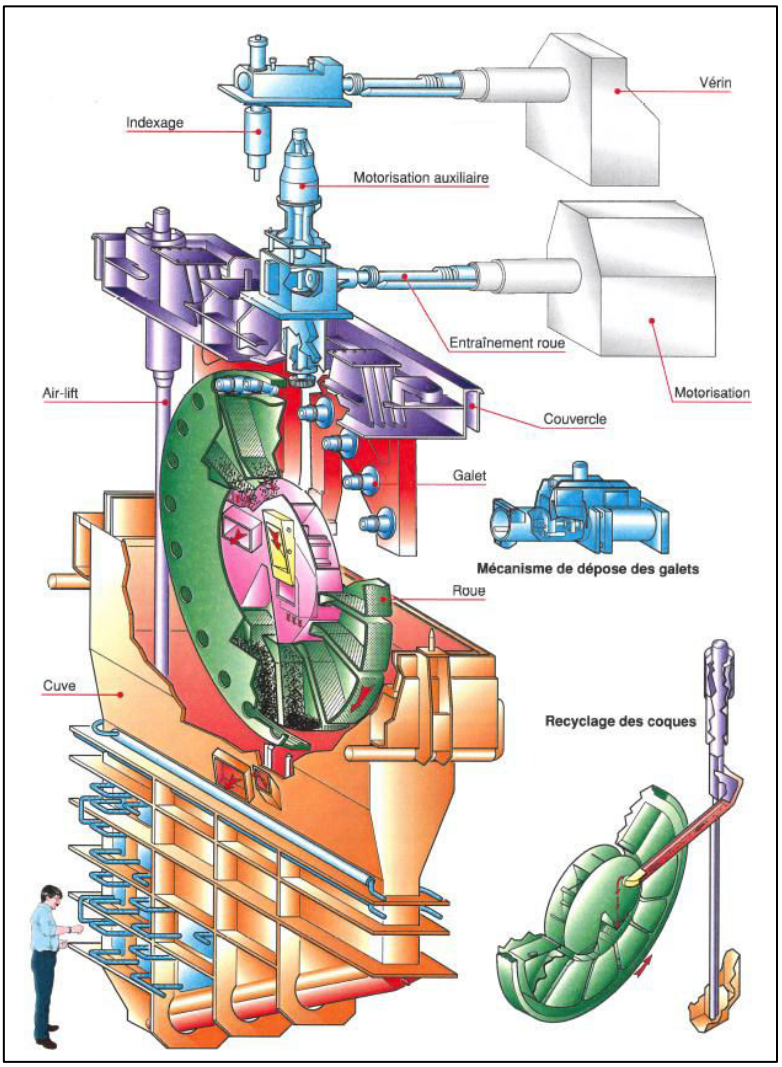


Figure 1.5 – Schéma du dissolveur rotatif

La planéité du réacteur constitue une géométrie sous-critique. Il sera noté que la roue est supportée par un système de galets situés en partie haute, et que sa rotation est assurée au moyen d'une crémaillère positionnée sur son périmètre extérieur : ces dispositifs permettent de

s'affranchir des problèmes de fuites rencontrés lors de constructions plus « classiques », où la roue est supportée et entraînée par un arbre central traversant la cuve.

Le chargement est effectué en bloquant la rotation de la roue de manière à positionner le godet à charger au niveau de la goulotte servant au transfert des tronçons cisaillés (figure 1.6). Une fois le godet chargé, la roue entame une rotation d'un douzième de tour de manière à venir positionner le godet suivant. La durée totale d'immersion d'un godet dans la solution d'acide nitrique est variable suivant le combustible recyclé : l'ordre de grandeur est de 40 min pour réaliser un douzième de tour, représentant une immersion des tronçons dans la solution d'attaque de 2 h environ.

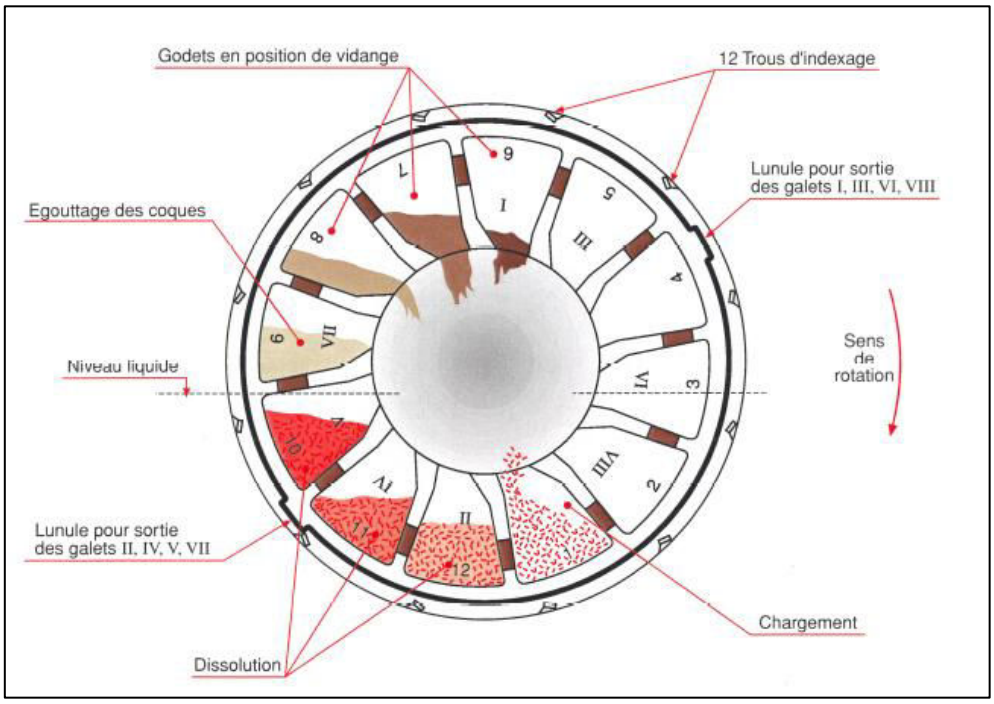


Figure 1.6 – Fonctionnement du dissolveur rotatif

1.1.3. Conclusions

L'étape de dissolution mise en place dans les usines AREVA de La Hague est un élément essentiel du procédé de recyclage par plusieurs aspects, parmi lesquels :

- la dissolution du combustible nucléaire usé indispensable pour la mise en application des techniques d'extraction liquide-liquide dans la suite du procédé,
- le taux global de récupération des matières valorisables impacté par les taux de dissolution : la matière contenue dans les indissouts ne pourra pas être récupérée,
- les vitesses globales de dissolution définissant le dimensionnement des différentes étapes suivantes de l'usine.

Le développement de modèles de cette étape qui soient à la fois explicatifs et prédictifs nécessite tout d'abord une bonne compréhension de ses mécanismes physiques et chimiques, ainsi que par l'acquisition des paramètres d'importance de ces mécanismes.

Le dioxyde d'uranium représente environ 95 % des combustibles UOx irradiés. La première étape vers une modélisation aboutie de la dissolution de ces combustibles passe donc par celle de cet élément. Cette étude se focalisera donc sur son comportement à la dissolution et sa modélisation.

*Note : Le lecteur intéressé par des informations plus détaillées sur les thèmes abordés au cours de ce paragraphe pourra se reporter aux ouvrages suivants, ayant servi de sources d'informations pour sa rédaction : [BOU−00−01] [***−08−01] [***−08−02]*

1.2. Approche générale des réactions solide-liquide

Les réactions ayant lieu à une interface solide-liquide sont présentes dans de nombreux procédés de l'industrie chimique, comme par exemple :

- les réactions de dissolution,
- les réactions électrochimiques ayant lieu sur une électrode,
- les réactions avec catalyseur hétérogène (le réactif est contenu dans une phase liquide, et le catalyseur est sous forme solide).

De part cette importance, ces réactions ont fait l'objet d'études variées, qui décrivent les grands principes du déroulement de ces réactions.

1.2.1. Étapes successives d'une réaction solide-liquide

Villermaux [VIL−85−01] présente une synthèse de la théorie sur les réactions solide-fluide catalytiques, qui s'applique au cas de la réaction solide-liquide de dissolution.

Lors d'une réaction solide-liquide impliquant un solide poreux, le ou les réactifs présents dans la phase liquide vont aller réagir à la surface du solide. Les produits issus de cette réaction quittent ensuite la surface du solide pour retourner dans la solution. Pour que cette réaction ait lieu, les réactifs et produits passent par plusieurs étapes en série (figure 1.7) :

- diffusion des réactifs dans la couche limite entourant la partie externe du solide (1),
- diffusion des réactifs dans les pores du solide (2),
- éventuellement adsorption des réactifs à la surface du solide, dans le cas de la catalyse hétérogène par exemple (3),
- réaction chimique (4),
- éventuellement désorption des produits de la réaction (5),

- diffusion des produits dans les pores du solide (6),
- diffusion des produits dans la couche limite entourant la partie externe du solide, pour rejoindre le milieu réactionnel (7).

Comme lors de tout enchaînement séquentiel d'étapes, c'est la plus difficile, et donc la plus lente de ces étapes qui impose la vitesse globale du système. Ce constat amène à définir deux régimes de contrôle de la cinétique :

- le contrôle réactionnel, dans le cas où l'étape la plus lente du processus est une étape liée à la chimie de la réaction (étapes 3, 4 ou 5). Les paramètres clefs pour la cinétique globale de réaction seront alors la concentration de réactif et la température à l'interface solide-liquide (*C* et *T*, figure 1.7),
- le contrôle diffusionnel, dans le cas où l'étape la plus lente du processus correspond à une des étapes de diffusion des réactifs ou des produits. Les paramètres d'importance pour la cinétique seront alors les concentrations de la ou des espèce(s) considérée(s) aux différents points où la diffusion a lieu : C_e, C_s dans le cas où la diffusion dans la couche limite externe est limitante, C_s et C dans le cas où c'est la diffusion dans les pores du solide qui est limitante.

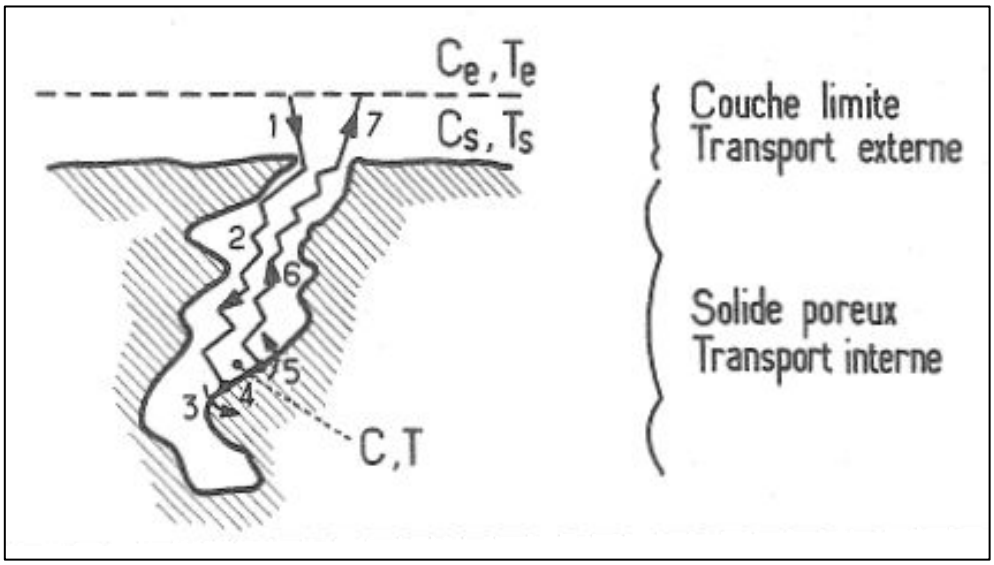


Figure 1.7 – Étapes d'une réaction solide-liquide en présence de porosité ouverte [VIL−85−01]

L'enchaînement des étapes liées au transport de matière indique que le contrôle diffusionnel peut avoir lieu à deux niveaux :

- dès la diffusion dans la couche limite entourant le solide : l'ensemble de la réaction est alors contrôlée par la diffusion,
- uniquement dans le cadre du transport interne : la réaction est alors contrôlée par la chimie sur la partie externe du solide, et par la diffusion dans les pores de ce dernier.

1.2.2. Conséquences sur l'étude des vitesses de réactions solide-liquide

Au vu de cette étude des mécanismes des réactions solide-liquide, il apparaît :

- que le transport de matière est un élément clef du mécanisme de dissolution, dont le rôle ne peut être négligé dans le cadre de l'étude d'une telle réaction,
- qu'il est important de connaître le régime de contrôle auquel la réaction étudiée est soumise, afin de bien connaître la vitesse mesurée : vitesse chimique ou vitesse de diffusion.

L'enchaînement des étapes lors d'une réaction solide-liquide fait apparaître deux types de vitesses, qu'il est important de distinguer :

- la vitesse de dissolution, qui correspond à la vitesse globale ou apparente du système : elle résulte de l'enchaînement des étapes de diffusion-réaction. Elle s'exprime, en unités S.I., en moles par seconde par unité d'extensité. Il est ainsi possible de ramener cette vitesse à un élément de volume connu : cet élément peut correspondre au volume de solide, au volume du réacteur… et la vitesse s'exprime alors en mole par mètre cube par seconde.
- la vitesse de réaction : c'est la vitesse au sens de la cinétique chimique, qui correspond à la vitesse de la réaction chimique ayant lieu à la surface du solide. Elle s'exprime en mole par mètre carré par seconde.

Il sera noté que dans le cas de la dissolution, il est possible de trouver certaines vitesses exprimées en kilogrammes par mètre carré par seconde. La réaction entraînant une consommation du solide, il est également possible d'exprimer la vitesse de la réaction en mètres par seconde. Les équations 1.1 et 1.2 donnent les équivalences entre ces différentes expressions de la vitesse de la réaction chimique de dissolution d'un composé i :

$$v\,[m.s^{-1}] = \frac{1}{\rho_i}\,v\,[kg.m^{-2}.s^{-1}] \qquad 1.1$$

$$v\,[m.s^{-1}] = \frac{M_i}{\rho_i}\,v\,[mol.m^{-2}.s^{-1}] \qquad 1.2$$

1.3. Dissolution du dioxyde d'uranium par l'acide nitrique

Ce paragraphe présente une synthèse des travaux ayant été réalisés sur la réaction de dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique. Il s'agit de déterminer les éléments de chimie indispensables à l'élaboration d'un modèle de la dissolution. L'aspect autocatalytique, bien connu de la réaction de dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique, sera traité spécifiquement au paragraphe 1.4, page 54.

1.3.1. Acide nitrique et milieux associés

L'acide nitrique, de formule HNO_3, est un monoacide fort, de pKa -1,37, et un oxydant puissant. Il se dissocie totalement en solutions aqueuses pour des faibles concentrations, et partiellement pour des concentrations élevées. Les études bibliographiques de Delwaulle [DEL−11−01] et les travaux de Sicsic [SIC−10−01] donnent un aperçu plus complet des propriétés de l'acide nitrique en solution aqueuse. Il sera noté que les solutions aqueuses d'acide nitrique sont des milieux complexes, du fait des équilibres qui s'établissent entre l'acide nitrique et de nombreuses autres espèces (tableau 1.1), et qui peuvent mettre en jeu deux phases (liquide et gazeuse). La grande réactivité et la durée de vie très courte de la plupart de ces espèces participent à la complexité d'étude de ce milieu.

1.3.2. Équations bilans de la réaction chimique

Le dioxyde d'uranium en contact avec une solution d'acide nitrique se dissout en donnant du nitrate d'uranyle (oxydation du dioxyde d'uranium UO_2 en uranyle UO_2^{2+}, correspondant à une oxydation de l'uranium du degré +IV au degré + VI), de l'eau, et des composés azotés [BOU−00−01].

Parmi les travaux effectués, Herrmann [HER−84−01] propose plusieurs réactions envisageables entre le dioxyde d'uranium et l'acide nitrique (équations 1.3 à 1.7).

$$UO_2 + {}^{8}/_{3}\ HNO_3 \rightarrow UO_2(NO_3)_2 + {}^{2}/_{3}\ NO + {}^{4}/_{3}\ H_2O \qquad 1.3$$

$$UO_2 + 4\,HNO_3 \rightarrow UO_2(NO_3)_2 + 2\,NO_2 + 2\,H_2O \qquad 1.4$$

$$UO_2 + {}^{5}/_{2}\ HNO_3 \rightarrow UO_2(NO_3)_2 + {}^{1}/_{4}\ N_2O + {}^{5}/_{4}\ H_2O \qquad 1.5$$

$$UO_2 + {}^{12}/_{5}\ HNO_3 \rightarrow UO_2(NO_3)_2 + {}^{1}/_{5}\ N_2 + {}^{6}/_{5}\ H_2O \qquad 1.6$$

$$UO_2 + {}^{9}/_{4}\ HNO_3 \rightarrow UO_2(NO_3)_2 + {}^{1}/_{4}\ NH_3 + {}^{3}/_{4}\ H_2O \qquad 1.7$$

Fournier [FOU−01−01] ajoute à cette liste trois réactions supplémentaires (équations 1.8 à 1.10) :

$$UO_2 + 3\,HNO_3 \rightarrow UO_2(NO_3)_2 + {}^{1}/_{2}\ NO + {}^{1}/_{2}\ NO_2 + {}^{3}/_{2}\ H_2O \qquad 1.8$$

$$UO_2 + {}^{1}/_{2}\ O_2 + 3\,HNO_3 \rightarrow UO_2(NO_3)_2 + H_2O \qquad 1.9$$

$$UO_2 + 3\,HNO_3 \rightarrow UO_2(NO_3)_2 + HNO_2 + H_2O \qquad 1.10$$

Ce sont au final pas moins de huit réactions différentes qui sont envisagées pour décrire la réaction de dissolution du dioxyde d'uranium dans l'acide nitrique. Plusieurs remarques peuvent être émises quant à ces réactions proposées :

Tableau 1.1 – Quelques composés de l'azote à différents degrés d'oxydation [DEL−11−01]

Degré d'oxydation	Formule chimique	Dénomination	État physique (P = 1 atm, T = 298 K)
+ V	HNO_3	Acide nitrique	Liquide
	NO_3^-	Ion nitrate	Dissout
	ONO_2^-	Ion peroxynitrite	Dissout
	NO_2^+	Ion nitronium	Dissout
	N_2O_5	Hémipentoxyde d'azote	Solide cristallin
+ IV	NO_2	Dioxyde d'azote	Gaz
	N_2O_4	Tétraoxyde d'azote	Gaz
+ III	N_2O_3	Anhydride azoteux	Gaz
	HNO_2	Acide nitreux	Dissout
	NO_2^-	Ion nitrite	Dissout
	H_2ONO^+	Ion nitroacidium	Dissout
	NO^+	Ion nitrosonium	Dissout
+ II	NO	Monoxyde d'azote	Gaz
+ I	$H_2N_2O_2$	Acide hyponitreux	Dissout
	$N_2O_2^{2-}$	Ion hyponitrite	Dissout
	HNO	Nitroxyl	Dissout
	N_2O	Protoxyde d'azote	Gaz
0	N_2	Diazote	Gaz
- I	NH_2OH	Hydroxylamine	Dissout
	NH_3OH^+	Ion hydroxylammonium	Dissout
	NH	Monohydrure d'azote	Gaz
- II	N_2H_4	Hydrazine	Liquide
	$N_2H_5^+$	Ion hydrazinium	Dissout
- III	NH_3	Ammoniac	Gaz
	NH_4OH	Ammoniaque	Dissout
	NH_4^+	Ion ammonium	Dissout

- la réaction proposée à l'équation 1.8 est une combinaison linéaire des réactions présentées aux équations 1.3 et 1.4,
- les réactions des équations 1.8 et 1.10 sont liées par l'équilibre présenté à l'équation 1.11, dont il est fait mention dans les travaux de Sicsic [SIC−10−01].

$$2\,HNO_{2\,(g)} = NO_{(g)} + NO_{2\,(g)} + H_2O \qquad 1.11$$

Plusieurs études ont été réalisées afin de préciser quelles sont les réactions prenant réellement place lors de la dissolution.

La comparaison des équations 1.3 à 1.10 avec les données contenues dans le Tableau 1.1, amène à la conclusion qu'à l'exception des équations 1.9 et 1.10, l'ensemble des réactions proposées conduit à la production de composés gazeux dans les conditions de température et de pression dans lesquelles les dissolutions sont réalisées. Les analyses des gaz émis pourraient donc permettre de discriminer certaines réactions.

1.3.3. Étude des gaz émis au cours de la réaction

Composition des gaz

Des études sur la composition du gaz généré par la réaction permettent de statuer quant à l'existence de certaines réactions :

- Herrmann [HER−84−01] a analysé la composition des gaz qui s'échappent du milieu de dissolution, après passage dans un refroidisseur (tableau 1.2). Eu égard à la sensibilité de détection des méthodes utilisées, le diazote et l'ammoniac n'ont pas été détectés. La présence de monoxyde et dioxyde d'azote, ainsi que de protoxyde d'azote est en revanche confirmée par l'auteur,
- les expériences de mesure des quantités de monoxyde et dioxyde d'azote ont été reproduites par Laribe [LAR−86−01], avec un système de refroidissement similaire. La présence de ces gaz est confirmée (la présence de protoxyde d'azote n'a pas été investiguée dans cette étude),
- Sakurai et coll. [SAK−88−01] ont réalisé l'analyse des gaz de dissolution par spectroscopie infrarouge, après avoir piégé ces derniers à l'aide d'un piège à azote liquide. Ils confirment la présence de monoxyde et dioxyde d'azote, mais n'observent pas la formation de protoxyde d'azote.

Les analyses des gaz réalisées dans ces trois études mettent en évidence que les gaz de dissolution sont composés de manière certaine de monoxyde et dioxyde d'azote. Ce résultat est également validé par les travaux de Pogorelko et Ustinov [POG−93−01], qui observent une diminution de la quantité de gaz émis lors d'une dissolution de dioxyde d'uranium avec un ajout d'urée (l'urée réagissant avec les oxydes d'azotes).

Tableau 1.2 – Liste des méthodes employées par Herrmann pour identifier la composition des gaz de dissolution [HER−84−01]

Espèce analysée	Méthodes employées	Remarques
Diazote	Chromatographie en phase gazeuse.	Limite de détection : 20 ppm.
Ion ammonium	Dosage dans la solution de dissolution.	La présence d'ions ammonium dans la solution impliquerait la production de NH_3. Limite de détection : $2{,}56\times10^{-4}$ $mol.l^{-1}$.
Monoxyde d'azote	Chimiluminescence et spectroscopie IR.	-
Dioxyde d'azote	Chimiluminescence.	Décomposé catalytiquement avant analyse. Analyse des teneurs en NO et NOx du gaz par chimiluminescence.
Protoxyde d'azote	Spectroscopie IR.	Analysé après passage du gaz dans un réfrigérant.

Un doute persiste néanmoins sur la production de protoxyde d'azote. La différence observée entre les résultats pourrait trouver son origine dans les montages employés pour l'analyse. Dans les travaux d'Herrmann, ce gaz circule dans un réfrigérant avant d'être analysé, alors que Sakurai et coll. le piègent avec de l'azote liquide. Il est ainsi possible qu'à la différence du montage de Sakurai et coll., celui employé par Herrmann entraîne une recombinaison des vapeurs nitreuses, et une modification de leur composition. Les figures 1.8 à 1.11 présentent les spectres IR, issus de la base de données en ligne *NIST Chemistry WebBook*, de l'eau et des oxydes d'azote dont la formation est envisagée au cours de la dissolution (ne manque que l'anhydride azoteux). La comparaison des spectres IR fait apparaître que le protoxyde d'azote présente une bande d'absorption caractéristique à 2300 cm^{-1} qui n'est pas perturbée par la présence d'eau ou d'autres oxydes d'azote. Cette bande est bien absente des spectres IR présentés par Sakurai et coll. (figure 1.12). L'absence de protoxyde d'azote n'est donc pas explicable par la présence d'autres espèces pouvant interférer (notamment la vapeur d'eau, qu'Herrmann condense dans sa colonne de refroidissement), et il apparaît donc que ce gaz n'est pas produit lors de la dissolution. Herrmann ne donnant pas les spectres IR qu'elle obtient, il

n’est pas possible de réaliser la même comparaison, et de déterminer l’origine de la détection du protoxyde d’azote dans les gaz de dissolution.

Il apparaît ainsi que les seules espèces gazeuses observées lors de la dissolution sont le monoxyde et le dioxyde d’azote. Ce constat permet d’écarter les réactions proposées aux équations 1.5 à 1.7. Il ne reste donc que les équations 1.3 à 1.4 et 1.8 à 1.10.

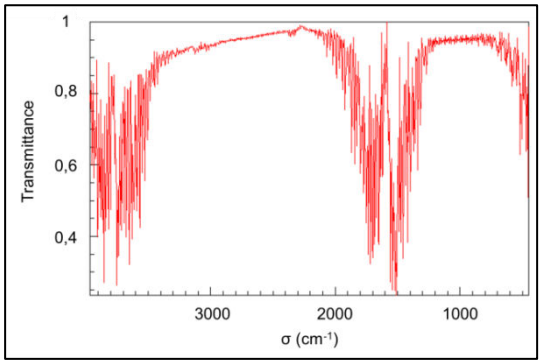


Figure 1.8 – Spectre IR de H_2O

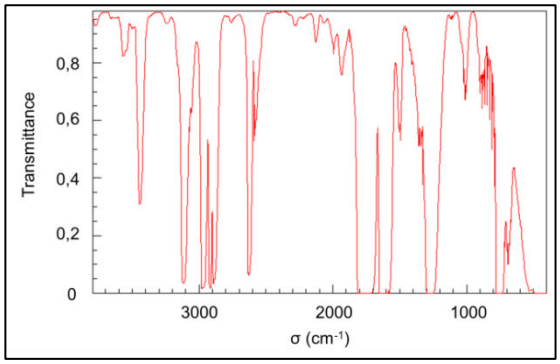


Figure 1.9 – Spectre IR du mélange NO_2-N_2O_4

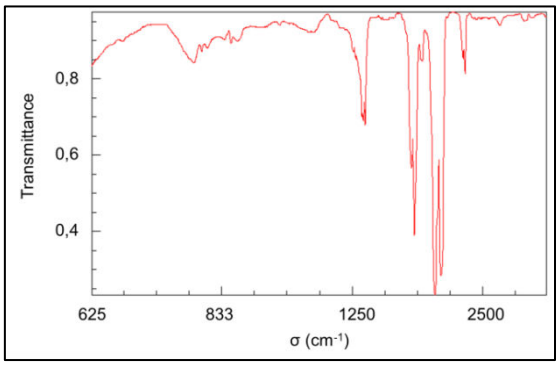


Figure 1.10 – Spectre IR de NO

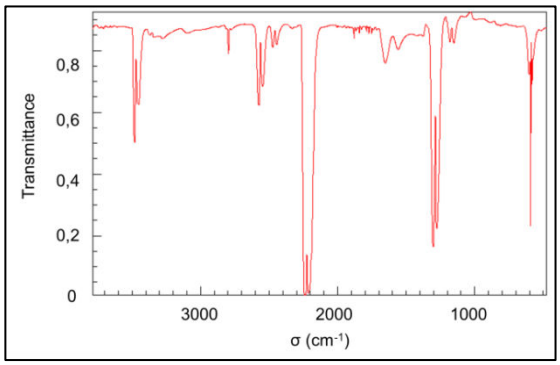


Figure 1.11 – Spectre IR de N_2O

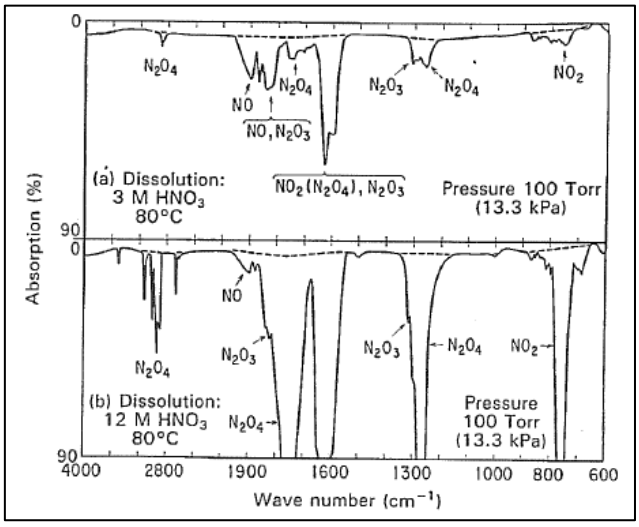


Figure 1.12 – Spectres IR des gaz de dissolution obtenus par Sakurai et coll. [SAK−88−01]

Influence de la concentration d'acide nitrique sur la composition des gaz

Plusieurs auteurs notent qu'en fonction de la concentration en acide nitrique de la solution d'attaque, le ratio NO / NO_2 dans le gaz émis lors de la dissolution est modifié [HER−84−01] [SAK−88−01] [SHA−68−01].

Dans leur étude, Sakurai et coll. [SAK−88−01] ont mesuré la quantité totale d'oxydes d'azote dégagée lors de dissolutions de pastilles de dioxyde d'uranium à des acidités variables. Les résultats qu'ils ont obtenus sont résumés dans le tableau 1.3, le tableau 1.4 présentant les mêmes résultats ramenés à la quantité de dioxyde d'uranium dissoute.

Tableau 1.3 – Mesure de la quantité d'oxydes d'azote produite et du rapport NO / NO_2 à différentes acidités [SAK−88−01]

Masse de la pastille (g)	[HNO_3] (mol.l^{-1})	Durée de dissolution (min)	Quantité et composition des NOx collectés					
			Quantité totale (mmol)	NO	NO (mmol)	NO_2	NO_2 (mmol)	Erreur (%)
1,0195	3,4	~ 4	2,673	86 %	2,42	14 %	0,257	< 1
1,005	4,5	~ 3	2,599	84 %	2,31	16 %	0,287	< 1
0,9904	6,7	~ 1	2,718	75 %	2,23	25 %	0,485	1
1,0057	8,1	~ 1	3,642	45 %	2,03	55 %	1,62	2
0,9406	12,5	20	4,956	18 %	1,25	82 %	3,71	< 1

Tableau 1.4 – Résultats rapportés à la quantité de dioxyde d'uranium dissoute [SAK−88−01]

Masse de la pastille (g)	[HNO_3] (mol.l^{-1})	Quantité d'UO_2 (mmol)	Rapport NO_x / UO_2	Rapport NO / UO_2	Rapport NO_2 / UO_2
1,0195	3,4	3,78	0,71	0,64	0,07
1,005	4,5	3,72	0,70	0,62	0,08
0,9904	6,7	3,67	0,74	0,61	0,13
1,0057	8,1	3,72	0,98	0,54	0,43
0,9406	12,5	3,48	1,42	0,36	1,06

Il apparaît au vu de ces résultats que :

- la quantité d'oxydes d'azote récupérée par mole de dioxyde d'uranium dissoute augmente avec la concentration initiale d'acide nitrique,
- le rapport NO/NO_2 évolue vers une composition enrichie en dioxyde d'azote lorsque la concentration initiale d'acide nitrique augmente,

Deux hypothèses différentes existent pour expliquer ces observations :

- *Première hypothèse : changement progressif de la réaction prédominante*

L'explication couramment admise, reprise par Benedict et coll. [BEN−81−01], est donnée par Shabbir et Robins [SHA−68−01]. Les réactions présentées dans les équations 1.3 et 1.4, rappelées ci-après, entraînent la génération d'oxydes d'azote et auraient lieu simultanément. Mais en fonction de la concentration en acide nitrique de la solution d'attaque, l'une des deux sera prépondérante sur l'autre. Shabbir et Robins proposent la concentration de 16 molal (environ 10 $mol.l^{-1}$) comme concentration de « basculement ». Cette concentration correspond à la concentration à laquelle Taylor et coll. [TAY−63−01] observent un changement de vitesse de dissolution, qu'ils attribuent également à un changement dans le mécanisme de la dissolution. Ce point est en accord avec l'évolution de la quantité totale de gaz émis au vu de la stœchiométrie des réactions proposées. Les différents domaines de prédominance trouvés dans la littérature sont résumés dans le tableau 1.5.

$$UO_2 + {}^{8}/_{3}\ HNO_3 = UO_2(NO_3)_2 + {}^{2}/_{3}\ NO + {}^{4}/_{3}\ H_2O \qquad 1.3$$

$$UO_2 + 4\,HNO_3 = UO_2(NO_3)_2 + 2\,NO_2 + 2\,H_2O \qquad 1.4$$

Tableau 1.5 – Liste des domaines de prédominance des réactions générant des oxydes d'azote

Référence	Équation 1.3	Réaction intermédiaire	Équation 1.4
[BEN−81−01] [SHA−68−01]	$[HNO_3] < 10\ mol.l^{-1}$	-	$[HNO_3] > 10\ mol.l^{-1}$
[GUÉ−89−01]	$[HNO_3] < 3\ mol.l^{-1}$	$3\ mol.l^{-1} < [HNO_3] < 6\ mol.l^{-1}$	$[HNO_3] > 6\ mol.l^{-1}$
[BOU−00−01]	$[HNO_3] < 3\ mol.l^{-1}$	$3\ mol.l^{-1} < [HNO_3] < 8\ mol.l^{-1}$	$[HNO_3] > 8\ mol.l^{-1}$

- *Deuxième hypothèse : existence d'un équilibre entre monoxyde et dioxyde d'azote en milieu nitrique*

Sakurai et coll. [SAK−88−01] proposent une autre explication pour l'évolution de la composition du gaz au cours de la dissolution : la réaction de dissolution ayant lieu serait uniquement la réaction présentée à l'équation 1.3. Le mélange de monoxyde et dioxyde d'azote dégagé serait dû au seul fait qu'en milieu nitrique, les concentrations de ces espèces sont liées par un équilibre chimique.

Sicsic [SIC−10−01] présente une étude de la littérature sur ce sujet. Il en ressort que deux mécanismes peuvent avoir lieu, où il est tenu compte de la phase dans laquelle la réaction a lieu :

- ✓ $[HNO_3] < 6{,}7$ mol.l^{-1} :

$$2\,NO_{\,(a)} + HNO_{3\,(a)} + H_2O_{\,(l)} = 3\,HNO_{2\,(a)} \qquad 1.12$$

- ✓ $[HNO_3] > 13$ mol.l^{-1} :

$$NO_{\,(g)} + 2\,HNO_{3\,(g)} = 3\,NO_{2\,(g)} + H_2O_{\,(g)} \qquad 1.13$$

Pour les concentrations intermédiaires, les deux réactions ont lieu dans des proportions variables, ce qui peut se résumer par une somme des deux réactions :

$$NO_{\,(g)} + HNO_{3\,(g)} = NO_{2\,(g)} + HNO_{2\,(g)} \qquad 1.14$$

Sakurai et coll. [SAK−88−01] ne considèrent pas l'équation 1.12, et estiment que, quelle que soit la concentration en acide nitrique, c'est la réaction décrite par l'équation 1.13 qui a lieu. Cette hypothèse est soutenue également par Lefers [LEF−80−01], qui précise que l'acide nitreux en solution avec l'acide nitrique est instable, et se décompose rapidement selon la réaction présentée à l'équation 1.15, d'où la seule considération de l'équation 1.13. Les coefficients stœchiométriques mis en jeu par cet équilibre rendent impossible la détermination de la réaction prédominante par analyse de la quantité totale d'oxydes d'azote émise.

$$HNO_{2\,(g)} + HNO_{3\,(g)} = 2\,NO_{2\,(g)} + H_2O_{\,(g)} \qquad 1.15$$

L'existence de cet équilibre est démontrée par l'expérience que réalisent Sakurai et coll., où un bullage de monoxyde ou dioxyde d'azote pur est réalisé au travers d'une solution d'acide nitrique. La quantité de gaz introduite est identique à celle générée dans le cas de la réaction de dissolution d'une pastille de dioxyde d'uranium correspondante, et le débit du gaz a été réglé de manière à ce que la durée du bullage corresponde à la durée de dissolution de cette pastille (tableau 1.6).

Il s'avère que le gaz récupéré après avoir traversé la solution est un mélange de monoxyde et dioxyde d'azote. Lorsque le gaz injecté est du monoxyde d'azote, le rapport NO / NO_2 correspond à celui observé lors de la dissolution de la pastille de dioxyde d'uranium. Dans le cas du dioxyde d'azote, il est observé qu'au-delà d'une certaine concentration d'acide nitrique,

l'équilibre atteint ne correspond plus à celui observé pour la dissolution de la pastille (le dioxyde d'azote est présent en proportion supérieure). De plus, un écart important est observé entre la quantité d'oxydes d'azote récupérés lorsque du dioxyde d'azote est injecté et lors de la dissolution d'une pastille de dioxyde d'uranium, ce qui n'est pas le cas lorsque le gaz introduit est du monoxyde d'azote. Il ne semble pas possible d'expliquer cet écart par le plus faible taux de dioxyde d'azote converti en monoxyde d'azote (en prenant en compte l'équation 1.13, il apparaît que pour une molécule de monoxyde d'azote formée, trois molécules de dioxyde d'azote sont consommées).

Tableau 1.6 – Comparaison entre la composition des oxydes d'azote émis au cours d'une dissolution de dioxyde d'uranium et la composition des oxydes d'azote récupérés lors du bullage de monoxyde ou dioxyde d'azote pur au travers d'une solution d'acide nitrique [SAK−88−01]

$[HNO_3]$ ($mol.l^{-1}$)	**Masse d'UO_2 ou teneur du gaz introduit**		**Durée de dissolution, ou durée du bullage (min)**	**Quantité et composition des NOx collectés**		
				Quantité totale (mmol)	**NO**	**NO_2**
3,4	UO_2	1,0195 g	~ 4	2,673	86 %	14 %
	NO	25 %	12	2,476	86 %	14 %
	NO_2	46 %	10	5,805	87 %	13 %
4,5	UO_2	1,0050 g	~ 3	2,599	84 %	16 %
	NO	25 %	12	2,917	85 %	15 %
	NO_2	47 %	12	7,153	84 %	16 %
6,7	UO_2	0,9904 g	~ 1	2,718	75 %	25 %
	NO	25 %	12	2,917	73 %	27 %
	NO_2	48 %	12	7,367	54 %	46 %
	NO_2	5 %	70	2,420	70 %	30 %

Cela démontre, selon les auteurs, que le dioxyde d'azote n'est pas un produit direct de la réaction de dissolution, mais est issu de l'équilibre qui existe dans les solutions d'acide nitrique entre monoxyde et dioxyde d'azote.

Il semble difficile de trancher aussi nettement sur l'existence d'une réaction de dissolution entraînant la génération uniquement de monoxyde d'azote, en fondant le raisonnement sur les seules données expérimentales de cet article. Des travaux réalisés à plus forte concentration d'acide nitrique, afin de se placer dans le domaine où la réaction produisant du dioxyde d'azote est supposée être prédominante, auraient été un complément utile.

En revanche, il apparaît que, même à des concentrations d'acide nitrique relativement élevées (6,7 mol.l^{-1}), la réaction générant du monoxyde d'azote reste majoritaire devant la réaction entraînant la génération de dioxyde d'azote.

Conclusions sur l'étude des gaz

L'étude de la bibliographie concernant les gaz émis au cours de la dissolution du dioxyde d'uranium en milieux nitrique révèle que ces études se cantonnent aux gaz sortant du milieu de dissolution. Les nombreux équilibres existant dans le milieu nitrique entre les espèces en jeu rendent toute interprétation des résultats de ces études délicate : ces gaz récupérés et analysés ne sont que l'image des différents équilibres existants, et qui se mettent en place entre le moment où les produits sont générés à l'interface solide-liquide, et le moment où la phase gazeuse est analysée.

Il serait donc nécessaire de mener ces études à une échelle beaucoup plus locale pour pouvoir conclure fermement sur ce point. Néanmoins, en l'absence de techniques éprouvées permettant de réaliser de telles analyses et de récents progrès dans ce domaine, aucune expérience supplémentaire ne sera engagée sur ce sujet, et les conclusions tirées le seront sur la base des résultats disponibles dans la littérature, avec toutes les précautions que cela entraîne quant à leur véracité.

En se fondant sur ces résultats, il est possible de conclure que les gaz observés après passage au travers de la solution nitrique au cours d'une dissolution de dioxyde d'uranium se composent de monoxyde et de dioxyde d'azote. Les réactions présentées au paragraphe 1.3.2, page 37, et qui conduiraient à la production d'autres éléments que ces deux gaz (équations 1.5 à 1.7, rappelées ci-après) peuvent ainsi être écartées.

$$UO_2 + {}^5/_2\ HNO_3 \rightarrow UO_2(NO_3)_2 + {}^1/_4\ N_2O + {}^5/_4\ H_2O \qquad 1.5$$

$$UO_2 + {}^{12}/_5\ HNO_3 \rightarrow UO_2(NO_3)_2 + {}^1/_5\ N_2 + {}^6/_5\ H_2O \qquad 1.6$$

$$UO_2 + {}^9/_4 HNO_3 \rightarrow UO_2(NO_3)_2 + {}^1/_4\ NH_3 + {}^3/_4\ H_2O \qquad 1.7$$

La réaction mettant en jeu de l'oxygène comme réactif peut, quant à elle, être écartée du fait que l'oxygène présent en solution ne sera vraisemblablement pas renouvelé, et également consommé par la réaction présentée à l'équation 1.16., qui est quantitative et instantanée :

$$NO + {}^{1}/_{2}\, O_2 \rightarrow NO_2 \qquad 1.16$$

De plus, cette réaction n'entraîne pas la formation de NOx, pourtant formellement identifiés dans les gaz de dissolution. Il n'est donc pas impossible que cette réaction ait lieu dans les premiers instants de la dissolution, mais elle deviendra très vite minoritaire du fait de la disparition de l'oxygène dissout dans le milieu réactionnel.

1.3.4. Concentration de l'acide nitreux au cours de la réaction

Comme il a été vu au paragraphe 1.3.2, page 37, il est également envisagé que la réaction de dissolution du dioxyde d'uranium se produise en entraînant la génération non pas de monoxyde ou dioxyde d'azote, mais d'acide nitreux de formule HNO_2 (équation 1.10).

$$UO_2 + 3\, HNO_3 \rightarrow UO_2(NO_3)_2 + HNO_2 + H_2O \qquad 1.10$$

Cette possibilité a été étudiée par Fukasawa et coll. [FUK−91−01]. Pour ce faire, les auteurs ont réalisé des dissolutions de pastilles de dioxyde d'uranium en ajoutant un film de silicone en surface de la solution. L'ajout de ce film permettrait de supprimer l'interface liquide-gaz en surface de la solution, et ainsi, selon les auteurs, de préserver l'acide nitreux en solution, en empêchant la réaction de dégradation de celui-ci à cette interface (équation 1.17).

$$2\, HNO_{2\,(g)} = NO_{(g)} + NO_{2\,(g)} + H_2O_{(g)} \qquad 1.17$$

En présence du film, les auteurs observent une augmentation de la concentration de l'acide nitreux proportionnelle à celle du nitrate d'uranyle au cours de la dissolution (figure 1.13). Une mesure de la concentration de l'acide nitrique dans la solution après dissolution complète des pastilles révèle une consommation de trois moles d'acide nitrique pour dissoudre une mole de dioxyde d'uranium.

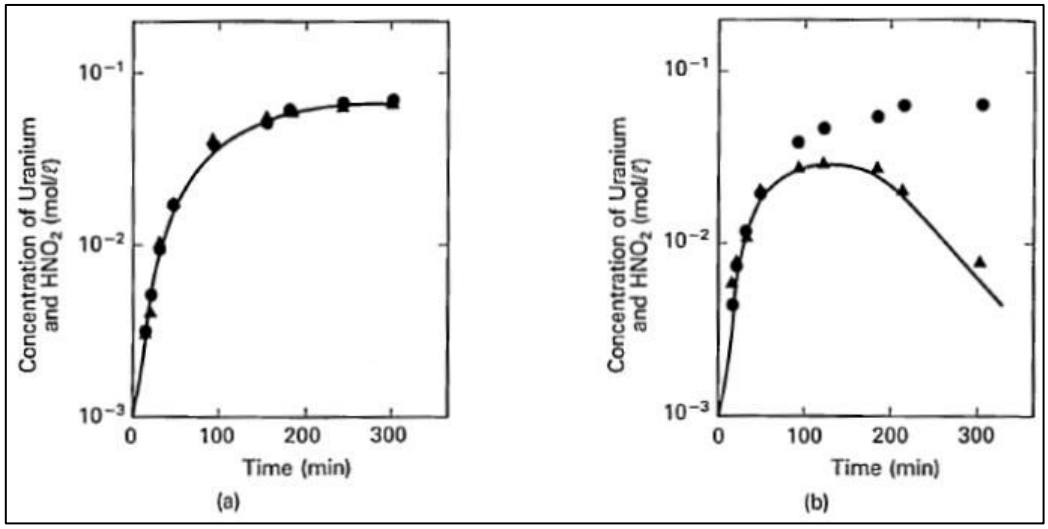


Figure 1.13 – Évolution des concentrations d'acide nitreux (▲) et de nitrate d'uranyle (●) au cours du temps et avec (a) ou sans (b) film d'huile de silicone [FUK−91−01]

Les auteurs en concluent que la réaction ayant lieu correspond à celle donnée à l'équation 1.17.

Cette expérience a été reproduite en dissolvant du cuivre dans de l'acide nitrique, et il est apparu que des bulles d'oxydes d'azote se formaient à l'interface solide-liquide, même lorsqu'un film d'huile de paraffine était ajouté. Il semble peu réaliste qu'une telle quantité de gaz (correspondant à des sursaturations suffisantes pour avoir nucléation de bulles, voir paragraphe 4.1.2, page 160) soit apparue par suite de la décomposition de l'acide nitreux par l'acide nitrique en oxydes d'azote. En effet, les concentrations de l'acide nitrique à l'interface solide-liquide au cours de la dissolution sont faibles [DEL−11−01] [DEL−11−02].

Il semble donc peu vraisemblable que l'acide nitreux soit un produit direct de la réaction. Les résultats obtenus par ces auteurs s'expliquent probablement par le fait que la présence du film de silicone bloque le dégazage des oxydes d'azote produits par la réaction. Si la réaction présentée à l'équation 1.18 est considérée pour la dissolution du dioxyde d'uranium, ainsi que l'équilibre présenté à l'équation 1.19 (équilibre très fortement déplacé vers la production d'acide nitreux, Sicsic [SIC−10−01] relevant des constantes d'équilibre de l'ordre de 4×10^2 à 25 °C), il vient qu'une mole d'acide nitreux est obtenue et trois moles d'acide nitrique sont consommées pour la dissolution d'une mole de dioxyde d'uranium. Ce constat constitue un argument supplémentaire en faveur d'une réaction de dissolution ne produisant que du monoxyde d'azote.

$$3\,UO_2 + 8\,HNO_3 \rightarrow 3\,UO_2(NO_3)_2 + 2\,NO + 4\,H_2O \qquad 1.18$$

$$2\,NO_{(a)} + HNO_{3\,(a)} + H_2O_{(l)} = 3\,HNO_{2\,(a)} \qquad 1.19$$

L'équation de dissolution du dioxyde d'uranium entraînant la génération d'acide nitreux ne semble donc pas être une hypothèse valide. Encore une fois, des travaux supplémentaires seraient nécessaires, notamment menés à l'échelle locale, pour pouvoir conclure de manière certaine sur ce point. Mais ici aussi, l'absence de techniques permettant de sonder plus précisément le mécanisme n'entraînera aucune étude supplémentaire sur ce point.

1.3.5. Mécanismes d'oxydation de l'uranium

Plusieurs mécanismes d'oxydation de l'uranium lors de la dissolution par l'acide nitrique sont proposés dans la littérature. Une synthèse des mécanismes proposés est disponible dans la thèse de Fournier [FOU−01−01].

Il est possible de classer les mécanismes proposés en deux grandes familles :

- les mécanismes où le dioxyde d'uranium passe en solution avant d'être oxydé,
- les mécanismes où le dioxyde d'uranium est oxydé au niveau du solide, puis passe en solution.

L'hypothèse d'une oxydation de l'uranium après passage en solution est soutenue par Shabbir et Robins [SHA−68−01] [SHA−69−01]. Le mécanisme qu'ils proposent met en jeu une première étape où le dioxyde d'uranium est transformé en ions uraneux U^{4+}. Des analyses menées par Herrmann [HER−84−01] réfutent l'hypothèse de la formation d'ions uraneux au cours de la dissolution. Des analyses par RMN de l'^{17}O qu'Ikeda et coll. [IKE−93−01] ont réalisé sur des solutions de dissolution de dioxyde d'uranium isotopiquement pur en ^{17}O démontrent qu'il n'y a pas de rupture des liaisons U=O au cours de la dissolution. Il est donc démontré que ce mécanisme n'a pas lieu lors de la dissolution de dioxyde d'uranium dans l'acide nitrique.

Le mécanisme d'oxydation consisterait donc en une oxydation de l'uranium au niveau du solide. S'en suit le passage en solution du dioxyde d'uranium oxydé sous la forme de nitrate d'uranyle.

Le mécanisme d'oxydation au niveau du solide reste mal connu : s'agit-il d'un transfert de deux électrons, avec passage de l'uranium de l'état d'oxydation +IV à +VI, ou d'un mécanisme de transfert à un électron, avec formation intermédiaire d'uranium au degré d'oxydation +V ?

Berger [BER−88−01] propose un mécanisme avec transfert d'un électron, présenté dans les équations 1.20 à 1 22.

$$UO_2 + H_2O = UO_2OH + H^+ + e^- \quad 1.20$$

$$UO_2OH + H^+ = UO_2^+ + H_2O \quad 1.21$$

$$UO_2^+ = UO_2^{2+} + e^- \quad 1\ 22$$

Ikeda et coll. [IKE−93−01] ne tranchent pas entre les deux possibilités et proposent deux mécanismes pouvant prendre place. L'équation 1.23 présente le mécanisme proposé à deux électrons.

$$UO_2 + 2\,NO_3^- + 4\,H^+ \rightarrow UO_2^{2+} + 2\,NO_2 + 2\,H_2O \quad 1.23$$

Les équations 1.24 et 1.25 présentent quant à elles le mécanisme envisagé dans le cas du transfert d'un électron.

$$UO_2 + NO_3^- + 2\,H^+ \rightarrow UO_2^+ + NO_{2\,(aq)} + H_2O \quad 1.24$$

$$UO_2^+ + NO_3^- + 2\,H^+ \rightarrow UO_2^{2+} + NO_{2\,(aq)} + H_2O \quad 1.25$$

1.3.6. Réaction au niveau du solide

Fabrication de l'UO_2, impact sur la morphologie du solide

Le dioxyde d'uranium utilisé dans la littérature se trouve le plus souvent sous la forme de pastilles. Il est également possible de le trouver sous forme de billes dans certaines études.

Dans tous les cas, ces solides sont obtenus par frittage d'une poudre de dioxyde d'uranium préalablement pressée pour former l'objet désiré. Le frittage consiste à chauffer (en exerçant également une pression dans certains cas) cette poudre, sans l'amener à sa température de fusion. Ce chauffage aura pour effet de souder les grains constituant la poudre entre eux. La figure 1.14 présente un schéma de principe de l'opération de frittage. Il est possible d'y distinguer des éléments de volume vides qui constituent la porosité du solide formé. La figure 1.15 présente une illustration de cette opération de frittage sur une céramique. L'apparition des joints de grains entre les billes de céramique qui constituent le matériau initial y est observable.

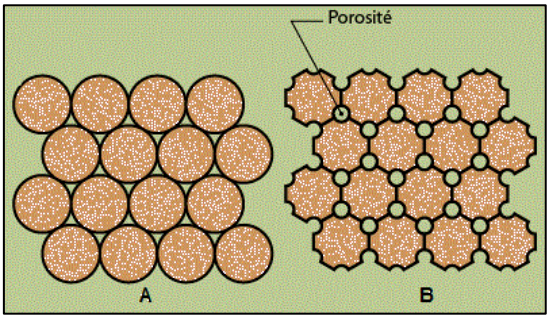


Figure 1.14 – Schéma de l'opération de frittage : Solide avant (A) et après (B) frittage

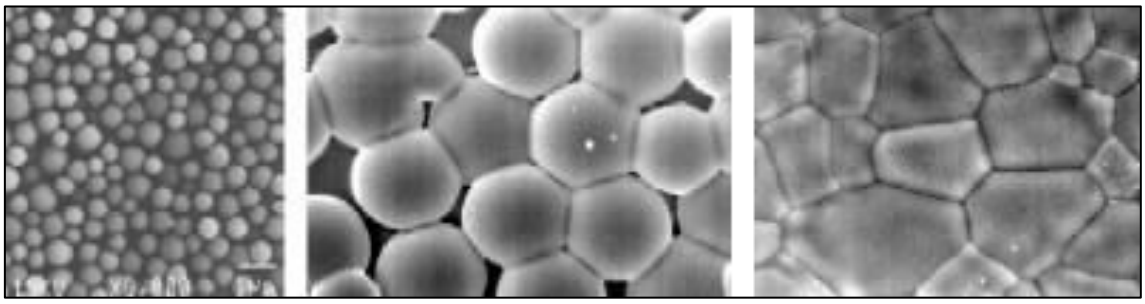


Figure 1.15 – Exemple du frittage d'une céramique : solide (poudre pressée) avant frittage (A), en cours de frittage (B), et à la fin du frittage (C)

Les matériaux ainsi fabriqués se présentent sous la forme d'un assemblage de grains, liés entre eux par des joints de grains, constitués du même matériau, mais avec une cristallinité moins élevée. Ces grains sont eux-mêmes constitués d'un assemblage de sous-domaines de cristallites où le matériau se trouve sous une forme cristallisée.

Des vides persistent dans le solide, créant de la porosité. Cette porosité est dite fermée quand ces vides sont emprisonnés au cœur du matériau, et ouverte lorsqu'ils débouchent sur l'extérieur.

Sites préférentiels d'attaque

L'étude du solide après contact avec de l'acide nitrique permet de révéler l'existence de sites préférentiels d'attaque.

Des travaux réalisés par Briggs [BRI−61−01] et Shabbir et Robbins [SHA−68−02] ont révélé que les grains présentant des plans réticulaires {1;1;1} parallèles à la surface possèdent des vitesses de dissolution inférieures à celles des grains dont les plans réticulaires parallèles à la surface ont pour indices de direction {1;0;0} (figure 1.16). Ces travaux montrent également l'apparition de creux, de formes géométriques variables suivant le plan attaqué, à la surface des grains. Cela semble indiquer qu'il existe également à la surface d'un même grain des sites d'attaque préférentiels, dont l'origine reste indéterminée (impureté, défaut cristallin, sous-domaine présentant un plan réticulaire différent ?).

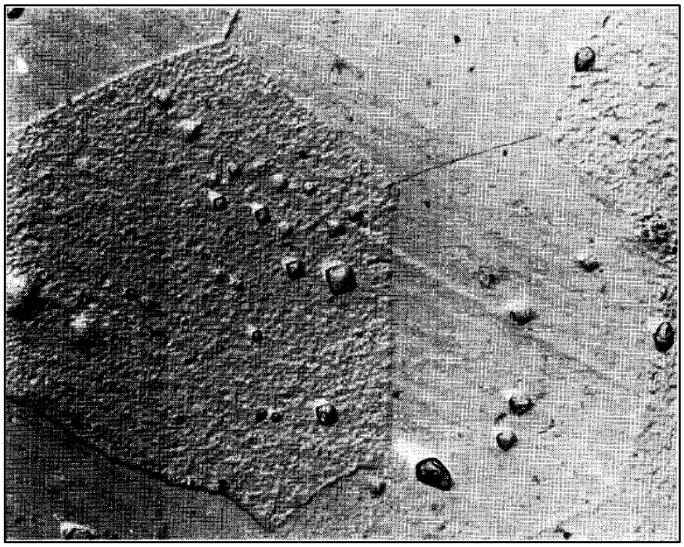


Figure 1.16 – Influence de l'orientation des plans réticulaires à la surface du grain sur son aptitude à la dissolution, et observation de sites préférentiels d'attaque à la surface des grains [SHA−68−02]

Uriarte et Rainey [URI−65−01] (figure 1.17) et Pillon [PIL−92−01] (figure 1.18) ont étudié l'état de pastilles de dioxyde d'uranium au cours d'une dissolution. Il ressort de leurs observations que la surface des pastilles a été creusée en de nombreux endroits, ce qui confirme l'existence de sites préférentiels d'attaque.

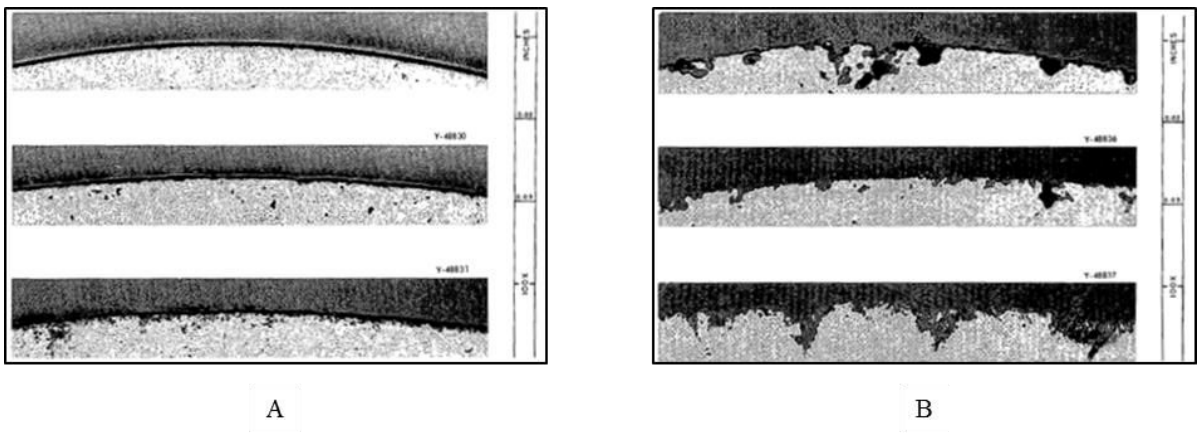
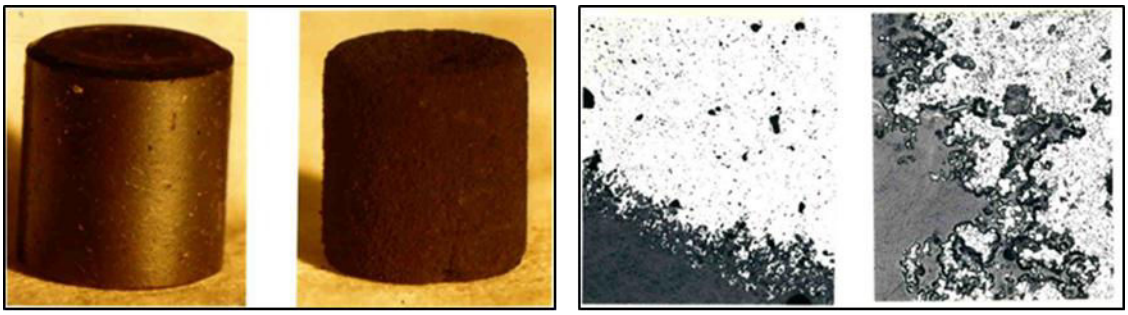


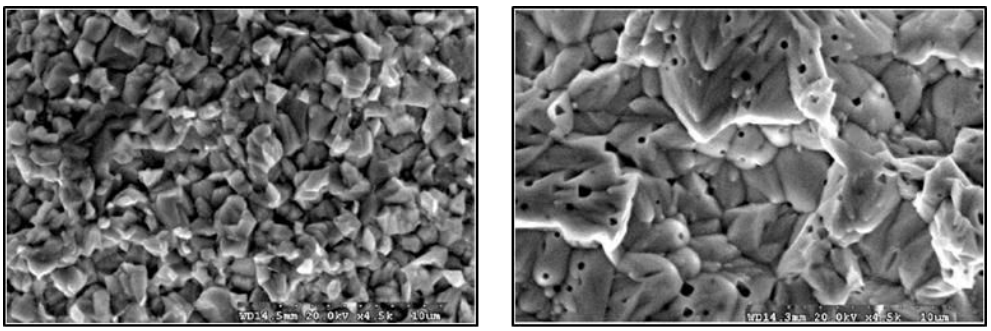
Figure 1.17 – Évolution microscopique de la surface d'une pastille de dioxyde d'uranium au cours de la dissolution : surface avant dissolution (A) et après dissolution (B) [URI−65−01]



A B

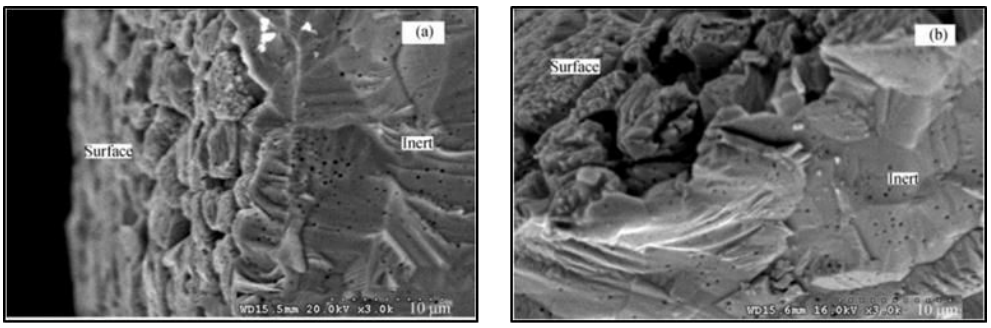
Figure 1.18 – Surface macroscopique (A) et microscopique (B) d'une pastille de dioxyde d'uranium avant et après dissolution [PIL−92−01]

Des travaux réalisés par Zhao et Chen [ZHA−08−01] [ZHA−08−02] [ZHA−08−03] présentent des images où il est possible d'observer les évolutions de la surface de billes de dioxyde d'uranium attaquées par de l'acide nitrique. Il est possible d'y distinguer une altération préférentielle des joints de grains, ainsi que la formation de cavités à la surface des grains (figures 1.19 et 1.20). L'attaque préférentielle des joints de grains peut être attribuée à l'énergie de cohésion localement plus faible qu'entraîne la faible cristallinité des joints de grains.



A B

Figure 1.19 – Surface de pastilles de dioxyde d'uranium après dissolution : chauffage micro-onde (A) et classique (B) [ZHA−08−02]



A B

Figure 1.20 – Surface de pastilles de dioxyde d'uranium après dissolution : chauffage micro-ondes (A) et classique (B) [ZHA−08−03]

1.3.7. Conclusions sur la réaction

L'étude de la littérature concernant le mécanisme de dissolution du dioxyde d'uranium par l'acide nitrique montre une grande diversité de travaux menés, diversité que l'on retrouve également dans les conclusions tirées par les différents auteurs.

Ces conclusions divergentes sont inhérentes à la complexité du phénomène, que ce soit du fait du milieu nitrique de travail, où de nombreuses espèces coexistent et sont liées par des équilibres multiples, ou de la difficulté à observer les phénomènes à l'échelle locale. Des prélèvements de solution au cours de la dissolution, ou des études des gaz sortant de cette solution ne montrent ainsi que l'image de ce qui a été produit par la réaction de dissolution elle-même, déformée par les nombreux équilibres liant les différentes espèces en solution. Cela rend toute conclusion concernant le mécanisme local tirée directement de ces résultats délicate à vérifier.

De plus, ces études ne tiennent pas compte du mécanisme global des réactions solide-liquide, et omettent ainsi le transport de matière à l'interface solide-liquide, qui est pourtant un paramètre clef de ces réactions. La migration des espèces aux abords de l'interface solide-liquide, qui a lieu par diffusion, peut entraîner une inhomogénéité des concentrations au niveau de cette interface, qui est justement l'endroit clef à explorer pour bien comprendre la chimie de cette réaction. Ce point sera traité en détail au chapitre 2.

Néanmoins, la synthèse des travaux effectués permet de constituer un faisceau d'indices et de proposer des hypothèses sur les points abordés dans ce paragraphe. Ces hypothèses nécessiteraient toutefois des études complémentaires afin d'évaluer leur véracité.

Il est ainsi possible d'avancer que la dissolution du dioxyde d'uranium par l'acide nitrique se fait selon une unique réaction, entraînant la production de nitrate d'uranyle, de monoxyde d'azote et d'eau, telle que présentée à l'équation 1.3.

$$UO_2 + {}^{8}/_{3}\ HNO_3 \rightarrow UO_2(NO_3)_2 + {}^{2}/_{3}\ NO + {}^{4}/_{3}\ H_2O \qquad 1.3$$

Le mécanisme d'oxydation du dioxyde d'uranium, conduisant au passage de l'uranium du degré d'oxydation +IV au degré d'oxydation +VI, se fait quant à lui sans rupture des liaisons U=O et a vraisemblablement lieu en phase solide. Il n'est pas possible, en l'état actuel des connaissances, de trancher entre un mécanisme de transfert à un ou deux électrons.

Toutefois, il n'est pas nécessaire de connaître ce mécanisme avec précision pour proposer un modèle de la réaction : la connaissance des coefficients stœchiométriques et de la vitesse de la réaction chimique sera suffisante pour l'élaboration d'un premier modèle.

Il n'est pas possible de parler de la chimie de la dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique sans traiter un point important la concernant : l'existence supposée de mécanismes dits autocatalytiques. Ce point fait l'objet du paragraphe suivant.

1.4. Une réaction autocatalytique ?

L'existence d'un tel mécanisme, où l'un ou plusieurs des produits de la réaction catalysent cette dernière, est aujourd'hui communément acceptée, bien que toute la lumière n'ait pas encore été faite à ce sujet.

Le premier point restant à élucider est l'identification de la ou des espèce(s) autocatalytique(s). En effet, bien que l'acide nitreux soit fréquemment avancé comme étant l'espèce responsable du phénomène d'autocatalyse, aucune identification formelle de son rôle n'a pu être réalisée jusqu'à maintenant.

L'identification de l'espèce autocatalytique devra également s'accompagner du mécanisme de cette réaction, qui reste également à l'heure actuelle une inconnue, tant et si bien que le terme même d'autocatalyse est incertain.

1.4.1. Éléments en faveur de l'existence d'une espèce autocatalytique

Plusieurs phénomènes observés au cours de dissolution de dioxyde d'uranium en milieux nitriques ont amené à la formulation de l'hypothèse qu'un mécanisme autocatalytique viendrait s'ajouter à la réaction initiale. Il est possible de résumer ces observations en trois catégories :

- la baisse des vitesses de dissolution lors de l'augmentation de la turbulence locale,
- la présence d'une période d'induction en début de réaction,
- l'effet de l'ajout de certaines espèces au milieu de dissolution.

Influence de la vitesse d'agitation sur les cinétiques de dissolution

L'effet de la variation de l'agitation sur les cinétiques de dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique est l'un des arguments cités en faveur d'une réaction autocatalytique. Taylor et coll. [TAY−62−01] [TAY−63−01] (figure 1.21) ainsi que Shabbir et Robins [SHA−69−01] (figure 1.22) ont constaté qu'une augmentation de la vitesse d'agitation entraînait un ralentissement de la vitesse de dissolution. Cet effet est également rapporté par Zhao et Chen [ZHA−08−02] dans le cas d'un chauffage par micro-ondes, ainsi que par Delwaulle [DEL−11−01], qui a noté l'impact négatif de l'augmentation du débit d'alimentation d'un réacteur lors de la dissolution continue de dioxyde d'uranium par de l'acide nitrique.

Cela est contraire à ce qui pourrait être conçu de manière intuitive pour une réaction solide-liquide, à savoir qu'une meilleure agitation devrait entraîner un meilleur renouvellement des réactifs à l'interface, et donc de meilleures vitesses de réaction.

Taylor et coll. [TAY−62−01] [TAY−63−01] observent une diminution similaire lors de la mise en place d'un bullage d'oxygène au travers de la solution, dans le cas de dissolutions réalisées sous agitation, de même qu'Herrmann [HER−84−01] qui a fait perler du gaz inerte au travers de la solution.

Les auteurs expliquent ce phénomène par la formation, lors de la dissolution du dioxyde d'uranium par l'acide nitrique, d'une espèce qui joue par la suite un rôle de catalyseur de la réaction de dissolution. L'augmentation de l'agitation améliore le transport de matière à l'interface solide-liquide, ce qui aurait pour effet de diminuer la concentration de cette espèce à l'interface, et de limiter l'action catalytique sur la réaction de dissolution.

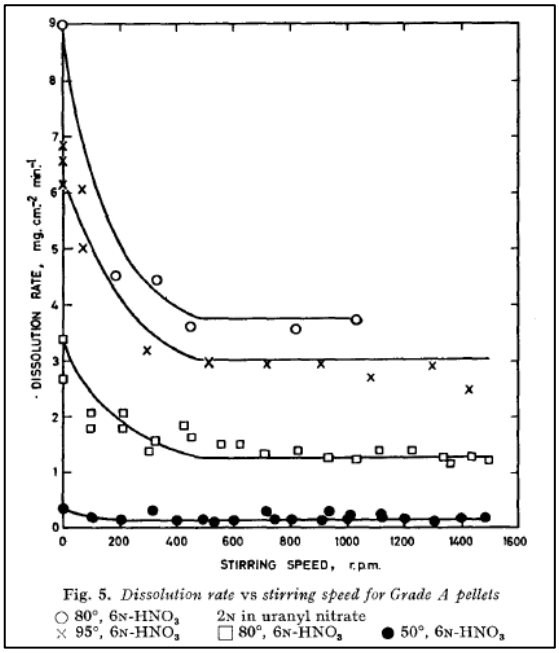


Figure 1.21 – Étude de l'influence de l'agitation sur les cinétiques de dissolution réalisée par Taylor et coll. [TAY−62−01] [TAY−63−01]

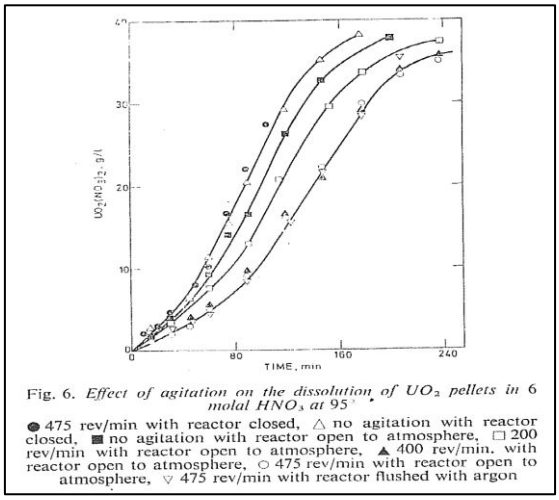


Figure 1.22 – Étude de l'influence de l'agitation sur les cinétiques de dissolution réalisée par Shabbir et Robins [SHA−69−01]

L'augmentation des vitesses de dissolution avec la température, qui diminuent ensuite à l'ébullition est également un point fréquemment cité : le passage à l'ébullition, qui se produit préférentiellement à la surface du solide, entraînerait un meilleur renouvellement des espèces à l'interface, et diminuerait donc la concentration des espèces catalytiques à l'interface. L'augmentation de la température pourrait également se traduire par une destruction de l'espèce catalytique.

Existence d'une période d'induction en début de réaction

L'étude des cinétiques de dissolution du dioxyde d'uranium dans l'acide nitrique dans des réacteurs discontinus conduit à l'observation systématique par les auteurs d'une période dite « période d'induction » en début de réaction. Cette période correspond à des vitesses de dissolution mesurées inférieures à celles prévues par des modèles d'attaque uniforme [LEU−85−01].

Cet écart au modèle de dissolution uniforme d'un cylindre, et ce quel que soit le mécanisme contrôlant la réaction (diffusionnel ou réactionnel), et la période d'induction qui en résulte sont

visibles sur le graphique présenté à la figure 1.23. Il sera noté qu'un phénomène similaire est observable dans le cas de dissolutions de cuivre dans de l'acide nitrique.

Plusieurs hypothèses sont proposées pour expliquer l'existence de cette période d'induction. L'une des plus fréquemment avancée est que cette période correspond à la durée nécessaire pour atteindre la concentration d'équilibre en espèce autocatalytique à l'interface solide-liquide, et atteindre ainsi la vitesse maximale de dissolution.

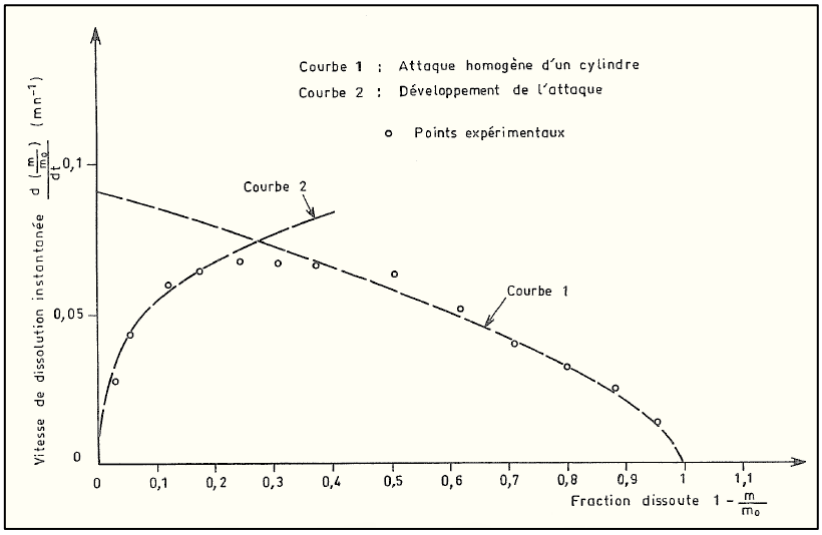


Figure 1.23 – Comparaison des cinétiques de dissolution expérimentales et issues du modèle de dissolution uniforme d'un cylindre [LEU−85−01]

À souligner que certains auteurs expliquent la période d'induction par un développement de la surface spécifique en début de réaction. Cela ne permet néanmoins pas d'expliquer l'effet de la vitesse d'agitation, ou de l'ajout d'ions nitrites.

Influence de l'ajout de certaines espèces

L'ajout de sels de nitrite ou d'anti-nitreux à la solution produit un effet sensible sur les vitesses de dissolution.

Cet aspect est traité plus en détails au paragraphe suivant.

1.4.2. Espèces autocatalytiques envisagées

La littérature propose plusieurs espèces pouvant catalyser la réaction de dissolution du dioxyde d'uranium par l'acide nitrique.

On note une évolution dans les hypothèses présentées, l'acide nitreux ayant tout d'abord été pressenti pour jouer ce rôle, avant que ses dérivés ne concentrent l'intérêt.

Acide nitreux

L'acide nitreux est l'espèce autocatalytique historiquement envisagée. Dès 1962 et les travaux de Taylor et coll. [TAY−62−01] [TAY−63−01], les ions nitrites sont présentés comme

catalysant la réaction de dissolution. Ce résultat provient des effets positifs observés sur les vitesses de dissolution dans le cas d'ajout de sels de nitrites à la solution, et à un effet négatif dans le cas d'ajout d'anti-nitreux (urée, hydrazine). L'effet positif de l'ajout de sels de nitrates de fer (III) est également expliqué par la réduction du fer (III) en fer (II), qui réagit à son tour avec l'acide nitrique pour former de l'acide nitreux.

Des constats similaires sont effectués par Shabbir et Robins [SHA−69−01] (figure 1.24), Herrmann [HER−84−01], Pogorelko et Ustinov [POG−93−01], Nishimura et coll. [NIS−95−01], ainsi qu'Ikeda et coll. [IKE−95−01], aussi bien lors de l'ajout de sels de nitrites (amélioration des vitesses), que lors de l'ajout d'anti-nitreux (diminution des vitesses). Nishimura et coll. [NIS−95−01] proposent le mécanisme présenté à l'équation 1.26 pour expliquer le rôle de l'acide nitreux. Ce mécanisme est repris par Homma et coll. [HOM−93−01]. L'acide nitreux serait selon eux issu de la réaction entre le dioxyde d'azote formé au cours de la dissolution, et l'eau (équation 1.27).

$$UO_2 + 2\,HNO_2 + 2\,H^+ \rightarrow UO_2^{2+} + 2\,NO + 2\,H_2O \qquad 1.26$$

$$2\,NO_{2\,(aq)} + H_2O \rightarrow\ HNO_3 + HNO_2 \qquad 1.27$$

Il est important de noter que dans une réaction catalysée, l'espèce catalytique n'est pas consommée, et est restituée à la fin de la réaction. Le terme d'« autocatalyse » n'est donc pas correct pour décrire les mécanismes envisagés : l'acide nitreux devrait être restitué à la fin de la réaction, ce qui n'est pas le cas dans les réactions proposées. Il conviendra plutôt de parler de réaction secondaire.

Enfin, ces hypothèses sont également reprises dans les travaux d'Inoue [INO−86−01] [INO−90−01].

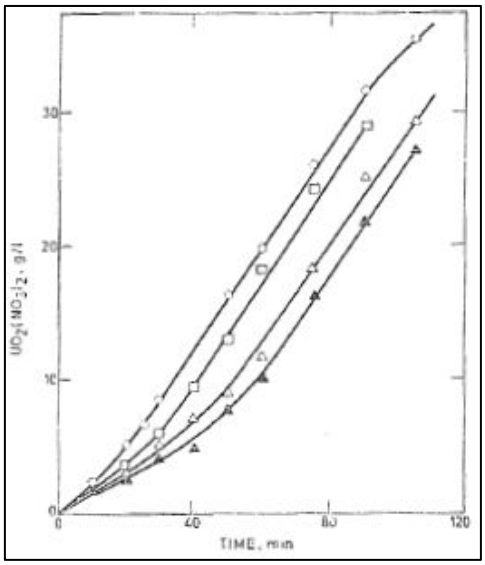


Figure 1.24 – Influence de la concentration de nitrite sur les cinétiques de dissolution : 0,05 molal $NaNO_2$ (○), 0,01 molal $NaNO_2$ (□), 0,001 molal $NaNO_2$ (Δ), sans $NaNO_2$ (▲) [SHA−69−01]

Nitrate d'uranyle

Taylor et coll. [TAY−62−01] [TAY−63−01], Uriarte et Rainey [URI−65−01], Herrmann [HER−84−01] ainsi qu'Homma et coll. [HOM−93−01] ont réalisé des dissolutions avec addition de nitrate d'uranyle à la solution d'attaque.

Les auteurs observent que dans le cas où l'ajout de nitrate d'uranyle se fait à concentration de nitrates constante (c'est-à-dire en diminuant la concentration de l'acide nitrique en fonction de l'ajout de nitrate d'uranyle), aucun impact n'est observable sur les vitesses. En revanche, si l'ajout du nitrate d'uranyle se fait avec pour conséquence une augmentation de la concentration totale de nitrates, une augmentation des vitesses de dissolution est observée. Cela provient probablement du fait que 80 à 90 % de l'acide nitrique peut-être remplacé sans impact sur la cinétique, et que c'est en fait la concentration totale de nitrates qui est importante, comme détaillé au paragraphe 1.4.3 qui suit.

Cette observation est en accord avec les observations de Leudet et Mugnier [LEU−85−01] qui ne notent pas d'augmentation de la vitesse de dissolution d'une pastille de dioxyde d'uranium lorsqu'ils ajoutent de la poudre de ce même matériau en cours de dissolution (l'augmentation de la concentration en ions uranyles apportée par la dissolution rapide de la poudre se fait alors à concentration en nitrates quasi constante).

Autres espèces envisagées

Plusieurs autres espèces sont envisagées comme catalyseur. En effet, l'acide nitreux étant un acide et un oxydant moins fort que l'acide nitrique, et au vu des résultats obtenus par Fukasawa et coll. [FUK−91−01] présentés au paragraphe 1.3.4, page 47, il apparaît peu probable qu'il joue directement un rôle de catalyseur. En revanche, de par son instabilité, il est en équilibre avec de nombreuses espèces présentant une réactivité beaucoup plus importante.

Ces espèces étant très réactives, aucune n'a pu être formellement identifiée dans le mécanisme d'autocatalyse, et leur rôle reste donc à l'état d'hypothèse. Il est ainsi possible de citer :

- l'ion nitroacidium ($H_2NO_2^+$) [INO−90−01] :

$$UO_2 + H_2NO_2^+ \rightarrow UO_2^+ + NO + H_2O \qquad 1.28$$

- l'ion nitrosonium (NO^+) [HER−84−01] :

$$UO_2 + NO^+ \rightarrow UO_2^+ + NO \qquad 1.29$$

1.4.3. Éléments allant à l'encontre de l'autocatalyse

Plusieurs éléments de la littérature mettent en doute l'existence d'une composante autocatalytique dans la réaction de dissolution. Les paragraphes qui suivent présentent une synthèse de ces arguments.

Remplacement d'une partie de l'acide nitrique par des sels de nitrates

Taylor et coll. [TAY−62−01] [TAY−63−01] et Uriarte et Rainey [URI−65−01] ont procédé à des dissolutions de pastilles de dioxyde d'uranium dans des solutions où une partie de l'acide nitrique a été substituée par des sels de nitrates (nitrates de sodium $NaNO_3$, de lithium $LiNO_3$ et d'aluminium $Al(NO_3)_3$). Ils démontrent qu'il est possible de remplacer entre 80 et 90 % des nitrates issus de l'acide nitrique par des nitrates monovalents sans que cela ait de conséquences sur les vitesses de dissolution.

Cela remet en cause le rôle de l'acide nitreux ou des nitrites en tant que catalyseur. En effet, une telle modification de la concentration d'acide nitrique de la solution doit entraîner une modification des concentrations en solution de l'acide nitreux (comme il a été vu au paragraphe 1.3.4, page 47, équation 1.19) et des espèces en équilibre avec celui-ci. Si l'une de ces espèces jouait un rôle dans la dissolution, une modification de sa concentration devrait donc nécessairement se traduire par une modification des vitesses de dissolution, ce qui n'est pas observé.

Rôle de l'acide nitreux

Contrairement aux conclusions présentées au paragraphe 1.4.2, page 56, plusieurs auteurs ne notent pas d'effet sensible de l'augmentation de la concentration des ions nitrite dans la solution.

Ainsi, Uriarte et Rainey [URI−65−01] ont procédé à l'ajout de nitrite de sodium à une solution de dissolution, sans observer d'augmentation notable de la cinétique réactionnelle. Ils attribuent cependant cette observation au travail à ébullition, ce qui entraînerait une destruction rapide de l'acide nitreux ajouté en solution.

Fukasawa et coll. [FUK−91−01], dans leur étude de l'acide nitreux lors de dissolution de pastilles de dioxyde d'uranium, n'observent pas non plus de variation des vitesses de dissolution lors de modifications de la concentration des ions nitrites dans le milieu réactionnel.

Impact d'une interruption/reprise de la réaction sur la cinétique de dissolution

Gué [GUÉ−89−01] reprend les conclusions de Leudet et Mugnier [LEU−85−01] sur les observations réalisées lors d'interruptions/reprises de dissolutions de dioxyde d'uranium dans l'acide nitrique pour déterminer des pertes de masses.

Ils ont interrompu à plusieurs reprises la dissolution de pastilles pour réaliser des pesées de celles-ci. Pour les besoins de ces pesées, les pastilles ont été rincées et séchées. Ce traitement devrait donc modifier les vitesses entre deux pesées : le traitement entraîne la suppression de l'acide nitreux, ou de tout autre produit autocatalytique accumulé à l'interface solide–liquide, et la cinétique devrait donc être plus lente après pesée du fait de la nécessité d'accumuler à

nouveau l'espèce autocatalytique à l'interface ou dans les failles. Or, rien de tel n'a été observé par les auteurs.

Le fait que la pastille soit replongée dans la même solution ne change rien à ce constat, puisque le ou les produits autocatalytiques auraient soit disparu du fait de leur grande réactivité (notamment des espèces comme l'ion nitrosonium ou nitroacidium sont envisagées comme catalyseur), soit se seraient dilués dans le reste de la solution le temps de l'interruption, et seraient donc moins concentrés à l'interface solide-liquide.

De plus, les auteurs notent que l'ajout de poudre de dioxyde d'uranium en cours de dissolution, qui réagit beaucoup plus violemment que la pastille, devrait entraîner une génération importante d'espèce autocatalytique.

Or cet ajout ne modifie en rien la vitesse de dissolution de la pastille. Il faut néanmoins noter sur ce point que si l'espèce autocatalytique est particulièrement réactive, il n'est pas impossible qu'un ajout de poudre ne soit efficace qu'à la condition d'être réalisé à l'interface solide-liquide directement, ce qui est difficilement réalisable expérimentalement.

1.4.4. Conclusions sur le caractère autocatalytique de la réaction

L'hypothèse d'une réaction autocatalytique est communément acceptée dans la plupart des travaux menés.

Cette hypothèse, qui est proposée pour expliquer la période d'induction en début de réaction, l'effet négatif de l'agitation sur les vitesses de dissolution, ainsi que l'effet de l'ajout de nitrites à la solution de dissolution, nécessite d'être étudiée pour en démontrer la véracité. En effet, la ou les espèces impliquées dans ce mécanisme ne sont pas identifiées clairement, et plusieurs observations mènent à penser qu'elle est erronée (remplacement de l'acide nitrique par des sels de nitrates, interruptions successives de la réaction). Le caractère autocatalytique au sens propre du terme, à savoir qu'un produit de la réaction de dissolution aurait un effet catalytique sur celle-ci est d'ailleurs bien souvent abusif, de nombreuses hypothèses sur les mécanismes d'actions correspondant en réalité à des réactions se déroulant en parallèle de la réaction de dissolution : le bilan de ces réactions ne correspond pas à celui de la réaction de dissolution par l'acide nitrique, et l'espèce n'est pas régénérée en fin de réaction, comme c'est le cas dans un processus catalytique.

La conclusion tirée de l'étude de la bibliographie à ce sujet est donc qu'il n'existe pas de base solide permettant de soutenir l'hypothèse d'un mécanisme autocatalytique ou parallèle. En l'absence d'une démonstration invalidant cette hypothèse, ou d'autres explications, notamment pour l'effet de l'agitation, il n'est néanmoins pas possible d'écarter l'existence d'un tel mécanisme en fondant le raisonnement uniquement sur l'étude de la bibliographie.

Ce point devra être étudié car son impact sur la modélisation de la réaction est non-négligeable : il s'agirait d'une modification importante du mécanisme chimique, qui ferait apparaître des paramètres supplémentaires à intégrer et calculer dans le modèle.

Ce paragraphe clôt l'étude de la bibliographie sur la partie chimique du mécanisme de dissolution du dioxyde d'uranium par l'acide nitrique. Les travaux présentés dans les paragraphes précédents, font ressortir plusieurs paramètres physico-chimiques possédant un impact sur la vitesse de dissolution. Plusieurs de ces paramètres ont été étudiés, les résultats de ces études sont l'objet de la suite de ce chapitre.

1.5. Paramètres physico-chimiques influençant les vitesses de dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique

Les paragraphes précédents ont permis de présenter les différents aspects chimiques de la réaction de dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique.

Ce faisant, plusieurs paramètres apparaissent comme clefs dans les cinétiques de cette réaction. Ce paragraphe se propose de présenter ces paramètres.

Il est important de relever que toutes les études référencées sur ce sujet ne prennent pas en compte la complexité du phénomène dans son ensemble, et omettent notamment le phénomène du transport de matière. La plupart des études se révèlent être des études paramétriques, réalisées à l'aide d'analyses macroscopiques, où des lois empiriques sont ensuite extrapolées des courbes de résultats.

1.5.1. Concentration d'acide nitrique de la solution d'attaque

L'influence de la concentration de l'acide nitrique dans la solution d'attaque a été largement étudiée dans la littérature, et les conclusions sont unanimes : une augmentation de cette dernière se traduit par une augmentation des vitesses de dissolution.

Taylor et coll. [TAY−62−01] [TAY−63−01] observent cette augmentation des vitesses de dissolution avec celle de la concentration de l'acide nitrique dans le cas de réactions non-agitées. Cette augmentation est constante jusqu'à une certaine valeur (qui dépend de la température à laquelle la dissolution est réalisée), où une inflexion apparaît dans l'augmentation de la cinétique. Shabbir et Robins [SHA−68−01] retrouvent les mêmes résultats, et attribuent l'inflexion de l'augmentation des cinétiques à un changement de mécanisme de réduction de l'acide nitrique à cette concentration. Ils s'appuient notamment sur le fait qu'un point d'inflexion a été observé à des concentrations similaires dans le cas de la dissolution d'oxyde de béryllium. Ce changement est également attribué par certains auteurs au passage d'un contrôle réactionnel de la réaction à un contrôle diffusionnel.

Uriarte et Rayney [URI−65−01] observent les mêmes augmentations des vitesses de dissolution dans le cas de réactions réalisées dans de l'acide nitrique bouillant.

Herrmann [HER−84−01] retrouve les résultats d'Uriarte et Rainey, mais dans une gamme de concentrations moins étendue, et avec une agitation mécanique de la solution de dissolution. La figure 1.25 présente l'évolution des vitesses mesurées par Herrmann selon que la concentration de l'acide nitrique ou son activité est considérée.

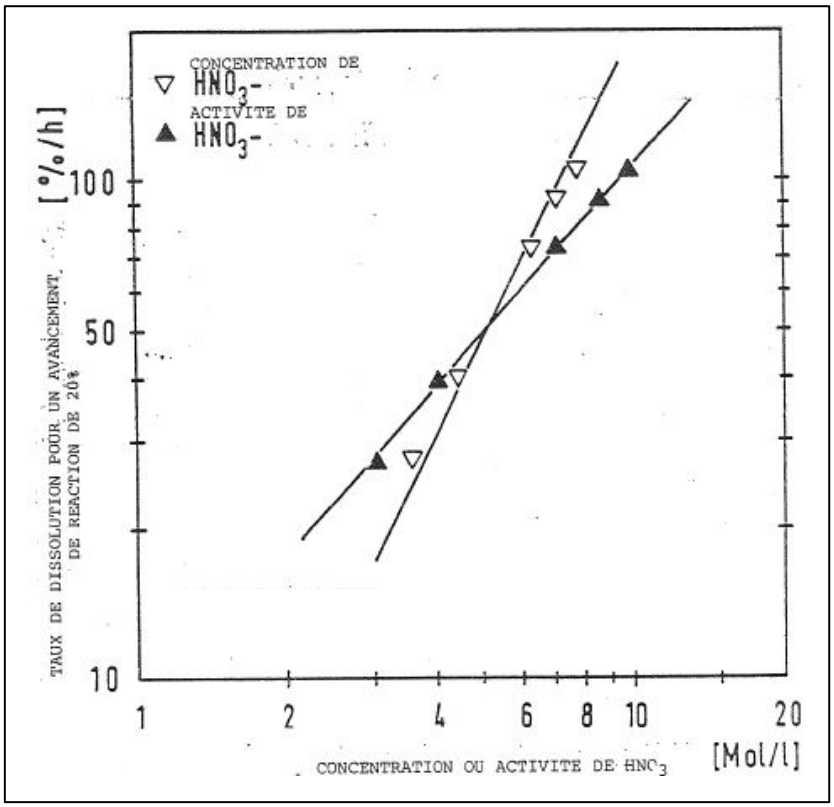


Figure 1.25 – Comparaison de l'évolution des vitesses de dissolution en fonction de la concentration d'acide nitrique (∇) et de son activité (▲) à 70 °C [HER−84−01]

Plusieurs auteurs ayant constaté cette dépendance de la concentration d'acide proposent de le prendre en compte à l'aide de l'équation 1.30.

$$v = k \times [HNO_3]^n \qquad 1.30$$

Taylor et coll. [TAY−63−01] précisent néanmoins que la valeur de l'ordre partiel dépend fortement de la température, puisqu'elle tombe à 1 à l'ébullition. Une compilation des valeurs de l'ordre partiel déterminées dans la littérature a été réalisée par Vaudano [VAU−12−01], et est présentée dans le

tableau 1.7.

Bien que la mesure du coefficient *n* diffère suivant les auteurs, celle-ci oscille aux alentours de la valeur 2.

Goumondy [GOU−80−01] propose une alternative intéressante, notamment au vu des constats concernant l'effet des sels de nitrate dressés au paragraphe 1.4.2, page 56. L'équation

qu'il propose prend également en compte la concentration de nitrate d'uranyle, et fixe la valeur de *n* à 2, comme présenté dans l'équation 1.31.

$$v = k \times ([HNO_3] + [UO_2(NO_3)_2])^2 \qquad 1.31$$

Tableau 1.7 – Valeurs du coefficient n dans l'équation 1.30 [VAU−12−01]

Référence	Conditions expérimentales			*n*
	***[U]* (g/l)**	***[HNO₃]* (N)**	***T* (°C)**	
[TAY−63−01]	?	2 - 10	20 - 95	2,3 - 3,3
	?	10 - 14	20 - 95	1
[URI−65−01]	120 - 350	2 - 7	Ébullition	2,06
	120 - 350	2 - 12	Ébullition	2,3
[GOU−71−01]	200 - 300	3	Ébullition	2
[LEU−85−01]	0 - 250	3 - 9	50 - Ébullition	1,9
[NIS−95−01]	Citation, et prise en compte d'un rôle de l'acide nitreux.			2,3

1.5.2. Température de dissolution

La température de dissolution, et son impact sur la vitesse de dissolution a elle aussi été largement étudiée, conduisant également à des constats unanimes [TAY−62−01] [TAY−63−01] [HER−84−01] [LEU−85−01] [ZHA−08−01] [ZHA−08−02] [ZHA−08−03], qu'il est possible de résumer comme suit :

- l'augmentation de température se traduit par une augmentation des vitesses de dissolution jusqu'à des températures de l'ordre de 90 - 95 °C,
- de 90 - 95 °C jusqu'à l'ébullition, les cinétiques continuent d'augmenter, mais cette augmentation est plus lente (ce phénomène est comparable à celui observé pour l'augmentation de la concentration d'acide nitrique.),
- à l'ébullition, les cinétiques chutent brusquement. L'ébullition est considérée comme améliorant l'agitation, et on en retrouve donc l'effet négatif décrit au paragraphe 1.4.1, page 54, sur les vitesses de dissolution.

L'impact de l'augmentation de température sur les cinétiques a été étudié afin de déterminer les deux coefficients de la loi d'Arrhenius (équation 1.32).

$$k = A \times exp\left(\frac{-E_a}{R\,T}\right) \qquad 1.32$$

Vaudano [VAU−12−01] présente une synthèse des différentes valeurs des énergies d'activation estimées dans la littérature (tableau 1.8).

Cette synthèse fait apparaître de fortes disparités, tant dans les conditions de réalisation des acquisitions, que dans les résultats obtenus. Cependant, l'énergie d'activation oscille le plus souvent autour d'une valeur de 50 - 70 kJ.mol^{-1}.

Tableau 1.8 – Valeurs d'énergie d'activation [VAU−12−01]

Référence	**Conditions expérimentales**			**Valeurs d'E_a (kJ/mol) estimées.**
	[U] (g/l)	**[HNO_3] (N)**	**Température (°C)**	
[TAY−63−01]	0	2 à 5	30 - 95	61,9 ± 5,5
	0	14	65 - 95	8,3 - 21
[SHA−68−01]	Large zone avec contrôle chimique.			67
[HER−84−01]	0	4,5 à 8	60 - 95	50
[LEU−85−01]	0 et 200	4 et 9	70 - 90	50 - 54,4
	0 et 200	4 et 9	90 - Ébullition	8,3 - 12,6
[ZHA−08−01]	0	8	90	50
[ZHA−08−02]	0	8	90 - 110 (Micro-ondes)	71
	0	8	90 - 110 (Classique)	50
[ZHA−08−03]	0	4	90 - 110 (Micro-ondes)	77,4
	0	4	90 - 110 (Classique)	31,1

1.5.3. Propriétés du dioxyde d'uranium

La réaction de dissolution de l'UO_2 ayant lieu à l'interface solide-liquide, il est important de s'intéresser également à la partie constituée par le solide qui sera dissout. Greiling et Lieser [GRE−84−01] notent que les conditions de fabrication de poudres de dioxyde d'uranium, qui ont un impact sur le solide final, influent fortement sur leurs vitesses de dissolution.

Taille des grains

Comme il a été vu au paragraphe 1.3.6, page 49, la surface du solide ne présente pas une réactivité homogène. Deux zones présentant une réactivité plus forte sont distinguées :

- certaines zones à la surface des grains, ce qui se traduit par l'apparition de trous,
- les joints de grains, ce qui entraîne une révélation des grains lors de l'attaque, notamment au niveau des points triples (croisement entre deux joints de grains).

La taille des grains, qui dépend des conditions de fabrication du solide, joue donc un rôle important dans les vitesses de dissolution, puisque la surface offerte par les joints de grains dépend directement de la taille de ces derniers.

Cet aspect a été mis en évidence dans le travail de Pillon [PIL−92−01], où l'auteur a fabriqué des lots de pastilles présentant des tailles de grains différentes pour une même densité relative. Les résultats obtenus sont présentés à la figure 1.26, et font apparaître que le temps nécessaire pour dissoudre complètement un massif croît avec la taille des grains qui le constituent.

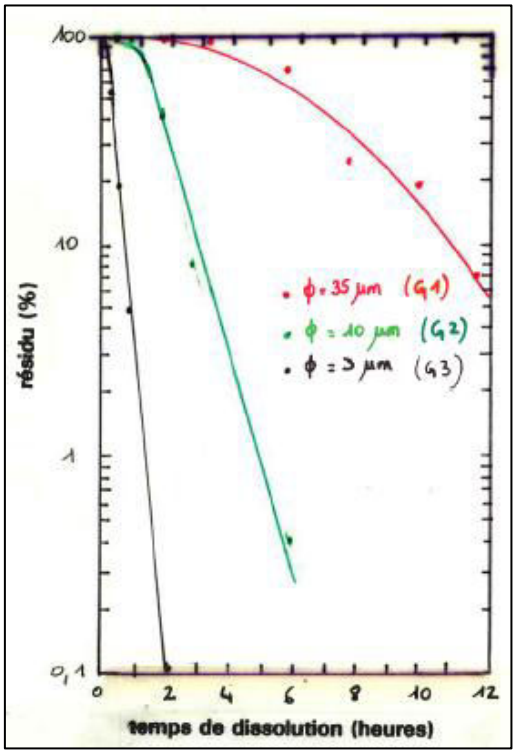


Figure 1.26 – Variation du pourcentage de résidus de dissolution en fonction du temps pour des pastilles présentant des tailles de grains variables [PIL−92−01]

Densité du solide

La réaction de dissolution est un phénomène mettant en jeu une interface solide-liquide. Plus la surface de cette interface sera importante (surface spécifique du solide), plus les vitesses de dissolution d'un objet de taille donnée seront élevées, dans la limite où la surface est disponible pour l'attaque : cette surface est appelée surface spécifique de dissolution.

La surface spécifique initiale de solides de géométrie donnée variera d'un solide à l'autre en fonction de la porosité de celui-ci. Il est possible de déterminer la porosité globale d'un solide en calculant sa densité relativement à celle du même solide sans porosité.

L'ensemble des travaux réalisés montre une augmentation des vitesses de dissolution lorsque la densité relative du solide baisse. Taylor et coll. [TAY−62−01] et Uriarte et Rainey [URI−65−01] ont réalisé des dissolutions de pastilles de dioxyde d'uranium de différentes origines, et, malgré de fortes disparités y compris pour des pastilles de même densité, une tendance générale est tirée des résultats (figure 1.27 et figure 1.28).

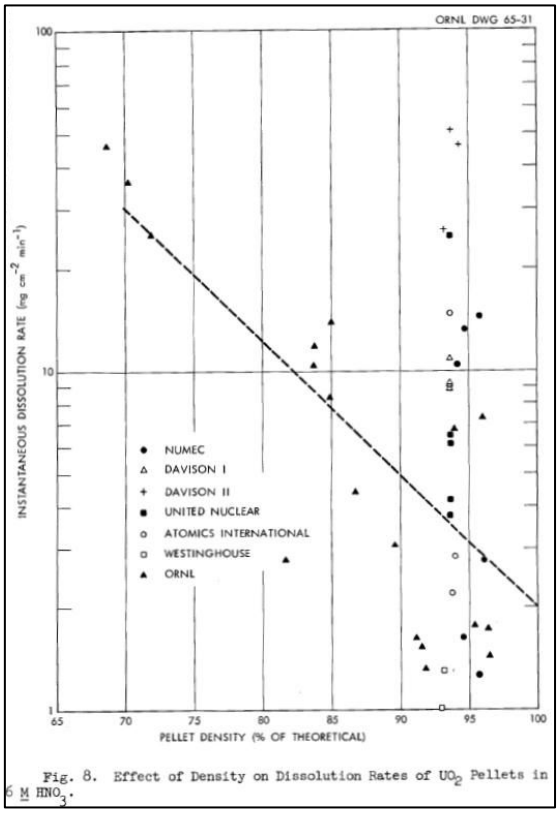


Figure 1.27 – Effet de la densité sur le taux de dissolution initial [URI−65−01]

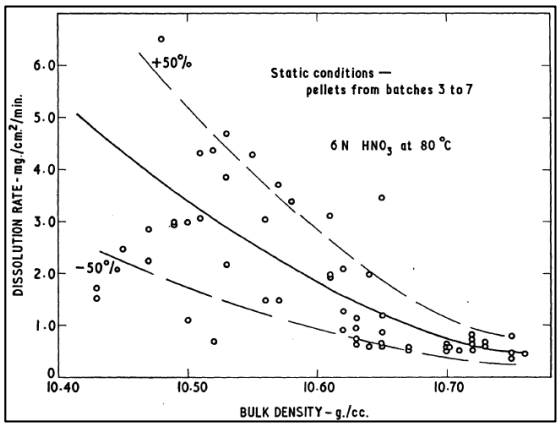


Figure 1.28 – Effet de la densité sur les vitesses de dissolution [TAY−62−01]

Pillon [PIL−92−01] a réalisé des études comparatives sur l'impact de la densité relative des solides sur leurs cinétiques de dissolution, en fonction de la taille des grains (figures 1.29 et 1.30). Il apparaît que l'impact de la densité est moindre lorsque les grains sont de plus petite taille. Cela confirme le rôle primordial joué par la taille des grains.

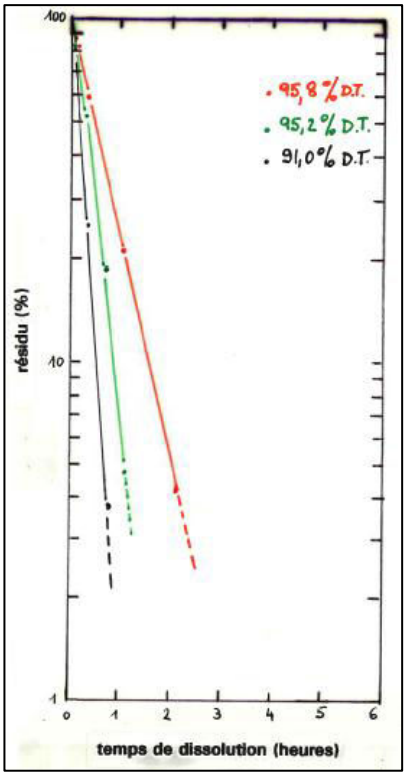


Figure 1.29 – Influence de la densité des pastilles sur leurs cinétiques de dissolution dans le cas de grains moyens (8 µm) [PIL−92−01]

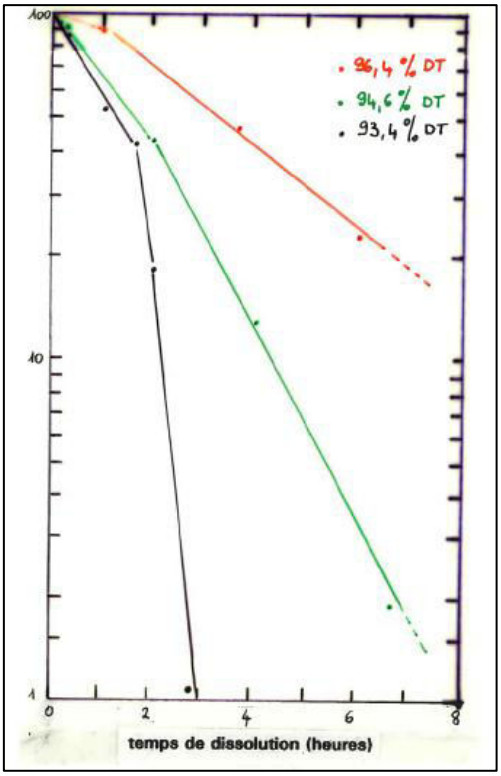


Figure 1.30 – Influence de la densité des pastilles sur leurs cinétiques de dissolution dans le cas de petits grains (3 µm) (B) [PIL−92−01]

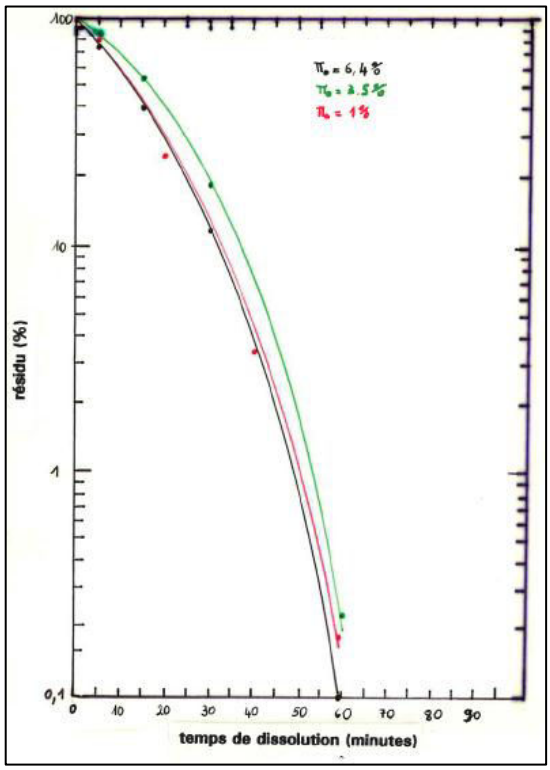


Figure 1.31 – Influence du taux de porosité ouverte sur les cinétiques de dissolution de pastilles de dioxyde d'uranium [PIL−92−01]

Un dernier point mis en avant par Pillon est le faible impact de la porosité ouverte sur les vitesses de dissolution (figure 1.31) : le faible impact de la porosité ouverte viendrait du fait que la surface spécifique du solide augmente fortement en début de réaction (voir paragraphe suivant), ce qui réduirait rapidement les écarts de surface spécifique induits par les différents taux de porosité ouverte.

Uriarte et Rainey [URI−65−01] proposent de rendre compte de l'impact de la porosité sur les vitesses de dissolution au travers de loi présentée à l'équation 1.33. Ils proposent une valeur pour ξ de -0,091.

$$v = k \times exp(\xi \times d_t) \qquad 1.33$$

Surface spécifique du solide

La surface spécifique d'un solide désigne la surface développée par unité de masse de ce dernier. Elle varie en fonction de la rugosité de sa surface, et est le plus souvent caractérisée par la méthode BET.

Du fait de l'existence de sites préférentiels d'attaque le solide se dissout de manière non uniforme. Ceci se traduit par la formation et le creusement de failles et de trous à la surface du solide, ce qui entraîne dans un premiers temps une augmentation de la surface spécifique du solide, avant que celle-ci ne décroisse du fait de la consommation de ce dernier.

Ces variations de surface spécifique ont été mesurées par Taylor et coll. [TAY−62−01] [TAY−63−01] (figure 1.32), Fukasawa et Ozawa [FUK−86−01] (figure 1.33) et Pillon [PIL−92−01] (figure 1.34). L'augmentation de surface spécifique peut aller jusqu'à un facteur quatre par rapport à la surface initiale, et le maximum est atteint lorsque 20 à 40 % de la pastille sont dissouts.

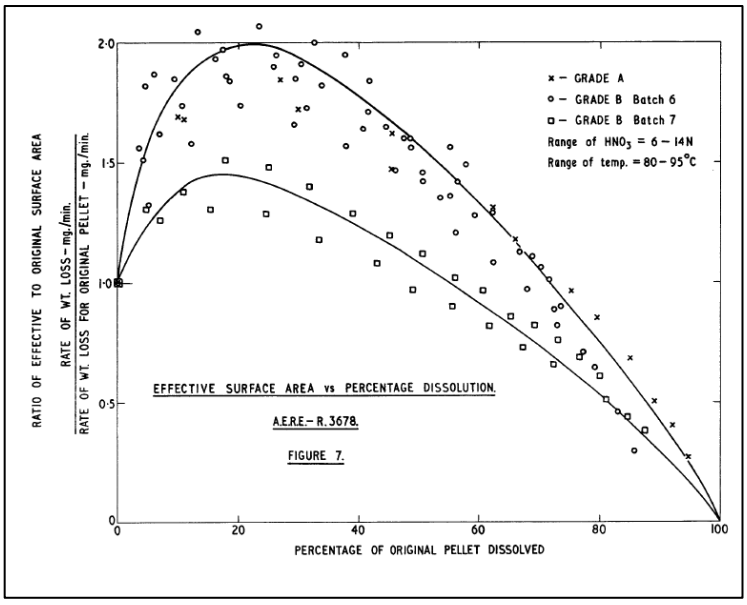


Figure 1.32 – Évolution de la surface spécifique en fonction du pourcentage dissout [TAY−62−01]

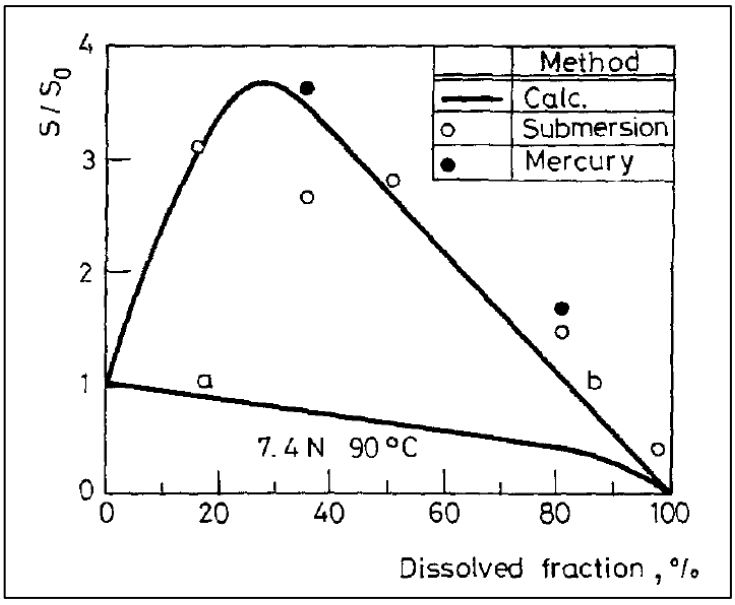


Figure 1.33 – Évolution de la surface spécifique en fonction du pourcentage dissout [FUK−86−01]

Cette évolution importante et rapide de la surface est un élément supplémentaire qui devrait être pris en compte lors de la mesure des vitesses de réaction par une approche macroscopique, dans le cas d'un contrôle réactionnel complet. Dans le cas d'un contrôle diffusionnel, cette évolution de la surface spécifique n'a aucun impact sur les vitesses de dissolution.

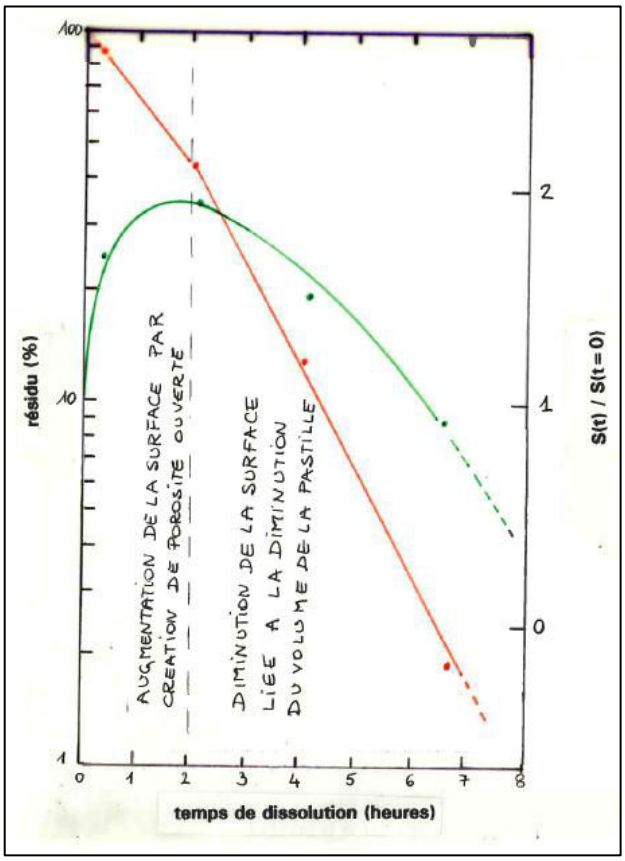


Figure 1.34 – Évolution de la surface spécifique au cours du temps (courbe verte) et comparaison avec le pourcentage dissout (courbe rouge) [PIL−92−01]

Toutefois, même une connaissance de la surface spécifique du solide tout au long de l'expérience est insuffisante. La principale raison est liée au transport de matière : la caractérisation d'une surface spécifique par la méthode BET est une mesure globale, qui ne renseigne pas suffisamment sur la géométrie de la rugosité. Les cinétiques réactionnelles et diffusionnelles sont en effet bien décrites par le module de Thiele [VIL−85−01], mais à condition de connaître la géométrie des pores auxquels s'appliquent ce module.

L'évolution de la surface spécifique au cours de la réaction, couplée au phénomène de transport de matière, est ainsi un élément qui rend toute mesure de la vitesse de la réaction fondée sur une acquisition de vitesses de dissolution macroscopique impossible, sauf dans des cas très particuliers où il est assuré que la réaction est sous contrôle réactionnel sur la totalité de la surface externe du solide.

1.5.4. Conditions hydrodynamiques

L'effet d'une augmentation de la vitesse d'agitation, se traduisant par une baisse de la vitesse de dissolution, a été traité au paragraphe 1.4.1, page 54.

Ce paramètre est trop souvent négligé dans les travaux publiés, qui se contentent de donner des vitesses d'agitation. Or, c'est en réalité la cinétique de l'écoulement qui possède une importance cruciale, puisque c'est en partie elle qui détermine l'épaisseur de la couche limite. La donnée d'une vitesse d'agitation ne permet pas de remonter à la cinétique d'écoulement, à moins d'effectuer des calculs complexes qui nécessitent de connaître plusieurs paramètres (géométrie du réacteur, dimension de l'agitateur, positionnement…).

Des techniques faisant appel à des observations microscopiques couplées à de la fluorescence de molécules sensibles au pH ont été développées par Delwaulle [DEL−11−01] [DEL−11−02], et ont permis de :

- mettre en évidence l'existence d'un gradient de pH important qui s'établit dans la couche limite lors de la dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique,
- réaliser des mesures de l'épaisseur de la couche de diffusion sous différents régimes hydrodynamiques, en réalisant des cartographies de pH autour du solide (figure 1.35).

1.5.5. Conclusions sur les paramètres d'importance

Ce paragraphe a permis d'identifier différents paramètres influençant la dissolution du dioxyde d'uranium. Il est possible de les résumer comme suit :

- la concentration d'acide nitrique,
- la température de travail,
- la morphologie du solide,

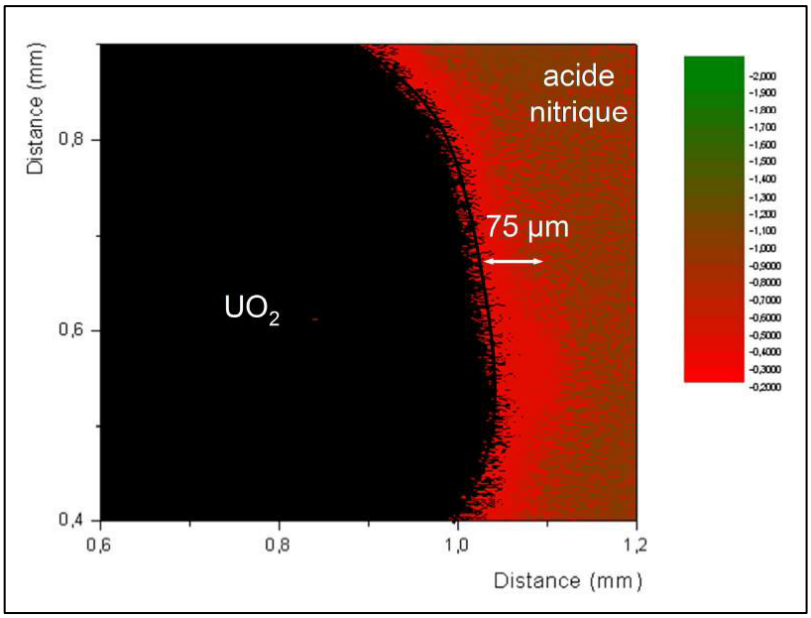


Figure 1.35 – Cartographie du pH à l'interface solide–liquide lors de la dissolution de dioxyde d'uranium en milieu nitrique [DEL−11−01]

- les conditions hydrodynamiques du système, et plus particulièrement l'épaisseur de la couche limite.

Le fait que ces études aient été réalisées de manière macroscopique, sans détermination du régime de contrôle de la réaction lors de leur acquisition, rend leur utilisation dans un modèle fondé sur la compréhension des mécanismes délicate, si ce n'est impossible. En revanche, il est tout à fait envisageable d'utiliser ces données pour y confronter les modèles qui seront développés.

Il apparaît donc que de nouvelles acquisitions, réalisées dans des conditions où l'hydrodynamique du système sera bien maîtrisée et le régime de contrôle de la réaction connu, seront nécessaires pour alimenter les paramètres des futurs modèles.

1.6. Conclusions de l'étude bibliographique

Cette synthèse de la bibliographie avait pour objectif de présenter un aperçu de l'ensemble des travaux jugés pertinents dans le cadre du développement de modèles de la dissolution du dioxyde d'uranium.

Une présentation du mécanisme général des réactions solide–liquide a permis de souligner l'importance du transport de matière sur la vitesse globale de dissolution.

Un bilan sur la chimie de la réaction de dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique a été établi. Il révèle, malgré un nombre restreint de travaux réalisés sur le sujet, une grande variété d'observations et d'interprétations données à ces dernières. Une conclusion découlant du croisement de ces travaux, et en s'appuyant sur des données disponibles dans la littérature, a été

proposée. Il est important de préciser que cette conclusion aurait besoin d'être consolidée, mais en l'absence de techniques nouvelles, permettant d'explorer plus finement les mécanismes de dissolution, il n'est pas possible d'apporter d'autres éléments de preuve pour l'heure. Cette première partie conduit à retenir que :

- la réaction de dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique semble se dérouler selon l'équation 1.3, quelle que soit l'acidité,

$$UO_2 + {}^{8}/_{3}\ HNO_3 \rightarrow UO_2(NO_3)_2 + {}^{2}/_{3}\ NO + {}^{4}/_{3}\ H_2O \qquad 1.3$$

- l'hypothèse d'un mécanisme autocatalytique nécessite d'être vérifiée : bien que communément admise, certains auteurs rapportent des observations qui contredisent son existence. L'absence de connaissance de plusieurs éléments liés à cette réaction sera également notée : quelle est l'espèce catalytique ? Selon quel mécanisme agit-elle ?

Les vitesses de dissolution rapportées dans la littérature n'ont pas été abordées dans cette étude : elles sont obtenues par suivi de valeurs macroscopiques, sans prise en compte du régime de contrôle de la réaction. Or, il a été démontré que la réaction de dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique s'effectue sous contrôle diffusionnel. Il sera noté que même dans le cas d'un contrôle chimique, l'évolution rapide de l'interface solide–liquide qui a été rapportée rend caduque toute acquisition de vitesse par une méthode macroscopique [DEL−11−01].

L'étude des paramètres importants de cette réaction révèle que les mesures de ces derniers ont également été réalisées sans prise en compte des mécanismes de réaction solide-liquide. Bien que des tendances puissent en être tirées, les résultats de ces mesures ne sont pas utilisables pour alimenter des modèles fondés sur une compréhension locale des mécanismes.

Deux points apparaissent donc comme importants à résoudre pour pouvoir envisager le développement de modèles aboutis de cette réaction :

- l'amélioration de la compréhension fine des mécanismes,
- l'acquisition de données expérimentales correspondant précisément aux valeurs recherchées (vitesses de réaction chimique « vraies »…).

Références bibliographiques du chapitre 1

[BEN−81−01] M. BENEDICT, T. H. PIGFORD & H. W. LEVI, *Nuclear chemical engineering,* Deuxième édition, McGrow-Hill, New-York 1981, 1008 p.

[BER−88−01] P. BERGER, *Étude du mécanisme de la dissolution par oxydoréduction chimique et électrochimique des bioxydes d'actinides (UO_2, NpO_2, PuO_2, AmO_2) en milieux acide*, Thèse de l'Université Paris VI, 18 novembre 1988.

[BOU−00−01] M. BOURGEOIS, *Retraitement du combustible. Principales opérations*, Techniques de l'ingénieur, Paris 2000, 29 p.

[BRI−61−01] A. BRIGGS, « Dislocation etching and chemical polishing studies on UO_2 single crystals », *Transactions of the British Ceramic Society*, vol. 60, 1961, p. 505-516.

[DEL−11−01] C. DELWAULLE, *Étude de la dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique : une nouvelle approche visant à la compréhension des mécanismes interfaciaux*, Thèse de l'Institut national polytechnique de Lorraine, 10 novembre 2011.

[DEL−11−02] C. DELWAULLE, A. MAGNALDO, A. SALVATORES, E. SCHAER, J.-L. HOUZELOT, B. RODIER & E. BOSSÉ, « Development of a new method for investigating the mechanisms of solid particle dissolution in nitric acid media: Millifluidic study using fluorescent indicators », *Chemical Engineering Journal*, vol. 174, n°1, 2011, p. 383-389.

[FUK−86−01] T. FUKASAWA & Y. OZAWA, « Relationship between dissolution rate of uranium dioxide pellets in nitric acid solutions and their porosity », *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry - Letters*, vol. 106, n°6, 1986, p. 345-356.

[FUK−91−01] T. FUKASAWA, Y. OZAWA & F. KAWAMURA, « Generation and decomposition behavior of nitrous acid during dissolution of UO_2 pellets by nitric acid », *Nuclear Technology*, vol. 94, n°1, 1991, p. 108-113.

[FOU−01−01] S. FOURNIER, *Étude de la dissolution des oxydes mixtes $(U,Pu)O_2$ à forte teneur en plutonium*, Thèse de l'université de Montpellier II, 8 novembre 2000.

[GOU−71−01] J.-P. GOUMONDY, « Dissolution continue des combustibles à base d'oxydes. Étude expérimentale de dissolveurs rotatifs », *Document technique DEN*, Réf. SCCI/SGCR 71-163, mai 1971.

[GOU−80−01] J.-P. GOUMONDY, « Cours de traitement des combustibles irradiés. La dissolution des combustibles irradiés. Aspects chimiques », *Document technique DEN*, Réf. SDP 80-41, mars 1980.

[GRE−84−01] H. D. GREILING & K. H. LIESER, « Properties of ThO_2, UO_2 and PuO_2 as function of pretreatment and their dissolution in HNO_3 », *Radiochimica Acta*, vol. 35, n°2, 1984, p. 79-89.

[GUÉ−89−01] J. P. GUE, « Dissolution des MOX et choix des conditions du test de solubilité de ces combustibles avant irradiation », *Document technique DEN*, Réf. NT SCHA/89-07, décembre 1989.

[HER−84−01] B. HERRMANN, « Dissolution de pastilles d'UO_2 non irradiées dans de l'acide nitrique », *Projet de retraitement et de traitement des déchets*, Réf. KfK 3673, février 1984.

[HOM−93−01] S. HOMMA, J. KOGA, S. MATSUMOTO & T. KAWATA, « Dissolution rate equation of UO_2 pellet », *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 30, nº9, 1993, p. 959-961.

[IKE−93−01] Y. IKEDA, Y. YASUIKE, Y. TAKASHIMA, Y.-Y. PARK, Y. ASANO & H. TOMIYASU, « ^{17}O NMR study on dissolution reaction of UO_2 in nitric acid », *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 30, nº9, 1993, p. 118-120.

[IKE−95−01] Y. IKEDA, Y. YASUIKE, K. NISHIMURA, S. HASEGAWA & Y. TAKASHIMA, « Kinetic study on dissolution of UO_2 powders in nitric acid », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 224, nº3, 1995, p. 266-272.

[INO−86−01] A. INOUE, « Mechanism of the oxidative dissolution of UO_2 in HNO_3 solution », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 138, nº1, 1986, p. 152-154.

[INO−90−01] A. INOUE, « Nuclear fuel reprocessing of $(U,Pu)O_2$ fuel », *Nuclear Technology*, vol. 90, nº2, 1990, p. 186-190.

[LAR−86−01] S. LARIBE, « Mesure des NOx à la surface d'une solution de dissolution de pastilles de UO_2 », *Rapport de stage DGR/SEP/SDP*, octobre 1986.

[LEF−80−01] J. B. LEFERS, *Absorption of nitrogen oxides into diluted and concentrated nitric acid*, Thèse de l'université de Delft, 1980.

[LEU−85−01] A. LEUDET & A. MUGNIER, « Étude de la cinétique de dissolution des pastilles d'UO_2 non irradiées », *Document technique DEN*, Réf. NT SDP/85-03, juin 1985.

[NIS−95−01] K. NISHIMURA, T. CHIKAZAWA, S. HASEGAWA, H. TANAKA, Y. IKEDA, Y. YASUIKE & Y. TAKASHIMA, « Effect of nitrous acid on dissolution of UO_2 powders in nitric acid − Optimal conditions for dissolving UO_2 », *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 32, nº1, 1995, p. 157-159.

[PIL−90−01] S. PILLON, « Synthèse bibliographique de la dissolution de l'oxyde d'uranium », *Document technique DEN*, Réf. NT LCN nº1 SP/HG, octobre 1990.

[PIL−92−01] S. PILLON, « Influence des caractéristiques physico-chimiques du combustible sur son aptitude à la dissolution. Cas du combustible présentant une homogénéité élevée », *Document technique DEN*, Réf. NT LCN nº13 SP/HG, mars 1992.

[POG−93−01] O. N. POGORELKO & O. A. USTINOV, « Effect of urea on the dissolution of U, UO_2, and U_3O_8 in concentrated HNO_3 and on the release of nitrogen oxides », *Radiochemistry*, vol. 35, nº2, 1993, p. 182-186.

[SAK−88−01] T. SAKURAI, A. TAKAHASHI, N. ISHIKAWA & Y. KOMAKI, « The composition of NOx generated in the dissolution of uranium dioxide », *Nuclear Technology*, vol. 83, nº1, 1988, p. 24-30.

[SHA−68−01] M. SHABBIR & R. G. ROBINS, « Kinetics of the dissolution of uranium dioxide in nitric acid. I. », *Journal of Applied Chemistry*, vol. 18, nº5, 1968, p. 129-134.

[SHA−68−02] M. SHABBIR & R. G. ROBINS, « The effect of crystallographic orientation on the dissolution of uranium dioxide in nitric acid », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 25, nº2, 1968, p. 236-237.

[SHA−69−01] M. SHABBIR & R. G. ROBINS, « Kinetics of the dissolution of uranium dioxide in nitric acid. II. », *Journal of Applied Chemistry*, vol. 19, nº2, 1969, p. 52-56.

[SIC−10−01] D. SICSIC, « Corrosion des matériaux de structure dans les milieux de dissolution du combustible usé », *Document technique DEN*, Réf. NT DPC/SCCME 10-510-A, 7 janvier 2010.

[TAY−62−01] R. F. TAYLOR, E. W. SHARRATT, L. E. M. DE CHAZAL & D. H. LOGSDAIL, « Processing in limited geometry. Part III. The dissolution of uranium dioxide sintered pellets in nitric acid », *AERE Report*, Réf. AERE-R 3678, janvier 1962.

[TAY−63−01] R. F. TAYLOR, E. W. SHARRATT, L. E. M. DE CHAZAL & D. H. LOGSDAIL, « Dissolution rates of uranium dioxide sintered pellets in nitric acid systems », *Journal of Applied Chemistry*, vol. 13, nº1, 1963, p. 32-40.

[URI−65−01] A. L. URIARTE & R. H. RAINEY, « Dissolution of high-density UO_2, PuO_2, and UO_2-PuO_2 pellets in inorganic acids », *Document technique ORNL*, Réf. ORNL-3695, avril 1965.

[VAU−12−01] A. VAUDANO, « Dissolution des combustibles UOx. Aspects cinétiques et caractérisation des déchets solides générés. Compilation bibliographique. État des connaissances. », *Document technique DEN*, Réf. DEN/MAR/DRCP/SE2A/NT/2012/10, 06 août 2012.

[VIL−85−01] J. VILLERMAUX, *Génie de la réaction chimique : conception et fonctionnement des réacteurs*, Technique et documentation – Lavoisier, Paris 1985, 401 p.

[ZHA−08−01] Y. ZHAO & J. CHEN, « Studies on the dissolution kinetics of ceramic uranium dioxide particles in nitric acid by microwave heating », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 373, nº1-3, 2008, p. 53-58.

[ZHA−08−02] Y. ZHAO & J. CHEN, « Comparative studies on the dissolution of ceramic UO_2 pellets in nitric acid by microwave and conventional heating », *Radiochimica Acta*, vol. 96, nº8, 2008, p. 467-471.

[ZHA−08−03] Y. ZHAO & J. CHEN, « Kinetics study on the dissolution of UO_2 particles by microwave and conventional heating in 4 mol/L nitric acid », *Science in China Series B: Chemistry*, vol. 51, nº7, 2008, p. 700-704.

[***−08−01] Ouvrage collectif, *Le traitement-recyclage du combustible nucléaire usé*, Monographie DEN, Paris 2008, 177 p.

[***−08−02] Ouvrage collectif, *Les combustibles nucléaires*, Monographie DEN, Paris 2008, 146 p.

Liste des figures du chapitre 1

Figure 1.1 – Composition d'un assemblage de combustible nucléaire 29

Figure 1.2 – Modifications des pastilles et de la gaine au cours de l'irradiation 30

Figure 1.3 – Principales étapes du procédé Purex 30

Figure 1.4 – Schéma de la cisaille (à gauche) et images des tronçons obtenus (à droite) 31

Figure 1.5 – Schéma du dissolveur rotatif 32

Figure 1.6 – Fonctionnement du dissolveur rotatif 33

Figure 1.7 – Étapes d'une réaction solide-liquide en présence de porosité ouverte [VIL−85−01] 35

Figure 1.8 – Spectre IR de H_2O 41

Figure 1.9 – Spectre IR du mélange NO_2-N_2O_4 41

Figure 1.10 – Spectre IR de NO 41

Figure 1.11 – Spectre IR de N_2O 41

Figure 1.12 – Spectres IR des gaz de dissolution obtenus par Sakurai et coll. [SAK−88−01] ... 41

Figure 1.13 – Évolution des concentrations d'acide nitreux (▲) et de nitrate d'uranyle (●) au cours du temps et avec (a) ou sans (b) film d'huile de silicone [FUK−91−01] 47

Figure 1.14 – Schéma de l'opération de frittage : Solide avant (A) et après (B) frittage 50

Figure 1.15 – Exemple du frittage d'une céramique : solide (poudre pressée) avant frittage (A), en cours de frittage (B), et à la fin du frittage (C) 50

Figure 1.16 – Influence de l'orientation des plans réticulaires à la surface du grain sur son aptitude à la dissolution, et observation de sites préférentiels d'attaque à la surface des grains [SHA−68−02] 51

Figure 1.17 – Évolution microscopique de la surface d'une pastille de dioxyde d'uranium au cours de la dissolution : surface avant dissolution (A) et après dissolution (B) [URI−65−01] .. 51

Figure 1.18 – Surface macroscopique (A) et microscopique (B) d'une pastille de dioxyde d'uranium avant et après dissolution [PIL−92−01] 52

Figure 1.19 – Surface de pastilles de dioxyde d'uranium après dissolution : chauffage micro-onde (A) et classique (B) [ZHA−08−02] 52

Figure 1.20 – Surface de pastilles de dioxyde d'uranium après dissolution : chauffage micro-ondes (A) et classique (B) [ZHA−08−03] 52

Figure 1.21 – Étude de l'influence de l'agitation sur les cinétiques de dissolution réalisée par Taylor et coll. [TAY−62−01] [TAY−63−01] 55

Figure 1.22 – Étude de l'influence de l'agitation sur les cinétiques de dissolution réalisée par Shabbir et Robins [SHA−69−01] 55

Figure 1.23 – Comparaison des cinétiques de dissolution expérimentales et issues du modèle de dissolution uniforme d'un cylindre [LEU−85−01] 56

Figure 1.24 – Influence de la concentration de nitrite sur les cinétiques de dissolution : 0,05 molal $NaNO_2$ (○), 0,01 molal $NaNO_2$ (□), 0,001 molal $NaNO_2$ (Δ), sans $NaNO_2$ (▲) [SHA−69−01] 57

Figure 1.25 – Comparaison de l'évolution des cinétiques de dissolution en fonction de la concentration d'acide nitrique (∇) et de son activité (▲) à 70 °C [HER−84−01] 62

Figure 1.26 – Variation du pourcentage de résidus de dissolution en fonction du temps pour des pastilles présentant des tailles de grains variables [PIL−92−01] 65

Figure 1.27 – Effet de la densité sur le taux de dissolution initial [URI−65−01] 66

Figure 1.28 – Effet de la densité sur les cinétiques de dissolution [TAY−62−01] 66

Figure 1.29 – Influence de la densité des pastilles sur leurs cinétiques de dissolution dans le cas de grains moyens (8 µm) [PIL−92−01]..... 67

Figure 1.30 – Influence de la densité des pastilles sur leurs cinétiques de dissolution dans le cas de petits grains (3 µm) (B) [PIL−92−01] 67

Figure 1.31 – Influence du taux de porosité ouverte sur les cinétiques de dissolution de pastilles de dioxyde d'uranium [PIL−92−01] 67

Figure 1.32 – Évolution de la surface spécifique en fonction du pourcentage dissout [TAY−62−01] 68

Figure 1.33 – Évolution de la surface spécifique en fonction du pourcentage dissout [FUK−86−01] 69

Figure 1.34 – Évolution de la surface spécifique au cours du temps (courbe verte) et comparaison avec le pourcentage dissout (courbe rouge) [PIL−92−01]..... 69

Figure 1.35 – Cartographie du pH à l'interface solide–liquide lors de la dissolution de dioxyde d'uranium en milieu nitrique [DEL−11−01]..... 71

Liste des tableaux du chapitre 1

Tableau 1.1 – Quelques composés de l'azote à différents degrés d'oxydation [DEL−11−01]... 38

Tableau 1.2 – Liste des méthodes employées par Herrmann pour identifier la composition des gaz de dissolution [HER−84−01]..... 40

Tableau 1.3 – Mesure de la quantité d'oxydes d'azote produite et du rapport NO / NO_2 à différentes acidités [SAK−88−01] 42

Tableau 1.4 – Résultats rapportés à la quantité de dioxyde d'uranium dissoute [SAK−88−01]. 42

Tableau 1.5 – Liste des domaines de prédominance des réactions générant des oxydes d'azote 43

Tableau 1.6 – Comparaison entre la composition des oxydes d'azote émis au cours d'une dissolution de dioxyde d'uranium et la composition des oxydes d'azote récupérés lors du bullage de monoxyde ou dioxyde d'azote pur au travers d'une solution d'acide nitrique [SAK−88−01] 45

Tableau 1.7 – Valeurs du coefficient n dans l'équation 1.30 [VAU−12−01] 63

Tableau 1.8 – Valeurs d'énergie d'activation [VAU−12−01]..... 64

Chapitre 2

–

Observations microscopiques

Chapitre 2

Observations microscopiques

Le développement de modèles de dissolution fondés sur les mécanismes des réactions solide-liquide nécessite de connaître les vitesses de la réaction chimique, ainsi que l'impact des différents paramètres opératoires sur celle-ci.

L'étude de la bibliographie met en évidence que les acquisitions réalisées précédemment ne correspondent pas à cette vitesse : le transport de matière, qui constitue un élément clef des mécanismes des réactions solide-liquide n'étant par exemple pas pris en compte.

Plusieurs éléments doivent ainsi être pris en considération pour s'assurer que les vitesses mesurées macroscopiquement correspondent bien aux vitesses de la réaction chimique :

- le mécanisme doit être sous contrôle chimique,
- la surface de l'interface solide-liquide, dans le cas d'un contrôle chimique, impacte les mesures macroscopiques de vitesses de réaction,
- la réaction étant susceptible d'être autocatalysée, il est nécessaire de maintenir une concentration en produits de réaction constante au cours des acquisitions.

La microscopie optique permet d'apporter plusieurs éléments de compréhension de la réaction de dissolution. Cet outil apparaît également adapté pour la mesure des vitesses de la réaction chimique :

- les mesures de vitesses se fondent sur l'évolution de la taille du solide, et non sur des mesures de concentrations en solution, découplant ainsi les vitesses mesurées de l'évolution de la surface de l'interface solide-liquide,
- les mesures peuvent être réalisées sur des objets micrométriques : il est alors aisé de se placer en large excès de solution et de maintenir les concentrations quasi-constantes au cours de l'acquisition.

Plan du chapitre 2

Plan du chapitre 2 ..... **85**

Notations utilisées dans le chapitre 2 ..... **87**

2.1. Description de l'appareil **89**

2.2. Dissolution d'une pastille de dioxyde d'uranium **90**

2.3. Intérêt du travail sur les fragments déchaussés **92**

2.3.1. Absence de perturbation et contrôle des paramètres de la réaction 92

2.3.2. Détermination du régime de contrôle de la réaction 93

2.4. Développement des dispositifs expérimentaux **94**

2.4.1. Cellule de dissolution alimentée en continu et thermostatée 95

2.4.2. Cellule de dissolution batch et platine de chauffage à effet Peltier 97

2.5. Extraction des vitesses de dissolution par traitement d'images **98**

2.5.1. Principe 99

2.5.2. Traitement des séquences d'images 100

2.5.3. Incertitude 103

2.6. Vitesses de dissolution et paramètres de la réaction mesurés **104**

2.6.1. Influence des produits de la réaction 105

2.6.2. Acquisitions de vitesses de dissolution non-catalysées 107

2.6.3. Estimation des paramètres de la loi de vitesse de la réaction non-catalysée 109

2.7. Conclusions sur les acquisitions par microscopie optique **114**

Références bibliographiques du chapitre 2 ..... **117**

Liste des figures du chapitre 2 ..... **119**

Liste des tableaux du chapitre 2 ..... **121**

Notations utilisées dans le chapitre 2

Variable	Description	Unités S.I.	Valeur
A	Facteur pré-exponentiel de la loi d'Arrhenius	-	-
A_p	Aire de la particule	m^2	-
C_i	Concentration de l'espèce i	$mol.m^{-3}$	-
$C_{i,0}$	Concentration initiale de l'espèce i	$mol.m^{-3}$	-
$C_{i,b}$	Concentration de l'espèce i dans le milieu réactionnel	$mol.m^{-3}$	-
$C_{i,s}$	Concentration de l'espèce i à la surface externe du solide	$mol.m^{-3}$	-
D_i	Diffusivité moléculaire de l'espèce i	$m^2.s^{-1}$	-
E_a	Énergie d'activation	$J.mol^{-1}$	-
f_e	Fraction de résistance externe	-	-
j_i	Flux de l'espèce i	$mol.m^{-2}.s^{-1}$	-
k_c	Constante de vitesse de la réaction catalysée	Variables	-
k_{nc}	Constante de vitesse de la réaction non-catalysée	Variables	-
$k_{d,i}$	Conductance de transfert de l'espèce i	$m.s^{-1}$	-
Δl	Progression du front de dissolution	m	-
M_i	Masse molaire de l'espèce i	$kg.mol^{-1}$	-
n_i	Ordre partiel de l'acide nitrique pour la réaction non-catalysée (i = 1) et catalysée (i = 2)	-	-
p	Ordre partiel de l'espèce catalytique pour la réaction catalysée	-	-
P	Périmètre de la particule	m	-
r_p	Rayon équivalent de la particule	m	-
R	Constante universelle des gaz parfaits	$J.mol^{-1}.K^{-1}$	8,314
Re	Nombre de Reynolds	-	-
Sc	Nombre de Schmidt	-	-
Sh	Nombre de Sherwood	-	-

T	Température locale (figure 1.7)	K	-
u	Vitesse de l'écoulement	$m.s^{-1}$	-
v	Vitesse de la réaction	Variables	-
v_{app}	Vitesse apparente de la réaction	Variables	-
v_c	Vitesse de la réaction catalysée	Variables	-
v_{nc}	Vitesse de la réaction non-catalysée	Variables	-
μ	Viscosité dynamique	Pa.s	-
ρ	Masse volumique du fluide	$kg.m^{-3}$	-

2.1. Description de l'appareil

Le microscope utilisé est un microscope optique inversé Carl Zeiss AxioObserver .Z1m, modifié afin d'être intégré dans une boîte à gant (figure 2.1).

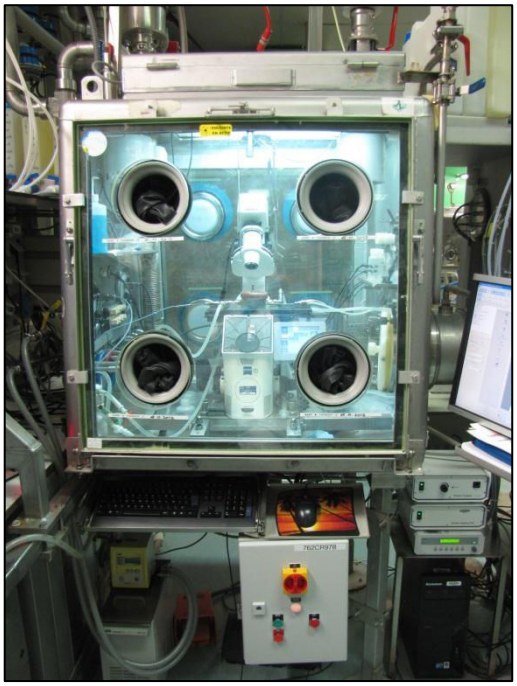


Figure 2.1 – Microscope optique installé en boîte à gants

Les objectifs optiques sont placés dans la partie basse du statif du microscope, ce qui permet une observation de l'échantillon par le dessous. L'utilisation de ce type de microscope pour l'observation de la dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique est rendue indispensable par la présence de bulles dégagées lors de la réaction qui masquent le solide dans le cas d'une observation par le dessus.

Ce microscope permet deux modes d'observation :

- *en réflexion :* l'éclairage se fait dans ce cas du même côté que celui par lequel est observé l'échantillon. La lumière issue de la source passe une première fois par l'objectif, est réfléchie sur l'échantillon, puis repasse par l'objectif avant d'être dirigée vers l'observateur ou un dispositif d'acquisition d'images. Ce mode d'observation conduit à une perte importante du signal, du fait de passages répétés de la lumière par différents dispositifs optiques.
- *en transmission :* c'est le mode le plus courant d'observation. La lumière traverse l'échantillon avant d'être envoyée vers l'observateur ou un dispositif d'acquisition d'images. Dans le cas où l'objet identifié est opaque, la lumière ne peut pas le traverser, et une tâche noire apparaît en lieu et place de l'objet sur l'image : on parle alors d'ombroscopie. Cette technique d'éclairage permet d'obtenir le meilleur signal,

car il est directement transmis de la source lumineuse vers l'observation, sans passer par plusieurs dispositifs optiques. Cette technique sera donc à privilégier.

2.2. Dissolution d'une pastille de dioxyde d'uranium

Le principe de ces premières observations est simple : il s'agit de plonger une pastille de dioxyde d'uranium dans de l'acide nitrique, et d'observer par microscopie optique les différents phénomènes ayant lieu au cours de l'attaque.

Les pastilles utilisées pour ces expériences ont été obtenues par frittage d'une poudre de dioxyde d'uranium à une température de 1100 °C pendant 4 h, sous atmosphère réductrice ($Ar-H_2$ (4 %)). Ces conditions de frittage sont plus « douces » que celles utilisées pour la fabrication des pastilles à destination des réacteurs nucléaires (1700 °C pendant 4 h). Il en résulte que ces matériaux ont une cohérence moins élevée, ce qui permet d'exacerber le phénomène d'attaque non uniforme, ainsi que ses conséquences sur l'évolution de la pastille au cours de la dissolution.

Cette expérience est réalisée avec une solution d'acide nitrique à une concentration de 5 $mol.l^{-1}$, et à température ambiante (~ 25 °C).

La séquence d'images obtenue au cours de l'expérience est présentée à la figure 2.2. Il est possible d'y observer :

- la surface de la pastille avant l'ajout de la solution d'attaque (figure 2.2 - A),
- la pastille quelques secondes après l'ajout de la solution d'attaque. Les premières bulles d'oxydes d'azote se forment à la surface du solide (figure 2.2 - B),
- l'intensification de la réaction, avec la formation de grosses bulles par coalescence de bulles plus petites, et les premiers détachements de bulles de la surface du solide (figure 2.2 - C),
- le détachement de fragments appartenant à la pastille, vraisemblablement sous l'effet de l'attaque non uniforme du solide, qui entraîne le développement de failles et le délitement du massif (figure 2.2 - D).

Le délitement complet du massif a lieu en une vingtaine de minutes environ.

Il est possible de récupérer les fragments qui se sont détachés de la pastille et d'observer leur dissolution séparément. La dissolution de ces particules s'avère être beaucoup plus lente que le délitement de la pastille, puisque qu'il subsiste encore des fragments près de 23 h après leur introduction dans la solution nitrique (figure 2.3).

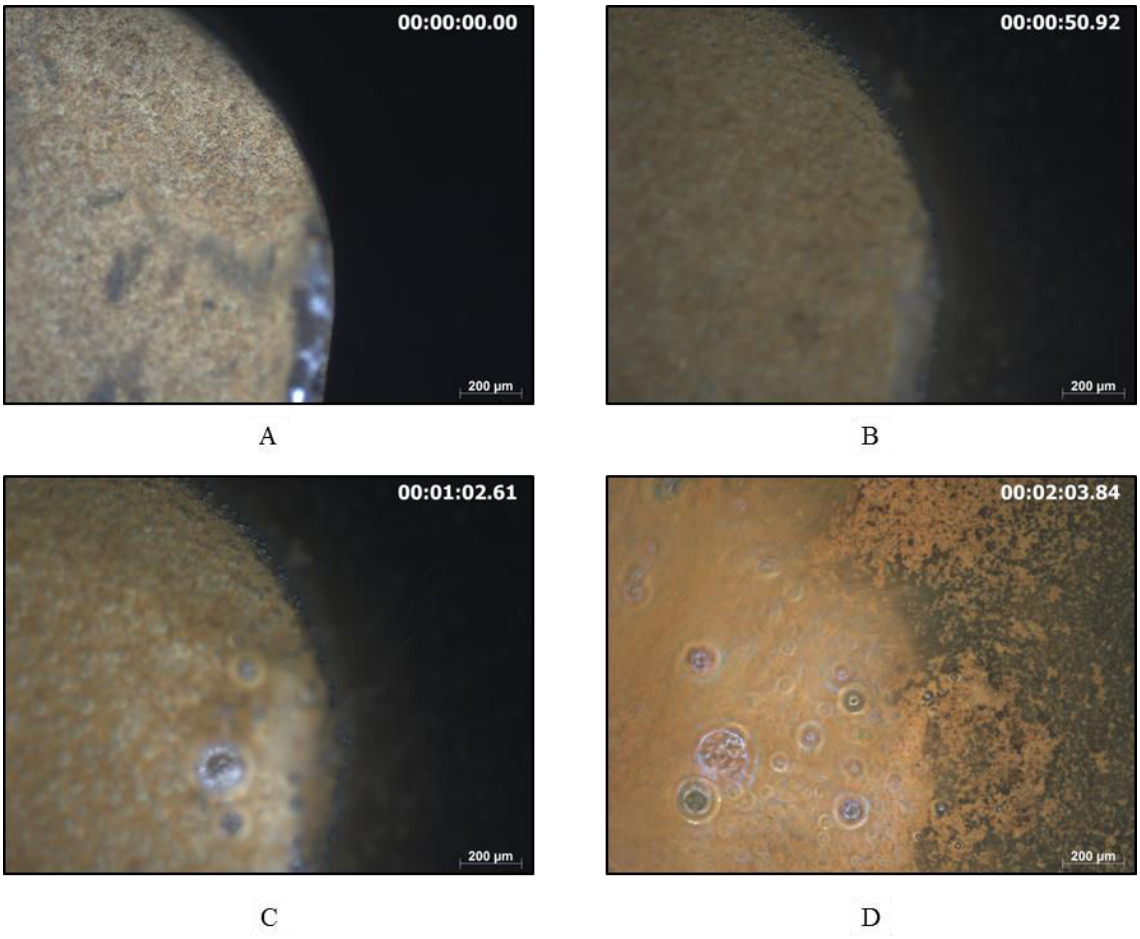


Figure 2.2 – Attaque d'une pastille de dioxyde d'uranium par une solution d'acide nitrique à une concentration de 5 mol.l^{-1} à température ambiante

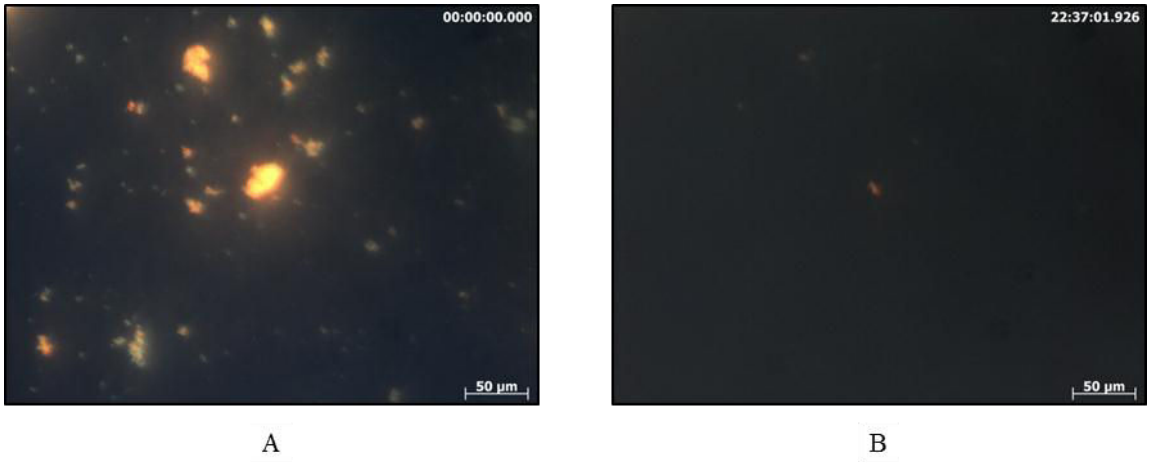


Figure 2.3 – Dissolution de particules de dioxyde d'uranium déchaussés par une solution d'acide nitrique à une concentration de 5 mol.l^{-1} à température ambiante : instant initial (A) et après 22,5 h (B)

La réaction de dissolution de ces fragments est également moins « riche » en matière de phénomènes : aucune bulle ne se forme, et l'attaque semble se faire de manière uniforme, sans fracturation de la particule, ni développement de sites préférentiels observables.

Ces observations sont doublement intéressantes :

- la possibilité de récupérer des fragments déchaussés ouvre la possibilité de réaliser des acquisitions de vitesses de dissolution sur ces particules par suivi microscopique, la dissolution de ces dernières se faisant de manière uniforme et sans phénomène perturbateur (bulles),
- ce phénomène de délitement, notamment au travers de la différence entre le temps de délitement total d'un massif et la dissolution totale des particules déchaussées, apparaît comme un phénomène important à prendre en compte dans la perspective du développement de modèles de dissolution de massifs.

2.3. Intérêt du travail sur les fragments déchaussés

Le travail sur les fragments de matière déchaussés au cours d'une dissolution présente plusieurs avantages, qu'il est possible de regrouper en deux catégories :

- la simplicité de la réaction, du fait de l'absence des nombreux phénomènes prenant place au cours de la dissolution de massifs obtenus par frittage,
- des vitesses de dissolution moins rapides, qui laissent penser que la dissolution de ces particules pourrait avoir lieu sous contrôle réactionnel, et donc que les vitesses de dissolution mesurées correspondraient dans ce cas aux vitesses de la réaction chimique recherchées.

2.3.1. Absence de perturbation et contrôle des paramètres de la réaction

Comme il a été vu au paragraphe 2.2, page 90, les fragments présentent un intérêt pour l'acquisition de vitesses de dissolution, par suivi au microscope, en raison de l'absence de plusieurs phénomènes observés lors de la dissolution de massifs frittés :

- les fragments se dissolvent de manière uniforme. Il n'y a pas de sites préférentiels d'attaque qui se développent, et où une potentielle espèce catalytique pourrait s'accumuler,
- du fait de cette attaque uniforme du solide, celui-ci semble rester massif au cours de la dissolution, et les vitesses mesurées ne sont donc pas modifiées par d'éventuelles limitations dues au transport interne,
- aucune bulle ne se forme sur les fragments au cours de leur dissolution. Ces bulles poseraient deux problèmes, à savoir un impact possible sur le transport de matière à l'interface, et une possible interférence lors du traitement des images,

Il faut également considérer que, les fragments étant de petite taille, la quantité de matière qu'ils représentent est faible. Il est ainsi possible de se placer en large excès de réactifs sans

mobiliser d'importants volumes de solution. Cela permet par la suite de considérer que la concentration de la solution d'attaque en acide nitrique ne varie pas au cours de la réaction, et donc que la vitesse obtenue correspond à des conditions de température et de concentrations connues qui n'évoluent pas au cours de la réaction.

2.3.2. Détermination du régime de contrôle de la réaction

La connaissance du mécanisme de limitation est particulièrement importante dans cette étude. En effet, si la vitesse de dissolution mesurée correspond à un phénomène sous contrôle chimique :

- en absence de résistance due au transport externe ou interne, la vitesse mesurée sera alors celle de la réaction chimique de dissolution,
- les concentrations ne variant que faiblement au cours de l'expérience, les vitesses de réaction chimique mesurées pourront donc être considérées comme celles correspondant aux conditions initiales.

Les fragments semblent rester massifs au cours de la dissolution : la réaction a lieu uniquement sur la surface externe du solide. Il est donc possible d'estimer le mode de contrôle de la réaction en évaluant la fraction de résistance externe f_e associée à la réaction [VIL−85−01] [HOU−00−01]. Ce critère permet d'estimer l'écart entre la concentration $C_{i,b}$ d'un réactif dans le milieu réactionnel et sa concentration $C_{i,s}$ à la surface externe du solide (équation 2.1) :

$$f_e = \frac{C_{i,b} - C_{i,s}}{C_{i,b}} \qquad 2.1$$

Si f_e est petit (en pratique si $f_e < 0{,}05$), l'écart de la concentration en réactif entre l'interface et la solution est inférieur à 5 % par rapport à la concentration dans le milieu réactionnel, et le mécanisme est alors considéré comme étant sous contrôle réactionnel.

Le flux d'une espèce *i* transporté dans la couche limite peut s'exprimer comme présenté à l'équation 2.2 :

$$j_i = k_{d,i} \left(C_{i,b} - C_{i,s}\right) \qquad 2.2$$

Un bilan sur la particule, considérant qu'il n'y a pas d'accumulation dans la couche limite, permet de conclure que la vitesse apparente de la réaction est égale au flux de matière transportée :

$$v_{app} = j_i = k_{d,i} \left(C_{i,b} - C_{i,s}\right) \qquad 2.3$$

Soit :

$$f_e = \frac{v_{app}}{k_{d,i}\, C_{i,b}} \qquad 2.4$$

En pratique, le calcul de f_e revient donc à calculer le rapport entre la mesure du flux de réactifs consommés (vitesse apparente mesurée), et le flux maximum de matière transportée par diffusion (obtenu dans le cas où $C_s = 0$).

La conductance de transfert k_d peut être calculée à partir de formules de types Ranz et Levenspiel (équation 2.5).

$$Sh = \frac{k_{d,i}\ 2\ r_p}{D_i} = 2{,}0 + 1{,}8\ Re^{1/2}\ Sc^{1/3} \qquad 2.5$$

Les équations 2.6 et 2.7 rappellent les expressions du nombre de Reynolds et du nombre de Schmidt.

$$Re = \frac{\rho\ u\ 2\ r_p}{\mu} \qquad 2.6$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho\ D_i} \qquad 2.7$$

Les acquisitions ont lieu dans un milieu non-agité : la valeur de u est nulle et il vient :

$$k_d = \frac{D_i}{r_p} \qquad 2.8$$

Soit :

$$f_e = \frac{v_{app}\ r_p}{D_i\ C_{i,b}} \qquad 2.9$$

Par la suite, les vitesses mesurées seront systématiquement comparées à la vitesse pour laquelle, dans les conditions données, la fraction de résistance externe est égale à 0,05 : si la vitesse mesurée est inférieure à celle-ci, il est possible de considérer que le mécanisme était sous contrôle réactionnel lors de cette mesure, et que la vitesse mesurée est bien celle de la réaction chimique. Ce calcul sera effectué en prenant en compte les hypothèses conservatrices suivantes :

- rayon de la particule : $r_p = 50\ \mu m$,
- coefficient de diffusion : $D_i = 1 \times 10^{-9}\ m^2.s^{-1}$ [OND−61−01] [YEH−71−01].

Ceci permettra de connaître le régime de contrôle correspondant à chacune des vitesses de dissolution mesurées, et donc s'il s'agit de la vitesse de réaction, ou de diffusion.

2.4. Développement des dispositifs expérimentaux

Le suivi par microscopie optique de la dissolution des fragments de matière nécessite de disposer de cellules de dissolution permettant d'observer les objets d'intérêt tout en maîtrisant

les paramètres de la réaction comme la température. Le fait que le microscope utilisé soit un microscope inversé complique le développement et l'utilisation de ces dispositifs expérimentaux : l'observation des objets par le dessous nécessite d'assurer une étanchéité supplémentaire au niveau de la fenêtre d'observation inférieure.

Le développement de ces dispositifs a conduit à la mise au point de deux concepts de cellule :

- une cellule permettant de travailler sous écoulement, et acceptant des objets de tailles variées. La maîtrise de la température est assurée par la présence d'une double-enveloppe,
- un dispositif utilisant une platine de microscope chauffée par effet Peltier, et permettant le travail avec de faibles volumes en discontinu.

2.4.1. Cellule de dissolution alimentée en continu et thermostatée

Cette cellule permet de réaliser des dissolutions en température et sous écoulement continu d'objets de tailles variées, allant des fragments déchaussés à des pastilles. Elle se compose (figure 2.4) :

- d'un puits central où sont insérés le solide et la solution d'attaque. Ce puits est fermé en partie inférieure par un hublot en quartz, afin de permettre l'observation, et peut être fermé par divers dispositifs en partie supérieure grâce à un système de bagues interchangeables (second hublot quartz pour des observations en lumière transmise, système de support de pastille…). Le volume utile du puits central est d'environ 15 ml,
- d'une double-enveloppe entourant le puits central, et dans laquelle une circulation d'eau permet de maintenir l'ensemble à une température donnée,
- d'un serpentin circulant dans la double-enveloppe. L'une des extrémités se trouve à l'extérieur de la double-enveloppe, et l'autre entre dans le puits de réaction. Ceci permet d'alimenter en continu le puits de réaction. La solution d'alimentation est préchauffée à la température de consigne en parcourant le serpentin dans la double-enveloppe avant d'entrer dans le puits de réaction,
- d'un tube reliant le puits de réaction à l'extérieur de la double-enveloppe, et se terminant par un « T ». Ce tube correspond à la sortie du puits, le « T » permettant d'insérer une sonde de température jusqu'au cœur du puits de réaction et de mesurer la température de la réaction au plus près.

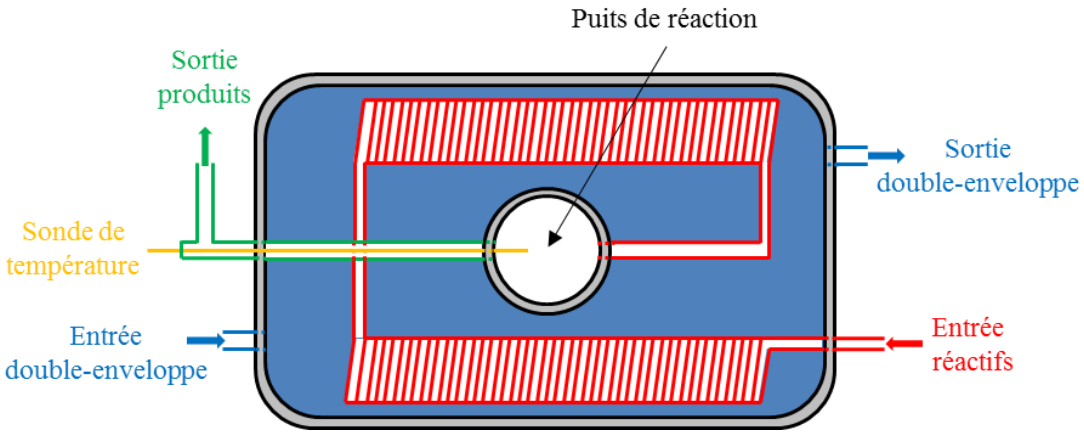


Figure 2.4 – Schéma de la cellule double-enveloppe

Le liquide parcourant la double-enveloppe est mis en température par un échangeur de chaleur dans lequel circule un second fluide chauffé par un bain thermostaté situé à l'extérieur de la boîte à gants.

Les plans détaillés sont disponibles en annexe, et la figure 2.5 présente des images de la cellule.

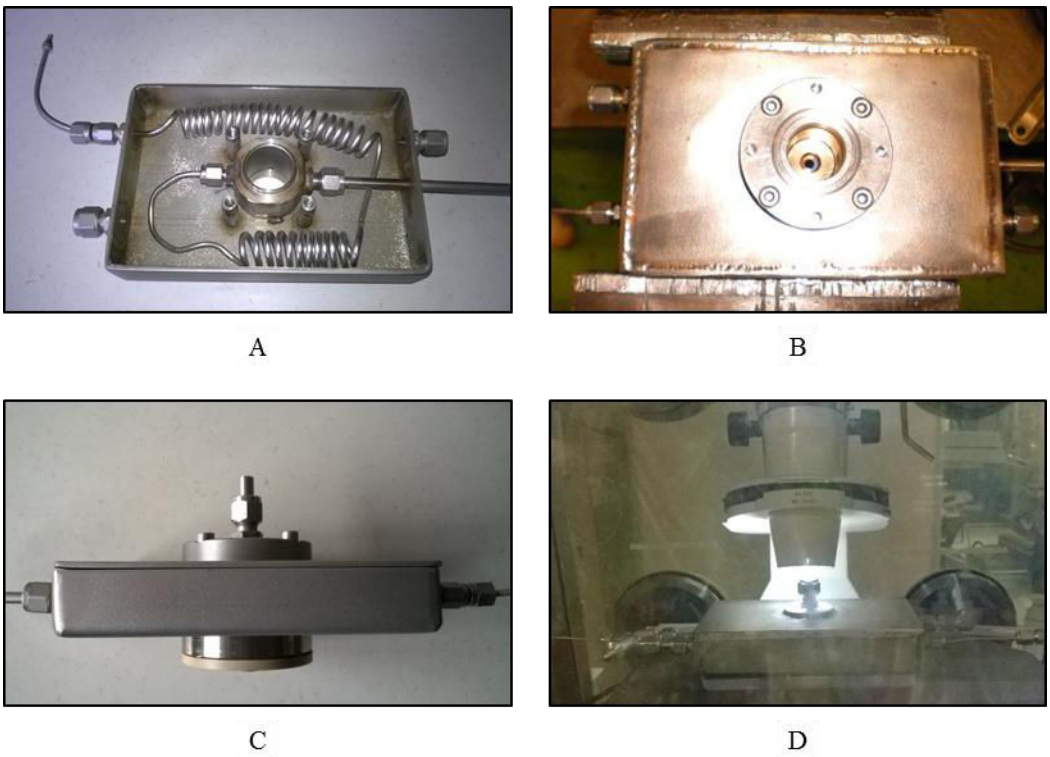


Figure 2.5 – Cellule de dissolution alimentée en continu et thermostatée : intérieur de la double-enveloppe (A), puits de réaction (B), vue d'ensemble de la cellule (C), et cellule sur le microscope (D)

2.4.2. Cellule de dissolution batch et platine de chauffage à effet Peltier

La faible quantité de matière représentée par un fragment (de l'ordre du microgramme) permet d'utiliser de faibles volumes de liquide afin de se placer dans des conditions permettant de considérer que les valeurs des concentrations des produits et des réactifs n'évoluent pas.

Des cellules de dissolution spécifiques ont été développées pour réaliser des observations dans ces conditions. Le système retenu se compose (figure 2.6) :

- d'une platine chauffante, adaptée au microscope. Le chauffage de la platine s'effectue par un module à effet Peltier, ce type de chauffage étant particulièrement précis. De plus, ce module entraîne une amélioration de la sûreté du système, car la chaleur nécessaire au chauffage de la platine n'est plus générée, mais prélevée dans un circuit d'eau présent dans la boîte à gants : il n'y a pas d'apport de chaleur dans la boîte,

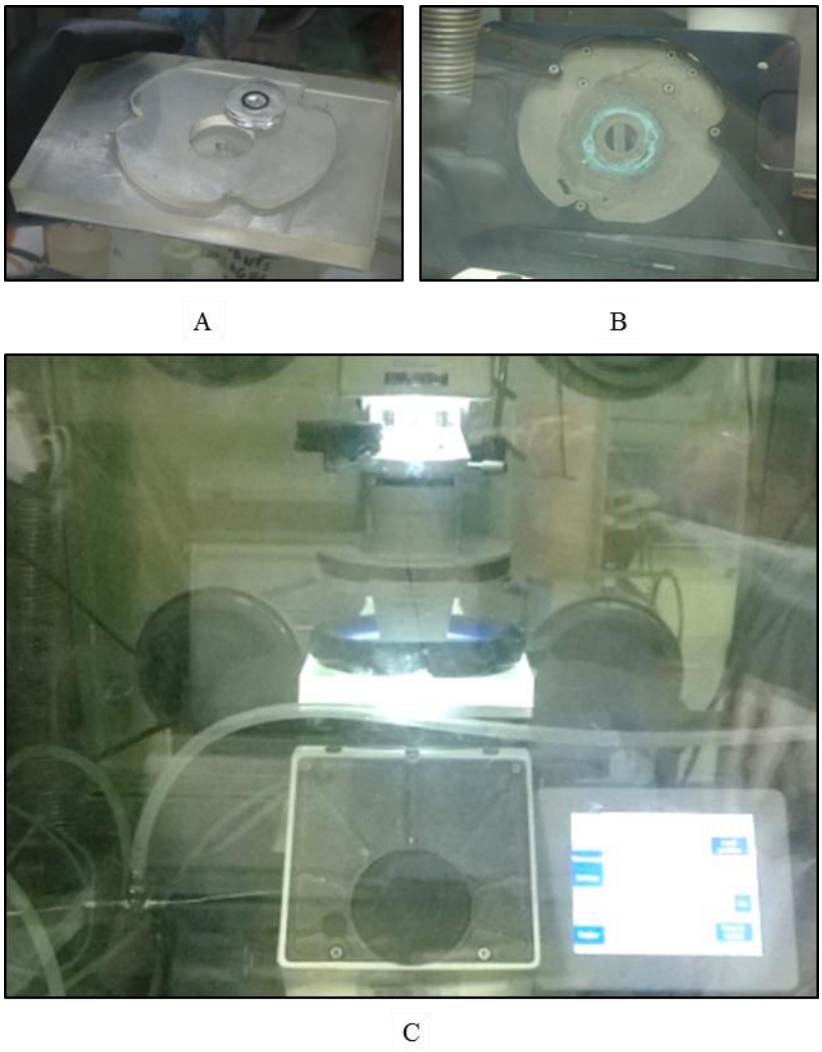


Figure 2.6 – Cellule de dissolution et platine à effet Peltier : cellule quartz et coque silicone (A), platine chauffante (B), et montage installé sur le microscope (C)

- d’un disque de quartz possédant un puits en son centre. Ce puits est entouré par une gorge, permettant d’assurer l’étanchéité du système lorsque celui-ci est refermé, par un couvercle en verre,
- d’une coque en silicone. Cette coque remplit deux fonctions :
  - ✓ elle assure un calorifugeage du montage, ce qui permet d’améliorer l’homogénéité de la température, et limite les écarts entre température de consigne, et température de la solution,
  - ✓ elle permet de garantir l’absence de points chauds d’une température supérieure à 50 °C accessible aux gants.

Les plans détaillés sont donnés en annexes.

Malgré les efforts ayant porté sur le calorifugeage de la cellule, des écarts importants ont été mesurés entre la température de consigne et la température atteinte dans le liquide (figure 2.7). Qui plus est, la durée nécessaire à l’atteinte d’une température stationnaire dans le liquide s’est révélée être longue (jusqu’à plus de 20 min), même lors d’un préchauffage du dispositif.

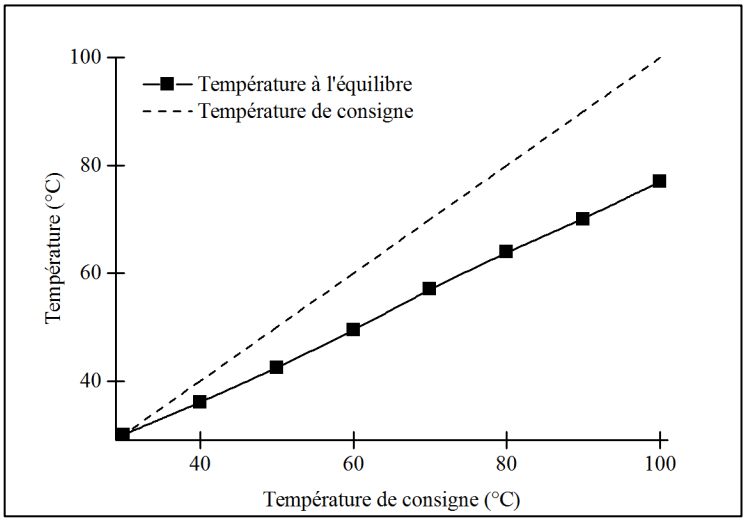


Figure 2.7 – Étalonnage de la température du dispositif de chauffage à effet Peltier

2.5. Extraction des vitesses de dissolution par traitement d’images

L’acquisition, à intervalles de temps connus, de séquences d’images au cours de la dissolution d’une particule permet de mesurer la vitesse de dissolution de celle-ci, en extrayant pour chaque intervalle de temps le périmètre et la surface de la particule se dissolvant.

Après une présentation du principe de cette mesure, le protocole de traitement appliqué aux images afin d’en extraire les données géométriques de la particule sera détaillé. Enfin, la

dernière partie de ce paragraphe sera consacrée à l'identification des paramètres intervenant dans l'incertitude de cette mesure.

2.5.1. Principe

Au cours de la dissolution une particule voit son aire et son périmètre se modifier. En effet, sous l'effet de la dissolution de matière, l'aire de la particule va progressivement diminuer, de même que son périmètre dans le cas d'une attaque uniforme (figure 2.8).

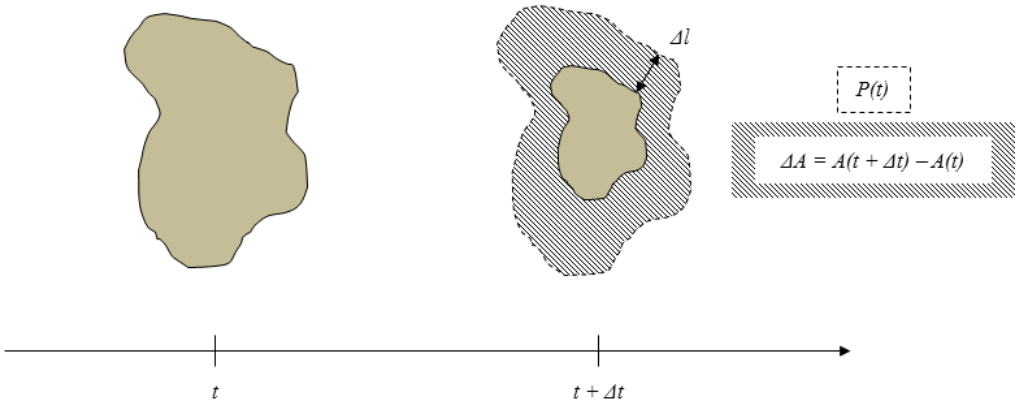


Figure 2.8 – Évolution de l'aire et du périmètre d'une particule au cours d'une dissolution uniforme

Il est possible de formuler mathématiquement un lien entre l'évolution de l'aire de cette particule entre deux instants t et $t + \Delta t$, le périmètre de cette dernière à l'instant t, et la vitesse de progression du front de dissolution, qui correspond à la vitesse apparente de dissolution v_{app} (équation 2.10) :

$$A_p(t + \Delta t) - A_p(t) \approx - P(t)\, \Delta l = - P(t)\, v_{app}\, \Delta t \qquad 2.10$$

Soit :

$$\frac{\Delta A_p}{\Delta t}(t) \approx - P(t)\, v_{app} \qquad 2.11$$

Il est donc possible, en mesurant l'aire et le périmètre de la particule à chaque instant dans une séquence d'images, d'extraire la vitesse de dissolution linéaire de celle-ci.

En pratique, c'est la forme intégrée de l'équation précédente (équation 2.11) qui sera utilisée, cette forme permettant de lisser les écarts qui peuvent apparaître, notamment lors d'acquisitions en réflexion (équation 2.12) :

$$A_p(t) \approx A_p(0) - \sum_{t=0}^{t-\Delta t} P(t)\, v_{app}\, \Delta t \qquad 2.12$$

Lors d'une acquisition, la durée Δt entre deux images est fixée par l'expérimentateur, et est donc constante au cours de l'expérience. De même, les concentrations n'évoluant quasiment pas

au cours de l'acquisition (large excès volumique de liquide et de réactifs), la vitesse de réaction peut également être considérée comme constante au cours de l'acquisition, soit (équation 2.13) :

$$A_p(t) \approx A_p(0) - v_{app}\,\Delta t \sum_{t=0}^{t-\Delta t} P(t) \qquad 2.13$$

Soit :

$$A_p(t) = f\left(\sum_{t=0}^{t-\Delta t} P(t)\right) \qquad 2.14$$

Le tracé de l'équation 2.14 correspond à une droite de coefficient directeur - $v \times \Delta t$. Le terme Δt étant connu et fixé par l'expérimentateur, il est possible d'extraire une mesure de la vitesse de dissolution par une régression linéaire.

2.5.2. Traitement des séquences d'images

Afin d'extraire l'aire et le périmètre d'un objet sur une image, il est nécessaire de compter les pixels composant l'objet pour le calcul de l'aire, et de compter les pixels composant la limite de l'objet pour le calcul du périmètre.

Pour ce faire, il est nécessaire de faire subir à l'image une série de traitements, qui permettront de réaliser ces comptages.

L'ensemble de ces opérations est réalisé de manière semi-automatique par un logiciel développé sous Scilab 5.5.0.

Préparation des images

Les images acquises au microscope sont des images en couleurs de résolution variable. La première étape du traitement consiste à (figure 2.9) :

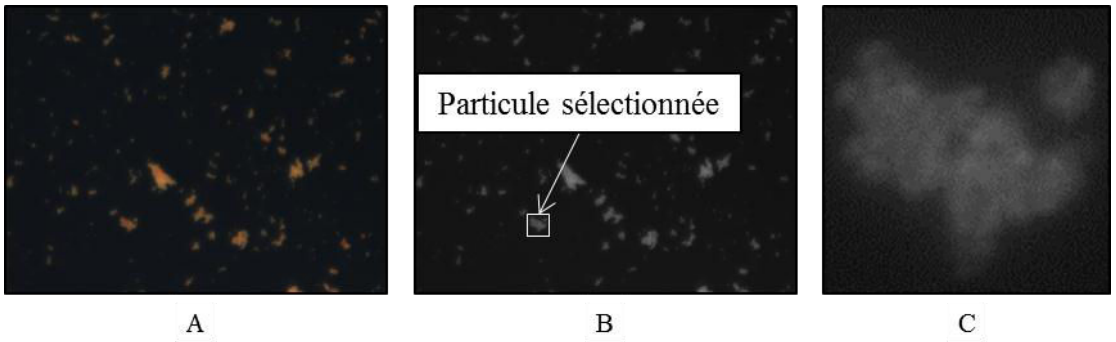


Figure 2.9 – Préparation des images : image en couleur (A), en niveaux de gris (B), et fragment sélectionné sur l'image(C)

- changer de type d'image, afin de travailler sur des images en niveaux de gris, codées sur 8 bits (la valeur de luminosité d'un pixel varie entre 0 et 255),
- sélectionner les fragments qui seront analysés, et découper ceux-ci sur chaque image de la séquence.

La sélection de particules uniques permet :

- de diminuer la taille des images à traiter, et donc de raccourcir la durée des traitements ultérieurs,
- d'obtenir un équilibre entre le nombre de pixels appartenant à l'objet et ceux appartenant au fond. Cet équilibre est nécessaire afin de pouvoir distinguer les pixels appartenant à l'objet de ceux appartenant au fond. Ce point est abordé plus en détails au paragraphe suivant.

Binarisation des images : méthode de seuillage dite « adaptative »

Du fait de la non-homogénéité du fond et de l'objet, mais également des différents défauts des dispositifs optiques, la représentation en histogramme des populations de pixels d'une image en fonction de leur niveau de gris se présente sous la forme d'une somme de deux gaussiennes (figure 2.10). L'une de ces deux gaussiennes correspond à la contribution des pixels du fond, et l'autre à celle des pixels de l'objet.

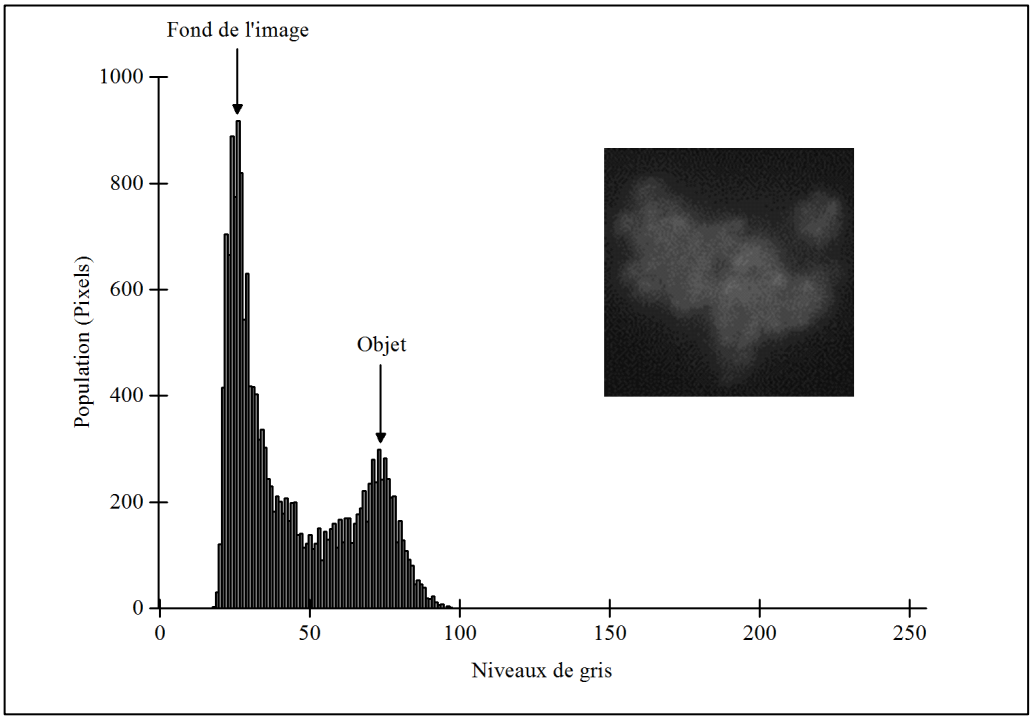


Figure 2.10 – Exemple d'histogramme de population des niveaux de gris

La mesure de l'aire et du périmètre est réalisée par comptage des pixels appartenant à l'objet. Il est donc nécessaire de segmenter les pixels de l'image en deux classes bien distinctes : cette

opération de segmentation renvoie une image binaire, les pixels de cette dernière ne pouvant prendre que deux valeurs : 0 (fond) ou 1 (objet).

Cette segmentation nécessite de définir un seuil de coupure pour les niveaux de gris : les pixels dont la valeur est supérieure ou égale à la valeur du seuil se voient affectés la valeur maximale (255), les autres prenant la valeur minimale (0). L'image résultante fait apparaître l'objet en blanc sur un fond noir.

La difficulté qui apparaît concerne la définition de la valeur du seuil. Plusieurs méthodes ont été développées à cet effet [MIG−09−01]. La méthode retenue consiste à :

- réaliser un lissage des valeurs de l'histogramme au moyen d'une moyenne mobile d'ordre 9,
- identifier le minimum entre les deux maximas de l'histogramme lissé. Le niveau de gris correspondant à ce minimum définit la valeur du seuil appliqué (figure 2.11).

Le contraste évoluant au cours de l'expérience (cette évolution est visible sur la figure 2.3), il n'est pas possible de définir un seuil unique pour l'ensemble des images d'une séquence, et cette opération doit donc être reconduite pour chaque image. En effet, le changement de contraste se traduit par une évolution de la position des maximas ainsi que de l'étroitesse des pics associés, et entraîne donc une variation de la valeur du seuil à appliquer pour chaque image. La méthode s'adapte à ces évolutions, d'où sa qualification d'« adaptative ».

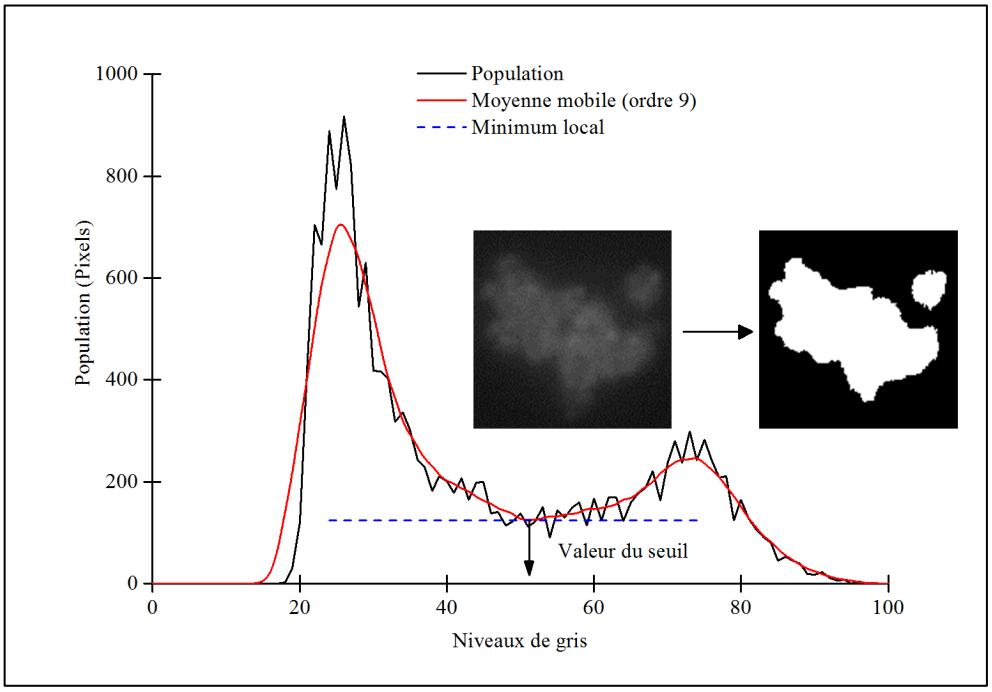


Figure 2.11 – Définition du seuil et résultat de la binarisation

Il est possible que des trous apparaissent à l'issus de ce processus. Ces trous sont remplis de manière à ne pas fausser le calcul de l'aire de l'objet (figure 2.12).

Figure 2.12 – Apparition de trous suite à la binarisation et leur remplissage

Calcul de l'aire et du périmètre de l'objet

Le calcul de l'aire de l'objet se fait en multipliant l'aire d'un pixel par le nombre de pixels constituant l'objet.

Le calcul du périmètre est un peu plus compliqué. Il s'agit dans un premier temps d'identifier les pixels définissant le périmètre de l'objet. Ces pixels doivent remplir deux conditions :

- appartenir à l'objet,
- être accolés à au moins un pixel (situé au-dessus, en-dessous, à gauche ou à droite) appartenant au fond de l'image.

Une fois les pixels remplissant ces conditions identifiés, leur environnement est étudié afin de leur attribuer une contribution au périmètre de l'objet. En effet, quatre configurations sont possibles, et conduisent à des contributions différentes au périmètre total, représentées par les traits rouges sur la figure 2.13 (le pixel étudié est celui situé au centre de chaque carré).

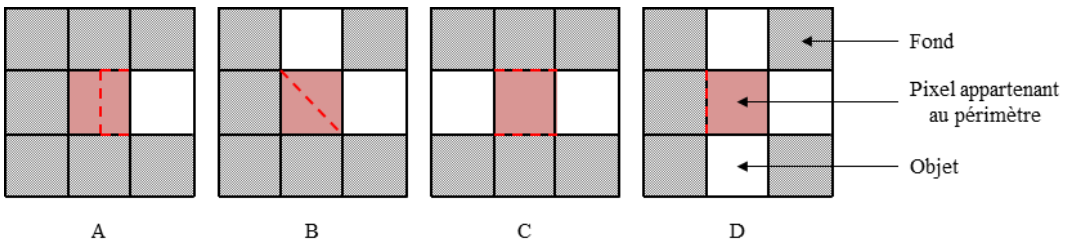


Figure 2.13 – Contribution au périmètre (en rouge) en fonction de la configuration du pixel frontière

À l'issue de cette opération, le logiciel dispose de toutes les données nécessaires au calcul de la vitesse de dissolution de la particule étudiée : son aire et son périmètre pour chaque image de la séquence, ainsi que le temps écoulé entre deux prises d'images. Il ne reste qu'à effectuer une régression linéaire sur ces données pour obtenir une mesure de la vitesse de dissolution de la particule observée.

2.5.3. Incertitude

Les résultats obtenus par cette méthode de mesure comportent une certaine incertitude. Celle-ci n'a pas été estimée dans ce travail du fait de la complication à la fois de l'identification

des sources d'erreur, et de l'évaluation de leur contribution à l'erreur finale sur le résultat. Il est néanmoins possible de donner quelques éléments à prendre en compte pour effectuer une telle évaluation.

Les deux étapes du processus de mesure contribuent chacune à l'erreur finale sur les résultats obtenus :

- lors de l'acquisition des images :
  - ✓ l'étalonnage du microscope, afin de déterminer la taille de la zone observée et par la suite la cote d'un pixel,
  - ✓ la qualité optique des verres et quartz utilisés pour l'acquisition, qui peuvent avoir un impact sur la qualité finale des images acquises,
  - ✓ l'acquisition des images en elles-mêmes, qui sont des matrices contenant les niveaux de luminosité du pixel considéré. La figure 2.14 présente un exemple de l'écart pouvant résulter entre un objet réel et son image pixellisée (l'objet doit remplir au moins 50 % de la surface d'un pixel pour que ce dernier soit allumé). Cet écart se situe à la fois sur l'aire et le périmètre mesurés,

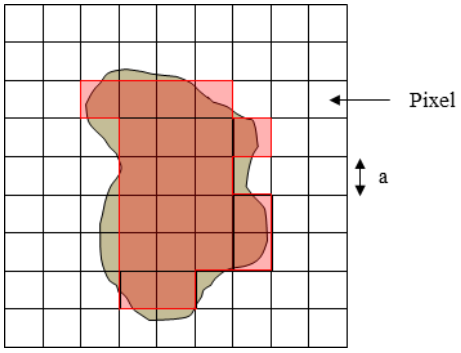


Figure 2.14 – Erreur induite par la représentation pixellisée d'un objet

  - ✓ il est également possible que du fait de la réaction de dissolution, l'objet bouge au cours de l'acquisition. Ce mouvement est susceptible d'entraîner un changement dans la surface et le périmètre de l'objet sur l'image.
- lors du traitement des séquences d'images, la définition du seuil pour la binarisation des images entraîne nécessairement une erreur en omettant des pixels qui appartiennent en réalité à l'objet, et vice-versa.

2.6. Vitesses de dissolution et paramètres de la réaction mesurés

L'application de la méthodologie décrite dans les paragraphes précédents permet d'accéder à :

- des avancées dans la compréhension du mécanisme, en démontrant sans doute possible que la réaction de dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique se déroule selon un mécanisme autocatalysé et en permettant de quantifier l'effet de cette autocatalyse,
- des acquisitions de vitesses qui serviront à alimenter les modèles de dissolution,
- une première détermination fiable, à partir de ces vitesses, de l'ordre partiel de l'acide nitrique dans la loi de vitesse, ainsi que des valeurs de l'énergie d'activation de la réaction.

2.6.1. Influence des produits de la réaction

L'étude de la bibliographie fait ressortir que la dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique pourrait s'accompagner de la production d'une espèce qui viendrait catalyser la réaction de dissolution (paragraphe 1.4, page 54).

La mesure de vitesses de dissolution de fragments dans des milieux contenant différentes teneurs en produits de réaction permet de confirmer une influence de ces produits sur les vitesses de la réaction.

L'expérience se déroule comme suit (figure 2.15) :

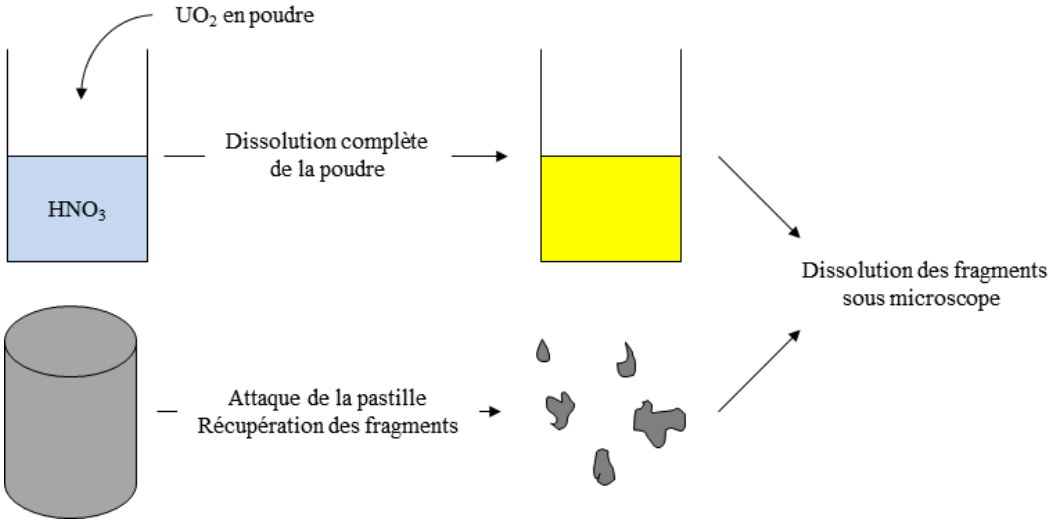


Figure 2.15 – Protocole expérimentale pour l'étude du mécanisme autocatalytique

- des fragments sont récupérés par attaque d'une pastille de dioxyde d'uranium (fabriquée dans les mêmes conditions que celles présentées au paragraphe 2.2, page 90),
- ces fragments sont ensuite introduits dans une cellule de dissolution vide,

- la solution qui sera utilisée pour dissoudre ces fragments est préparée à part, en y dissolvant de la poudre de dioxyde d'uranium et en confinant la solution afin notamment d'éviter que les produits gazeux ne s'échappent de la solution,
- la solution ainsi obtenue, riche en produits de la réaction, est introduite rapidement dans la cellule de dissolution contenant les fragments après sa préparation, afin d'éviter que les produits de la réaction instables ne disparaissent,
- la dissolution, dans ce jus de dissolution, des fragments précédemment récupérés est suivie par microscopie, et les vitesses de dissolution mesurées.

La figure 2.16 présente la vitesse de dissolution des fragments en fonction de la « charge » de la solution d'attaque, c'est-à-dire en fonction de la masse de dioxyde d'uranium pré-dissoute dans la solution d'attaque. Cette solution est préparée à partir d'acide nitrique à une concentration de 4,73 mol.l^{-1}, l'attaque ayant lieu à une température de 70 °C. L'évolution de la concentration de l'acide nitrique à l'issue des différentes pré-dissolutions est tracée sur le graphique, ainsi que la vitesse de réaction pour laquelle f_e = 0,05 : si la vitesse mesurée est en dessous de cette limite, elle correspond à la vitesse de la réaction chimique. Dans le cas contraire, la vitesse de dissolution mesurée correspond au transport de matière

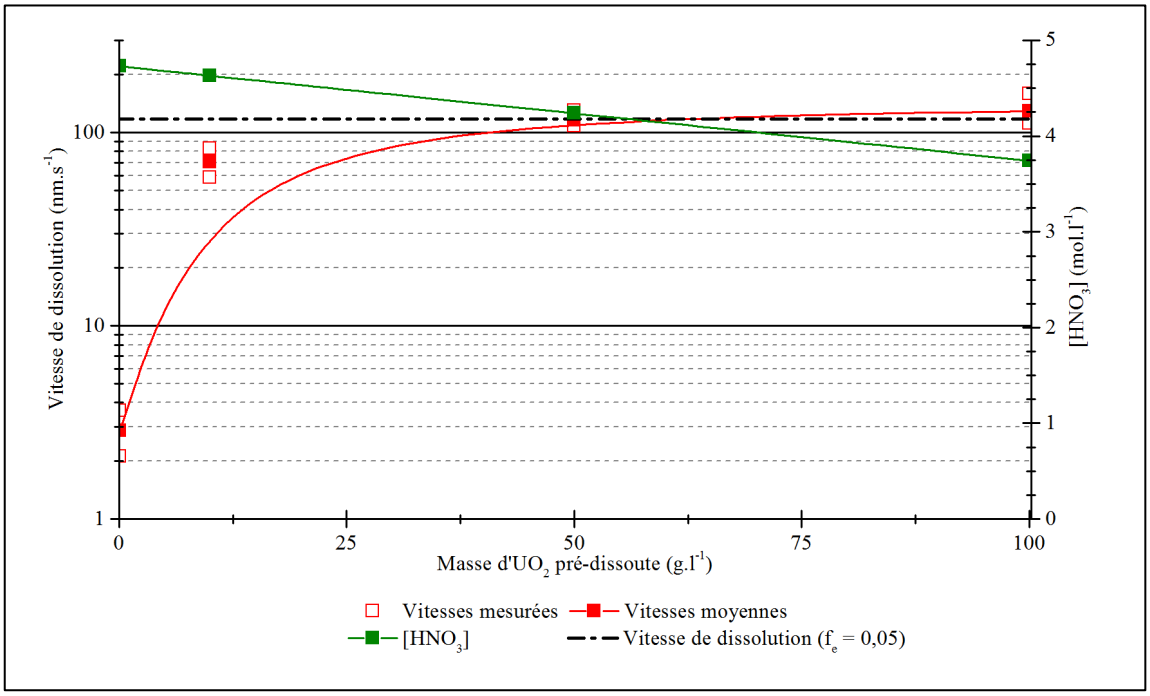


Figure 2.16 – Vitesses de dissolution en fonction de la masse de dioxyde d'uranium pré-dissoute dans la solution d'attaque

Bien que la dissolution préalable d'une charge de dioxyde d'uranium consomme une partie de l'acide nitrique présent dans la solution initiale, il apparaît que la vitesse de dissolution mesurée augmente avec la charge, jusqu'à l'atteinte d'un plateau. L'hypothèse d'un mécanisme

autocatalytique est donc validée : en l'absence d'un tel mécanisme, la consommation d'acide nitrique lors de la préparation de la charge devrait au contraire entraîner une diminution des vitesses de dissolution mesurées. L'absence de phénomènes potentiellement perturbateur, tels que présentés au paragraphe 2.3.1, page 92, permet également d'écarter une potentielle contribution de ces derniers.

La comparaison entre les vitesses de dissolution mesurées et la vitesse de dissolution pour laquelle la fraction de résistance externe f_e vaut 0,05, montre que :

- les vitesses mesurées dans des conditions de faibles teneurs en dioxyde d'uranium pré-dissout correspondent aux vitesses de la réaction chimique, ces vitesses ayant une valeur bien en-deçà de la vitesse à partir de laquelle le transport externe devient limitant,
- l'atteinte d'un plateau est due selon toute vraisemblance à une limitation par le transport externe, qui devient non-négligeable.

Il est important de noter que cet effet autocatalytique est important. En considérant, selon l'équation 1.3 (paragraphe 1.6, page 71), que la dissolution d'une mole de dioxyde d'uranium consomme 8/3 moles d'acide nitrique, il est possible, dans le cas de cette expérience ($C_{HNO3,0}$ = 4,73 mol.l^{-1}), de dissoudre environ 480 g.l^{-1} de dioxyde d'uranium. Or, la vitesse de réaction globale est déjà multipliée par environ 25 lorsque 10 g de dioxyde d'uranium sont dissouts par litre de solution : ce point laisse entrevoir une très forte accélération de la vitesse de la réaction du fait de l'autocatalyse.

2.6.2. Acquisitions de vitesses de dissolution non-catalysées

La figure 2.17 présente différentes valeurs de vitesses de dissolution du dioxyde d'uranium en fonction de la concentration de la solution d'attaque en acide nitrique, pour des concentrations allant de 4,93 à 7,91 mol.l^{-1}, et pour des températures variant entre 30 et 90 °C. Ces mesures ont été réalisées dans les deux dispositifs présentés au paragraphe 2.4, page 94 : la cellule alimentée en continu, et celle fonctionnant en mode fermé, chauffée par effet Peltier.

L'aspect autocatalytique de la réaction de dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique rend l'acquisition de vitesses de dissolution sur des fragments intéressante :

- les vitesses mesurées correspondent aux vitesses de la réaction chimique (les vitesses se trouvent près de deux ordres de grandeur en dessous des vitesses limites pour lesquelles $f_e \geq 0,05$,
- les concentrations des différentes espèces en solution peuvent être considérées comme constantes au cours de l'expérience. Cela implique notamment que les concentrations des produits de la réaction, et donc des espèces catalytiques, peuvent être considérées

comme quasi nulles au cours de l'acquisition, et très en deçà de celles pour lesquelles l'effet de l'autocatalyse devient non-négligeable (paragraphe 2.6.1 et figure 2.16).

Les vitesses mesurées dans ces conditions représentent donc les vitesses de la réaction chimique non-catalysée. Ces valeurs, couplées à celles obtenues sur l'effet autocatalytique, sont particulièrement intéressantes dans le cadre du développement d'un modèle physico-chimique de dissolution : elles permettent d'intégrer des vitesses de réaction chimique les plus justes possibles. Ces valeurs, bien que représentant a minima un ordre de grandeur des vitesses de la réaction chimique, n'en sont pas moins perfectibles sur plusieurs points :

- les écarts entre les vitesses mesurées sont importants : elles peuvent aller jusqu'à un facteur 2. Une sélection plus fine des particules analysés, en mettant l'accent sur le fait que celles-ci ne doivent pas bouger au cours de l'acquisition, ainsi que la multiplication des acquisitions permettraient de corriger ce biais,
- certaines valeurs sont incohérentes : l'augmentation de la concentration en acide nitrique lors de l'attaque entraîne globalement une augmentation des vitesses mesurées, mais il arrive néanmoins que ce ne soit pas le cas pour certaines valeurs,
- comme le précise la littérature (paragraphe 1.5.2, page 63), l'effet de l'augmentation de la température apparaît moins important pour des températures proches de 90 °C,
- enfin, un dernier point à améliorer concerne la reproductibilité des résultats d'un dispositif à l'autre. Il apparaît en effet que les vitesses obtenues à l'aide du dispositif Peltier et des puits en quartz, et celles obtenues dans la cellule de dissolution à double-enveloppe diffèrent sensiblement. Cet écart peut s'expliquer par :
  - ✓ la mauvaise qualité optique des cellules quartz utilisées pour les acquisitions à l'aide du module Peltier, ainsi que la difficulté à maîtriser la température dans ces dispositifs,
  - ✓ le plus faible volume réactionnel dans les cellules quartz que dans la cellule continue. Lors du prélèvement des fragments, une partie de la solution ayant servi à l'attaque de la pastille est prélevée en même temps que ceux-ci, et est également introduite dans le dispositif (une goutte, soit 50 µl environ). L'ajout d'acide frais vient ensuite diluer cette solution, mais là où le volume réactionnel de la cellule quartz est d'environ 150 µl (facteur de dilution de 3), celui de la cellule continue est de 15 ml environ (facteur de dilution de 300). Il est donc possible que le facteur de dilution ne soit pas assez important dans la cellule quartz pour ramener la concentration en espèce catalytique à un niveau quasi nul.

2.6.3. Estimation des paramètres de la loi de vitesse de la réaction non-catalysée

La loi de vitesse correspond à la relation liant la vitesse de la réaction chimique à l'ensemble des paramètres ayant une influence sur celle-ci. Cette relation est donnée à l'équation 2.15 pour la réaction non-catalysée, et à l'équation 2.16 pour la réaction catalysée :

$$v_{nc} = k_{nc} \times {C_{HNO_3}}^{n_1} \qquad 2.15$$

$$v_c = k_c \times {C_{HNO_3}}^{n_2} \times {C_{Cat}}^{p} \qquad 2.16$$

La surface d'attaque n'apparaît pas dans ces expressions, car la vitesse mesurée est une vitesse linéaire, exprimée en unités S.I. en mètres par seconde, et n'est donc pas dépendante de la surface d'attaque. L'expression de cette vitesse en moles par mètre carré par seconde, a été détaillée au paragraphe 1.2.2, page 36. Les vitesses sont exprimées selon ce système d'unités pour le calcul des constantes de vitesses k_i.

Le coefficient k_i varie avec la température suivant la loi empirique d'Arrhenius :

$$k_i = A \times exp\left(\frac{-E_a}{R\,T}\right) \qquad 2.17$$

La détermination de l'énergie d'activation et des ordres partiels par rapport aux différentes espèces intervenant dans la loi de cinétique permet de calculer la vitesse de réaction pour n'importe quelles conditions de températures et de concentrations.

Enfin, le manque de données cinétiques sur la réaction catalysée ne permet pas, en l'état, d'extraire les ordres partiels ni la constante de vitesse de cette réaction. Il est en revanche possible de donner une estimation de ces paramètres pour la réaction non-catalysée.

Ordre partiel par rapport à l'acide nitrique

Considérant l'équation 2.15, il vient que :

$$ln(v_{nc}) = ln(k_{nc}) + n_1 \times ln\left(C_{HNO_3}\right) \qquad 2.18$$

Le logarithme népérien des vitesses acquises à k_{nc} constant (c'est-à-dire à température constante) est donc une fonction affine du logarithme de la concentration de la solution en acide nitrique. La pente de cette droite correspond à l'ordre partiel de l'acide nitrique, et son ordonnée à l'origine à la constante de vitesse pour la température donnée : toutes deux sont extraites par régression linéaire (figure 2.18). Les résultats sont présentés au tableau 2.1.

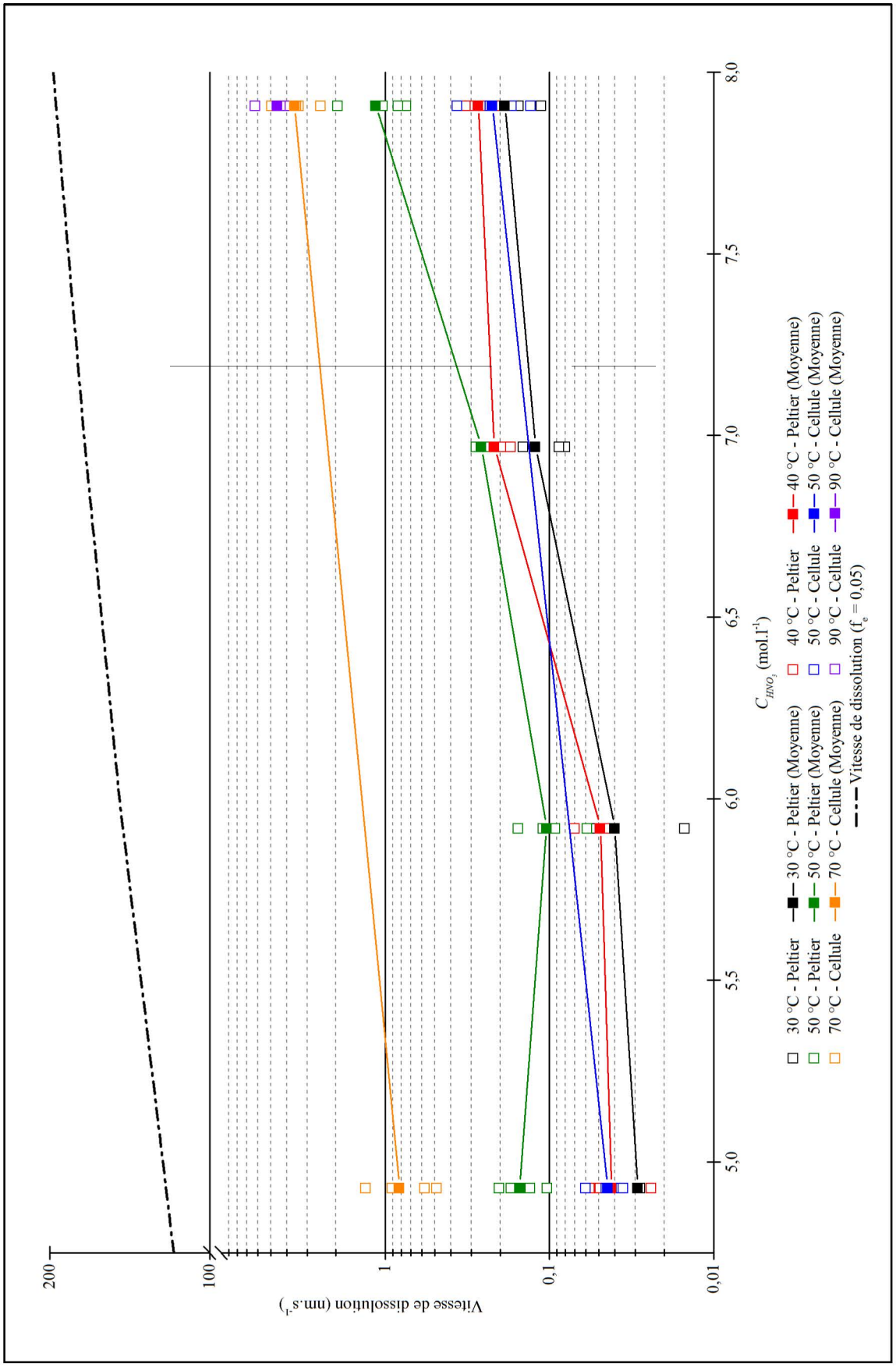


Figure 2.17 – Vitesses de dissolution de du dioxyde d'uranium dans l'acide nitrique à différentes concentrations et températures

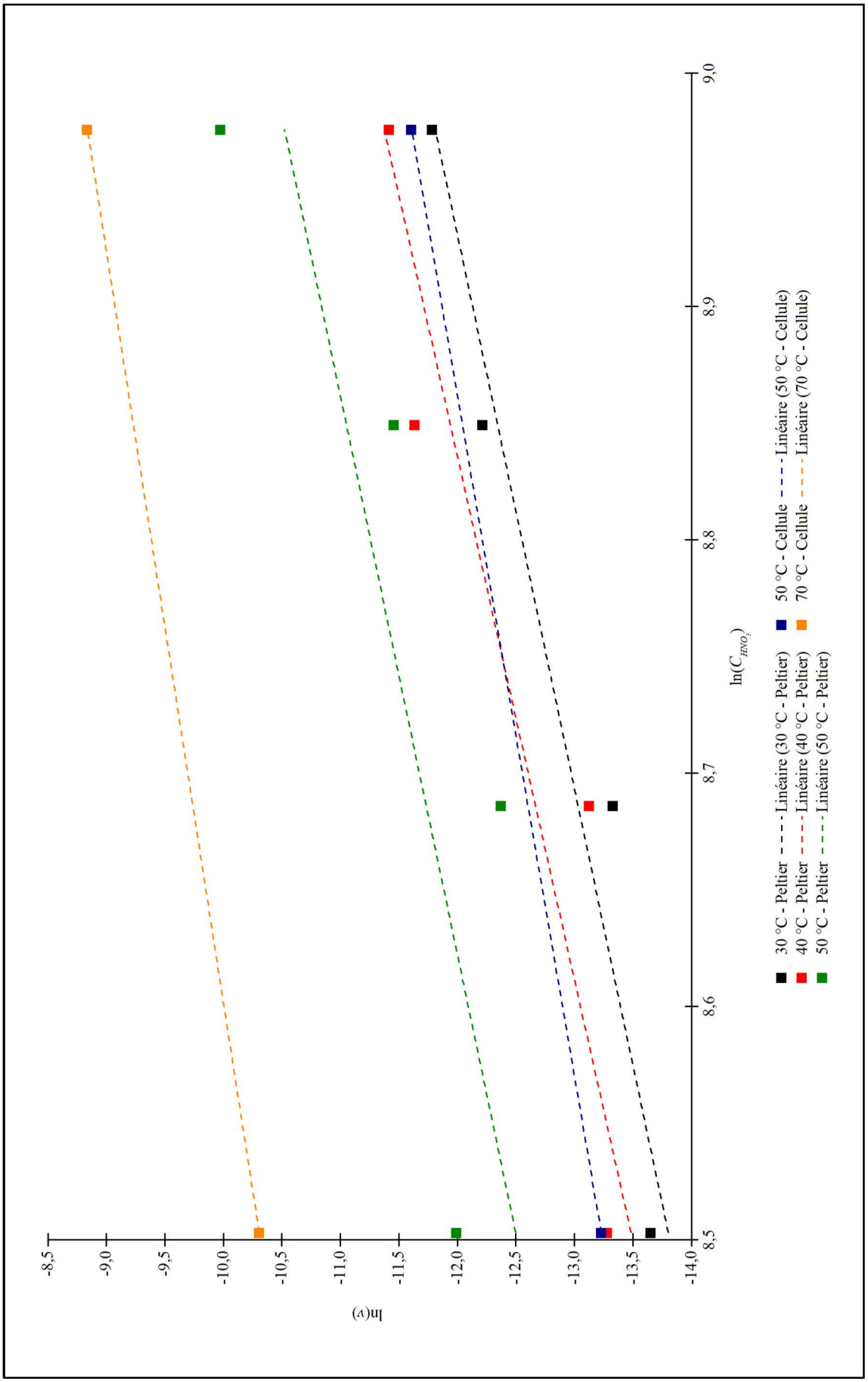


Figure 2.18 – ln(v) = f(C_{HNO3})

Tableau 2.1 – Ordres partiels et constantes de vitesse de la réaction non-catalysée

Dispositif	T (°C)	n_1	k_{nc}
Peltier	30	4,2111	$2{,}85 \times 10^{-22}$
	40	4,45834	$4{,}79 \times 10^{-23}$
	50	4,17397	$1{,}44 \times 10^{-21}$
Cellule	50	3,4279	$3{,}94 \times 10^{-19}$
	70	3,10344	$1{,}16 \times 10^{-16}$

Énergie d'activation de la réaction non-catalysée

Les équations 2.15 et 2.17 mènent à l'expression de la loi de cinétique suivante pour la réaction non-catalysée (équation 2.19) :

$$ln(v_{nc}) = ln(A) + n_1 \times ln\left(C_{HNO_3}\right) - \frac{E_a}{R\,T} \qquad 2.19$$

Le tracé du logarithme népérien des vitesses obtenues à concentrations en acide nitrique constante, en fonction de l'inverse de la température multipliée par la constante des gaz parfait, correspond donc à une droite de pente $-E_a$ (figure 2.19). Plusieurs valeurs d'énergies d'activation apparaissent suivant la plage de température considérée, comme l'indique la littérature (paragraphe 1.5.2, page 63). Ces valeurs sont données dans le tableau 2.2.

Ces valeurs diffèrent de celles qui peuvent être trouvées dans la littérature, mais restent néanmoins du même ordre de grandeur. Les mêmes tendances sont par ailleurs retrouvées, à savoir une augmentation de l'énergie d'activation, qui atteint un maximum aux alentours de 50 - 70 °C, avant de diminuer à nouveau pour retrouver des valeurs comparables à celles des plages de températures plus faibles (aux alentours de 30 °C).

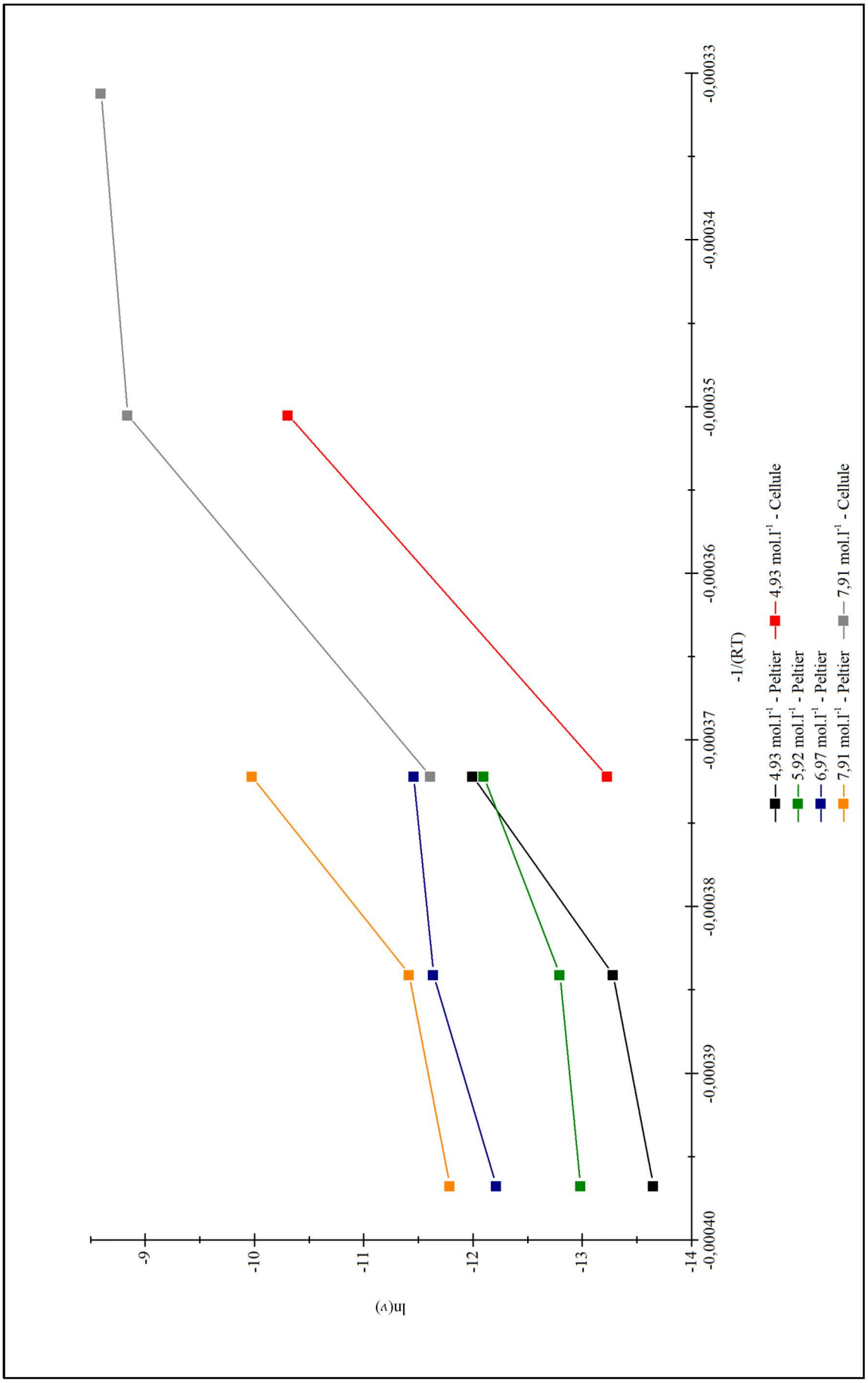


Figure 2.19 – ln(v) = f(-1/(R T))

Tableau 2.2 – Énergies d'activation (kJ.mol^{-1}) en fonction de la plage de température

Dispositif	[HNO_3] (mol.m^{-3})	Plage de température (°C)			
		30 - 40	**40 - 50**	**50 - 70**	**70 - 90**
Peltier	4930	29,234	108,219	-	-
	5920	16,018	63,320	-	-
	6970	45,454	15,211	-	-
	7910	29,284	121,099	-	-
Cellule	4930	-	-	134,724	-
	7910	-	-	127,653	12,602
Moyenne		**29,998**	**76,962**	**131,189**	**12,602**

2.7. Conclusions sur les acquisitions par microscopie optique

Cette étude de la réaction de dissolution du dioxyde d'uranium par l'acide nitrique, menée à l'échelle locale à l'aide de la microscopie optique, apporte plusieurs éléments pour le développement d'un modèle de cette réaction.

Le premier de ces éléments concerne la compréhension phénoménologique du mécanisme. L'observation in-situ met en évidence le rôle important joué par les failles et les sites préférentiels d'attaque. La vitesse de la réaction, beaucoup plus élevée en leur sein, un creusement important de la surface extérieure du solide, allant même jusqu'au déchaussement de fragments de matière. Placés dans les mêmes conditions que celles de l'attaque du massif, ces fragments de matière déchaussés se dissolvent alors à une vitesse beaucoup plus lente que celle à laquelle le massif est attaqué.

Le second point est que ces fragments se révèlent être particulièrement intéressants pour l'acquisition des vitesses de réactions chimique de dissolution. Un ensemble complet, composé de dispositifs d'observation et d'un programme permettant de traiter les images afin d'en extraire les vitesses de dissolution a été développé et utilisé dans cette étude. Les résultats obtenus, qui mériteraient certes d'être considérablement améliorés et étoffés, n'en apportent pas moins plusieurs données importantes :

- la mise en évidence, sans aucun doute possible, de l'existence d'un mécanisme auto-catalytique, et une première quantification de son effet. Néanmoins, le mécanisme exact ainsi que les espèces impliquées demeurent inconnus,
- des valeurs de cinétique de la réaction non-catalysée, obtenues pour des acidités et températures variées,
- des estimations des paramètres d'importance des lois de vitesses de la réaction non-catalysée : ordre partiel par rapport à l'acide nitrique et énergie d'activation.

La vitesse d'attaque plus élevée dans les failles et trous du solide pourrait s'expliquer par un renouvellement plus difficile de la solution d'attaque en leur sein : ainsi, les espèces autocatalytiques pourraient s'accumuler dans ces sites, favorisant la cinétique globale de l'attaque. La vitesse de dissolution moindre des fragments déchaussés serait alors due à la concentration plus faible du mélange réactionnel (par rapport à celle rencontrée dans les pores du solide) en ces mêmes espèces.

Le chapitre suivant aborde la problématique de l'accumulation dans les failles au moyen de la modélisation et de la simulation numérique.

Références bibliographiques du chapitre 2

[HOU−00−01] J. HOUZELOT, *Réacteurs chimiques polyphasés – Couplage réaction/diffusion*, Techniques de l'ingénieur, Paris 2000, 11 p.

[MIG−09−01] M. MIGNOTTE, « Traitement d'images – Binarisation et morphologie mathématique », *http://www.iro.umontreal.ca/~mignotte/IFT6150*

[OND−61−01] R. S. ONDREJCIN, *Physical properties of uranium process solutions*, *Document technique E. I. du Pont de Nemours & Co*, Réf. DP-653, octobre 1961.

[TAY−63−01] R. F. TAYLOR, E. W. SHARRATT, L. E. M. DE CHAZAL & D. H. LOGSDAIL, « Dissolution rates of uranium dioxide sintered pellets in nitric acid systems », *Journal of Applied Chemistry*, vol. 13, nº1, 1963, p. 32-40.

[VIL−85−01] J. VILLERMAUX, *Génie de la réaction chimique : conception et fonctionnement des réacteurs*, Technique et documentation – Lavoisier, Paris 1985, 401 p.

[YEH−71−01] H.-S. YEH & G. B. WILLS, « Diffusion coefficient of aqueous nitric acid at 25 °C as function of concentration from 0.1 to 1.0 M », *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 16, n°1, 1971, p. 76-77.

Liste des figures du chapitre 2

Figure 2.1 – Microscope optique installé en boîte à gants 89

Figure 2.2 – Attaque d'une pastille de dioxyde d'uranium par une solution d'acide nitrique à une concentration de 5 mol.l^{-1} à température ambiante..... 91

Figure 2.3 – Dissolution de particules de dioxyde d'uranium déchaussés par une solution d'acide nitrique à une concentration de 5 mol.l^{-1} à température ambiante : instant initial (A) et après 22,5 h (B)..... 91

Figure 2.4 – Schéma de la cellule double-enveloppe..... 96

Figure 2.5 – Cellule de dissolution alimentée en continu et thermostatée : intérieur de la double-enveloppe (A), puits de réaction (B), vue d'ensemble de la cellule (C), et cellule sur le microscope (D)..... 96

Figure 2.6 – Cellule de dissolution et platine à effet Peltier : cellule quartz et coque silicone (A), platine chauffante (B), et montage installé sur le microscope (C)..... 97

Figure 2.7 – Étalonnage de la température du dispositif de chauffage à effet Peltier..... 98

Figure 2.8 – Évolution de l'aire et du périmètre d'une particule au cours d'une dissolution uniforme..... 99

Figure 2.9 – Préparation des images : image en couleur (A), en niveaux de gris (B), et fragment sélectionné sur l'image(C)..... 100

Figure 2.10 – Exemple d'histogramme de population des niveaux de gris..... 101

Figure 2.11 – Définition du seuil et résultat de la binarisation..... 102

Figure 2.12 – Apparition de trous suite à la binarisation et leur remplissage..... 103

Figure 2.13 – Contribution au périmètre (en rouge) en fonction de la configuration du pixel frontière..... 103

Figure 2.14 – Erreur induite par la représentation pixellisée d'un objet..... 104

Figure 2.15 – Protocole expérimentale pour l'étude du mécanisme autocatalytique..... 105

Figure 2.16 – Vitesses de dissolution en fonction de la masse de dioxyde d'uranium pré-dissoute dans la solution d'attaque..... 106

Figure 2.17 – Vitesses de dissolution de du dioxyde d'uranium dans l'acide nitrique à différentes concentrations et températures..... 110

Figure 2.18 – $\ln(v) = f(C_{HNO3})$..... 111

Figure 2.19 – $\ln(v) = f(-1/(R\ T))$..... 113

Liste des tableaux du chapitre 2

Tableau 2.1 – Ordres partiels et constantes de vitesse de la réaction non-catalysée..... 112
Tableau 2.2 – Énergies d'activation ($kJ.mol^{-1}$) en fonction de la plage de température 114

Chapitre 3

–

Autocatalyse et failles

Chapitre 3

Autocatalyse et failles

L'existence d'un mécanisme autocatalytique soulève la question du développement des sites préférentiels d'attaque. Ces sites constituent des éléments de volume confinés (la diffusion y est plus faible) : ils sont donc propices à l'accumulation des espèces catalytiques et à l'atteinte de vitesses de dissolution élevées.

Toutefois, le confinement de ces éléments de volume entraîne dans le même temps un apport de réactifs plus faible en leur sein : il est donc possible, en fonction des vitesses de réaction, que ces sites présentent dans un premier temps une réactivité très élevée, mais que la réaction finisse par s'y étouffer du fait d'un apport trop faible en réactifs.

Ainsi, ce chapitre traite tout d'abord du cas général d'une réaction autocatalysée dans un milieu parfaitement confiné, démontrant qu'il est effectivement possible que la réactivité des sites préférentiels d'attaque s'étouffe, conduisant alors à une réactivité plus élevée à la surface externe du solide que dans les pores.

Des simulations numériques couplant réaction et transport de matière confirment que, dans le cas de la dissolution du dioxyde d'uranium par l'acide nitrique, la réaction dans les pores finit par s'étouffer du fait d'un manque de réactif. La réactivité maximale est alors située à proximité de la surface du solide, et il n'est pas possible d'expliquer le développement des failles au cours de la réaction dans le cas où le transport de matière y est purement diffusif.

Plan du chapitre 3

Plan du chapitre 3 127

Notations utilisées dans le chapitre 3 129

3.1. Réaction autocatalysée dans un milieu parfaitement confiné 131

3.1.1. Réaction simple 131
3.1.2. Réaction autocatalysée 132
3.1.3. Détermination des ordres partiels n_2 et p 134
3.1.4. Conclusions 135

3.2. Simulations numériques dans une faille 136

3.2.1. Construction du modèle 136
3.2.2. Résultats des simulations numériques pour la faille initiale 139
3.2.3. Résultat des simulations numériques pour la faille creusée (φ = 1000) 142
3.2.4. Conclusions sur les résultats des simulations numériques 144

3.3. Conclusions sur l'étude de la réaction dans les failles 144

Références bibliographiques du chapitre 3 147

Liste des figures du chapitre 3 149

Notations utilisées dans le chapitre 3

Variable	Description	Unités S.I.	Valeur
C_i	Concentration de l'espèce i	$mol.m^{-3}$	-
$C_{i,0}$	Concentration initiale de l'espèce i	$mol.m^{-3}$	-
D_i	Diffusivité moléculaire de l'espèce i	$m^2.s^{-1}$	-
E	Épaisseur de la couche de diffusion	m	-
j_i	Flux de l'espèce i	$mol.m^{-2}.s^{-1}$	-
k_c	Constante de vitesse de la réaction catalysée	Variables	-
k_{nc}	Constante de vitesse de la réaction non-catalysée	Variables	-
l	Cote de l'étude	m	-
l_f	Largeur de la faille	m	-
M_i	Masse molaire de l'espèce i	$kg.mol^{-1}$	-
n_i	Ordre partiel de l'acide nitrique pour la réaction non-catalysée (i = 1) et catalysée (i = 2)	-	-
p	Ordre partiel de l'espèce catalytique pour la réaction catalysée	-	-
p_f	Profondeur de la faille	m	-
v	Vitesse de la réaction	Variables	-
v_0	Vitesse initiale de la réaction	Variables	-
v_c	Vitesse de la réaction catalysée	Variables	-
v_{nc}	Vitesse de la réaction non-catalysée	Variables	-
X	Concentration en réactif normée par rapport à la concentration initiale	-	-
ν_i	Coefficient stœchiométrique de l'espèce i	-	-
ω	Terme constant associé à la composante autocatalytique de la réactivité	Variables	-
φ	Rapport de la constante de vitesse de la réaction catalysée par rapport à celle de la réaction non-catalysée	-	-

3.1. Réaction autocatalysée dans un milieu parfaitement confiné

Un volume confiné, sans échange de matière, et où se trouve une concentration initiale $C_{R,0}$ de réactif est considéré.

3.1.1. Réaction simple

Le réactif *R* réagit pour donner le produit *P* selon l'équation 3.1 :

$$\nu_R\, R \rightarrow \nu_P\, P \qquad 3.1$$

Cette réaction suit une loi de vitesse de la forme :

$$v = k_{nc}\, C_R^{n_1} \qquad 3.2$$

La vitesse initiale de la réaction vaut dans ce cas :

$$v_0 = k_{nc}\, C_{R,0}^{n_1} \qquad 3.3$$

Une concentration en réactif normée par rapport à la concentration initiale est définie :

$$X = \frac{C_R}{C_{R,0}} \qquad 3.4$$

Le volume considéré n'échangeant pas de matière, il vient que *X* varie entre 0 et 1. Il est possible d'exprimer la vitesse de réaction normée par rapport à la vitesse initiale, en fonction de *X*. Ceci permet de représenter l'évolution de la réactivité du système avec la consommation des réactifs :

$$\frac{v}{v_0} = \frac{k_{nc}\, C_R^{n_1}}{k_{nc}\, C_{R,0}^{n_1}} = X^{n_1} \qquad 3.5$$

La figure 3.1 présente l'évolution de la vitesse de réaction normée par rapport à la vitesse initiale en fonction de *X* pour différentes valeurs de n_1. La valeur de *X* est de 1 au début de la réaction, et, au fur et à mesure que les réactifs sont consommés par la réaction, cette valeur tend progressivement vers 0. Ainsi, l'évolution de la réactivité pour *X* évoluant de 1 à 0 correspond à son évolution au cours du temps.

Il est donc impossible dans ce cas que des failles se développent à la surface du solide : la baisse de concentration en réactif, induite par l'apport plus faible de réactif dans les pores, entraîne nécessairement une vitesse de réaction plus faible dans les pores qu'à la surface du solide.

En l'absence d'autocatalyse, la seule possibilité serait que le solide joue un rôle en offrant des constantes de réaction différentes en fonction de la localisation à sa surface.

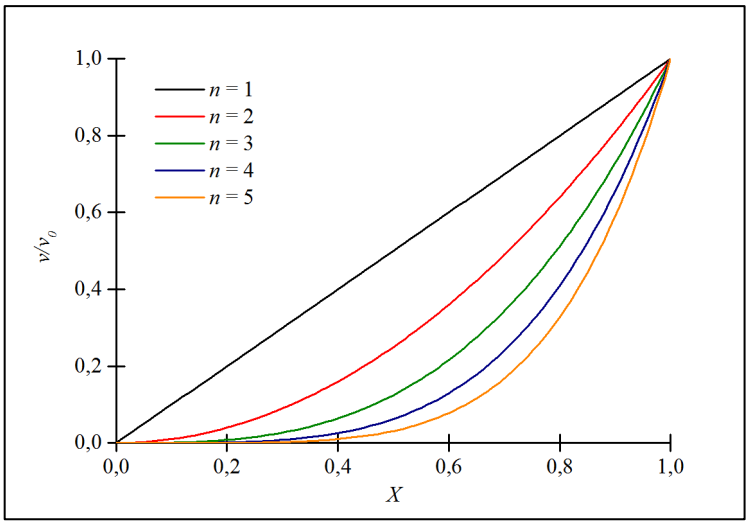


Figure 3.1 – Vitesse de réaction normée

3.1.2. Réaction autocatalysée

Une réaction autocatalysée est maintenant considérée. Le mécanisme chimique se compose ainsi d'une première réaction, non-catalysée, qui entraîne la production d'une espèce Z qui va venir jouer le rôle de catalyseur :

$$\nu_R\, R \rightarrow \nu_P\, P + \nu_Z\, Z \tag{3.6}$$

Cette réaction non-catalysée suit une loi de vitesse de la forme :

$$v = k_{nc}\, C_R^{n_1} \tag{3.7}$$

L'espèce Z produite au cours de la réaction catalyse cette dernière. Une seconde réaction, catalysée par cette espèce se met donc en place :

$$\nu_R\, R + \nu'_Z\, Z \rightarrow \nu_P\, P + (\nu_Z + \nu'_Z)\, Z \tag{3.8}$$

La loi de vitesse de cette seconde réaction est de la forme :

$$v_c = k_c\, C_R^{n_2}\, C_Z^{p} \tag{3.9}$$

Ainsi, la vitesse globale de réaction vaut :

$$v = v_{nc} + v_c = k_{nc}\, C_R^{n_1} + k_c\, C_R^{n_2}\, C_Z^{p} \tag{3.10}$$

En faisant l'hypothèse que l'espèce catalytique ne se dégrade pas au cours du temps, il vient que sa concentration est liée à la concentration en réactif selon l'équation :

$$C_Z = \frac{\nu_Z}{\nu_R}\left(C_{R,0} - C_R\right) \tag{3.11}$$

À l'instant initial, la concentration en espèce catalytique est nulle. La réactivité s'exprime donc comme présentée à l'équation 3.12 :

$$\frac{v}{v_0} = X^{n_1} + \frac{k_c}{k_{nc}} \frac{C_R^{n_2}}{C_{R,0}^{n_1}} \left(\frac{\nu_Z}{\nu_R} \left(C_{R,0} - C_R \right) \right)^p \qquad 3.12$$

Il est possible d'exprimer cette vitesse normée uniquement en fonction de *X* :

$$\frac{v}{v_0} = X^{n_1} + \frac{k_c}{k_{nc}} \frac{C_R^{n_2}}{C_{R,0}^{n_2}} \frac{C_R^{n_2}}{C_{R,0}^{n_1}} \left(\frac{\nu_Z}{\nu_R} C_{R,0} \left(1 - \frac{C_R}{C_{R,0}} \right) \right)^p \qquad 3.13$$

Soit :

$$\frac{v}{v_0} = X^{n_1} + \frac{k_c}{k_{nc}} \left(\frac{\nu_Z}{\nu_R} \right)^p C_{R,0}^{n_2+p-n_1} X^{n_2} (1-X)^p \qquad 3.14$$

Un terme constant apparaît pour un mécanisme réactionnel et des conditions initiales données :

$$\omega = \frac{k_c}{k_{nc}} \left(\frac{\nu_Z}{\nu_R} \right)^p C_{R,0}^{n_2+p-n_1} \qquad 3.15$$

Soit, dans le cas d'un mécanisme autocatalytique :

$$\frac{v}{v_0} = X^{n_1} + \omega X^{n_2} (1-X)^p \qquad 3.16$$

En analysant l'équation 3.16, il vient que, comme dans le cas d'une réaction sans autocatalyse :

- pour $X = 1$, $v/v_0 = 1$,
- pour $X = 0$, $v/v_0 = 0$.

Le second terme de l'équation 3.16 est positif ou nul, et correspond à la contribution relative de la réaction catalysée à la cinétique chimique globale.

Suivant les valeurs des différents paramètres, l'évolution de la vitesse normée avec la consommation des réactifs peut présenter des profils différents.

Toutefois, au vu des résultats présentés à la figure 2.16 (paragraphe 2.6.1, page 105), il apparaît que cette contribution est forte dans le cas de la dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique. Cela se traduit par l'apparition d'un maximum de réactivité qui ne correspond plus à l'état initial.

La figure 3.2 représente, en l'absence de la connaissance de tous les paramètres nécessaires, l'allure générale de la courbe de la réactivité exprimée en fonction de X pour $\{n_1 ; n_2 ; p\} = \{3 ; 2 ; 1\}$.

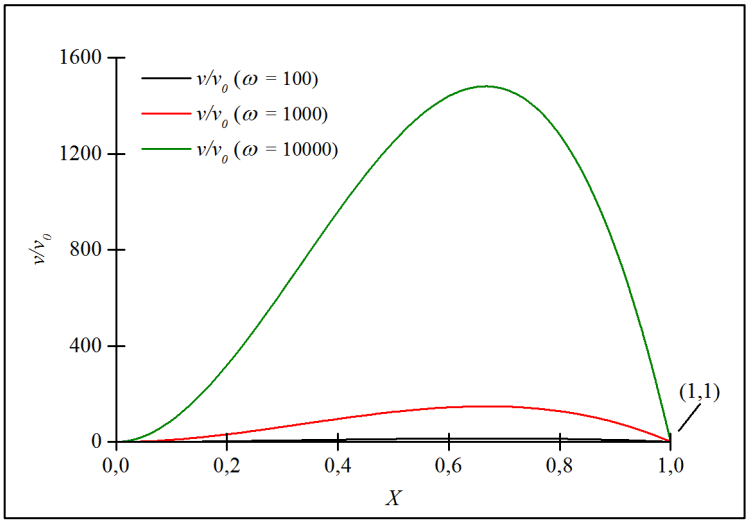


Figure 3.2 – Vitesse de réaction normée en présence d'une réaction autocatalysée

Cette allure de la courbe est intéressante d'un point de vue industriel car elle fait apparaître un optimum de fonctionnement qui ne correspond plus à la concentration maximale en réactifs, mais à une concentration intermédiaire, où le couple des réactifs et des espèces catalytiques permettent une cinétique maximale.

La variation de la concentration en réactifs dépend de la vitesse selon la loi :

$$\frac{dC_R}{dt} = -\nu_R \, v \qquad 3.17$$

Ainsi, plus l'autocatalyse est intense, plus la courbe de réactivité est parcourue rapidement de $X = 1$ à $X = 0$.

3.1.3. Détermination des ordres partiels n_2 et p

Un point intéressant concerne la détermination des ordres partiels n_2 et p grâce à cette courbe. En effet, lorsque l'effet de l'autocatalyse est important, la contribution de la réaction non-catalysée à la réactivité globale du système devient rapidement négligeable devant celle de la réaction catalysée :

$$X^{n_1} \ll \omega \, X^{n_2} \, (1 - X)^p \qquad 3.18$$

Soit :

$$\frac{v}{v_0} \approx \omega \, X^{n_2} \, (1 - X)^p \qquad 3.19$$

Le maximum de réactivité correspond à une valeur nulle de la dérivée :

$$\frac{d\,v/v_0}{dX} \approx \omega\,(n_2\,X^{n_2-1}\,(1-X)^p - p\,X^{n_2}\,(1-X)^{p-1}) = 0 \qquad 3.20$$

Soit :

$$X^{n_2-1}\,(1-X)^{p-1}\,(n_2\,(1-X) - p\,X\,) = 0 \qquad 3.21$$

Deux racines évidentes apparaissent : X =0 et X = 1. La troisième racine correspond au maximum de réactivité et vaut :

$$X = \frac{n_2}{n_2 + p} \qquad 3.22$$

Cette étude pourrait donc constituer un moyen de valider des valeurs de n_2 et p mesurées expérimentalement.

3.1.4. Conclusions

Cette étude de la réactivité d'une réaction autocatalysée dans un milieu confiné confirme le questionnement concernant le déroulement de la réaction dans les failles du solide. En effet, il est démontré que, bien que dans un premier temps la consommation de réactifs soit bénéfique à la réactivité du système, l'épuisement de ces réactifs se traduit fatalement par une baisse de la réactivité.

La diminution de la concentration en réactif dans les failles, plus élevée qu'à la surface du solide en raison du transport de matière plus lent et de la meilleure accumulation de l'espèce autocatalytique, rend possible une inversion des cinétiques : la réactivité serait alors plus élevée à la surface du solide que dans les pores (figure 3.3).

Dans ce cas, il apparaît impossible que les failles se développent au cours de la dissolution : la cinétique plus lente en leur sein qu'à la surface du solide entraînera nécessairement un polissage de la surface du solide.

Or, le fait que le transport externe devienne limitant pour certaines conditions (paragraphe 2.6.1, page 105) pourrait placer le système dans cette configuration.

Toutefois, la réalité de la réaction est plus compliquée : le milieu n'est pas parfaitement confiné, et le transport de matière entraîne des flux de transport de réactifs et produits, ce qui se traduit par exemple par le fait que la courbe de réactivité puisse ne pas suivre rigoureusement l'allure présentée à la figure 3.2.

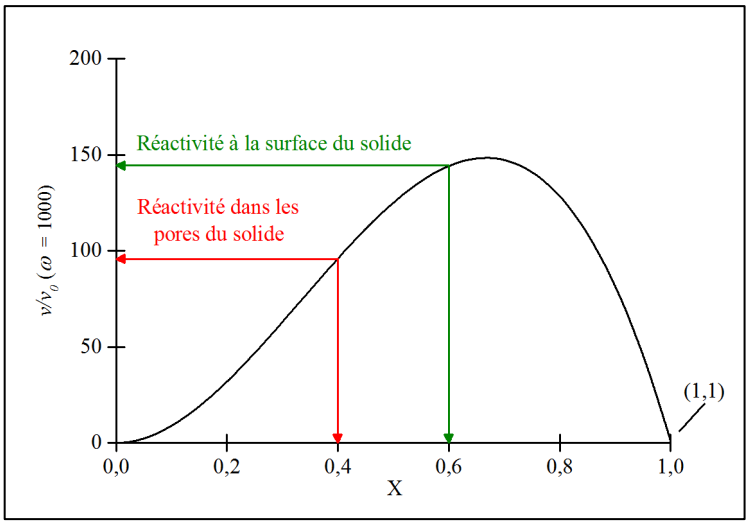


Figure 3.3 – Configuration possible de la réactivité à la surface et dans les pores du solide

3.2. Simulations numériques dans une faille

La simulation numérique permet de prendre en compte le transport de matière, qui a lieu par diffusion dans les pores et dans la couche limite de transport externe entourant le solide. Les simulations réalisées à l'aide du logiciel *Comsol Multiphysics* confirment que, dans le cas d'un transport de matière purement diffusif, les failles ne peuvent se développer du fait d'un épuisement rapide des réactifs en leur sein.

3.2.1. Construction du modèle

La construction du modèle a lieu en deux temps :

- une géométrie est tout d'abord définie,
- les différents phénomènes simulés sont paramétrés dans cette géométrie.

Définition de la géométrie

La simulation porte sur la couche de liquide entourant le solide et pénétrant à l'intérieur des pores : seule cette couche est représentée dans les simulations, le solide, non-représenté, se trouvant en dessous (figure 3.4, l'interface solide-liquide est tracée en rouge sur la figure 3.4 - B). Les cotes retenues pour l'étude sont :

- l = 100 µm,
- E = 100 µm,
- p_f = 50 µm,
- l_f = 5 µm.

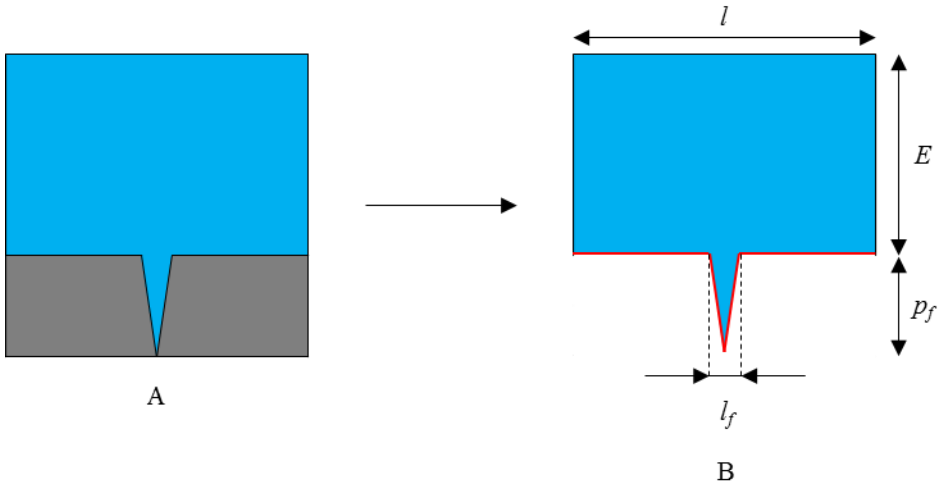


Figure 3.4 – Couche liquide et cotes de l'étude

En pratique, afin de limiter le temps de calcul, seule la moitié de la géométrie présentée à la figure 3.4 est reproduite dans la simulation, la seconde moitié intervenant à travers l'implantation d'une symétrie axiale pour les différents flux (figure 3.5). Des congés ont été ajoutés au niveau des angles afin d'éviter les discontinuités de flux. Enfin, il sera noté que cette simulation n'intègre pas l'évolution de la géométrie qu'entraine la consommation du solide lors de sa dissolution.

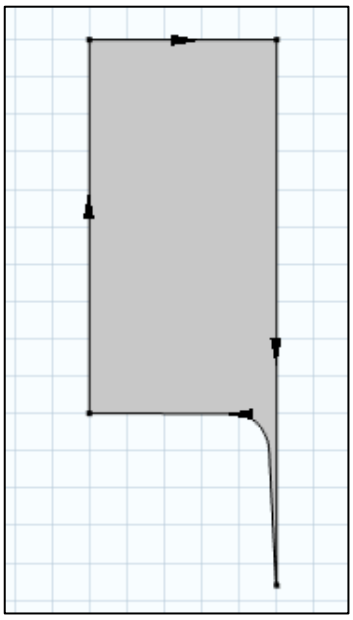


Figure 3.5 – Géométrie initiale de l'étude

Définition et paramétrage des physiques

Les physiques utilisées définissent l'existence de deux espèces (acide nitrique et espèce catalytique) dans la géométrie. Le flux de dioxyde d'uranium dissout, proportionnel à celui de l'espèce catalytique, est donc également représenté par la physique de cette dernière. Ces deux

espèces sont soumises à un transport purement diffusif dans la géométrie, paramétré comme suit :

- diffusion avec un coefficient $D_i = 1 \times 10^{-9}$ $m^2.s^{-1}$,
- l'arête supérieure de la géométrie correspond à la limite entre la couche de diffusion et la solution, et admet donc une concentration fixe (5 $mol.l^{-1}$ pour l'acide nitrique et 0 $mol.l^{-1}$ pour l'espèce catalytique),
- l'arête gauche admet un flux nul,
- l'arête droite est paramétrée en symétrie de flux,
- enfin, l'arête inférieure, qui correspond à l'interface solide-liquide, se voit attribuer un flux paramétré pour chacune des espèces, qui simule la réaction chimique :
  - ✓ un flux sortant pour l'acide nitrique, qui est consommé, et qui est paramétré par l'équation :

$$j_{HNO_3} = -3\left(k_{nc}\, C_{HNO_3}^{n_1} + \varphi\, k_{nc}\, C_{HNO_3}^{n_2}\, C_{Cat}^{p}\right) \qquad 3.23$$

  - ✓ un flux entrant pour l'espèce catalytique, qui est produite, paramétré selon l'équation :

$$j_{Cat} = k_{nc}\, C_{HNO_3}^{n_1} + \varphi\, k_{nc}\, C_{HNO_3}^{n_2}\, C_{Cat}^{p} \qquad 3.24$$

  Ces flux reviennent à considérer les valeurs {3 ; 1} pour le couple $\{v_{HNO3}\,;\, v_{Cat}\}$. Les valeurs retenues pour $\{n_1\,;\, n_2\,;\, p\}$ sont {3 ; 2 ; 1}.

Enfin, les concentrations initiales possèdent les mêmes valeurs que celles fixées pour l'arête supérieure de la géométrie.

Calcul du paramètre φ

En considérant qu'environ trois moles d'acide nitrique sont consommées pour dissoudre une mole de dioxyde d'uranium, il vient, dans le cas de l'expérience présentée au paragraphe 2.6.1, page 105 que la concentration massique maximale de dioxyde d'uranium dissout qu'il est possible d'atteindre est :

$$C_{UO_2(NO_3)_2,max} = \frac{4{,}73}{3}\, M_{UO_2(NO_3)_2} \approx 425\ g.l^{-1} \qquad 3.25$$

D'après les données de la courbe présentée figure 2.16, page 106, il apparaît que la vitesse est multipliée par environ 25 pour une concentration en dioxyde d'uranium dissout de 10 $g.l^{-1}$. D'après l'équation 3.16, il vient :

$$25 = \left(1 - \frac{10}{425}\right)^3 + \omega \left(1 - \frac{10}{425}\right)^2 \frac{10}{425} \qquad 3.26$$

Soit :

$$\omega = \frac{25 - \left(1 - \frac{10}{425}\right)^3}{\frac{10}{425}\left(1 - \frac{10}{425}\right)^2} \approx 1073 \qquad 3.27$$

D'après l'équation 3.15 :

$$\omega = \frac{k_c}{k_{nc}} \left(\frac{\gamma}{\alpha}\right)^p C_{HNO_3,0}^{n_2+p-n_1} \qquad 3.15$$

Soit, avec les valeurs retenues pour n_1, n_2, et p :

$$k_c \approx \omega \left(\frac{\nu_{HNO_3}}{\nu_{Cat}}\right) k_{nc} = 3\,\omega\, k_{nc} = \varphi\, k_{nc} \qquad 3.28$$

L'équation 3.28 permet d'estimer que $\varphi \approx 3000$.

3.2.2. Résultats des simulations numériques pour la faille initiale

Afin de se placer dans des conditions enveloppes, les simulations numériques ont été réalisées pour deux valeurs de φ : 1000 et 10000.

Résultats de la simulation pour $\varphi = 10000$

La figure 3.6 présente la vitesse normée par la vitesse maximale le long de l'interface solide-liquide (la coordonnée x est celle associée aux points de l'interface). L'équilibre s'établit rapidement : la solution se stabilise pour un temps simulé d'une seconde environ.

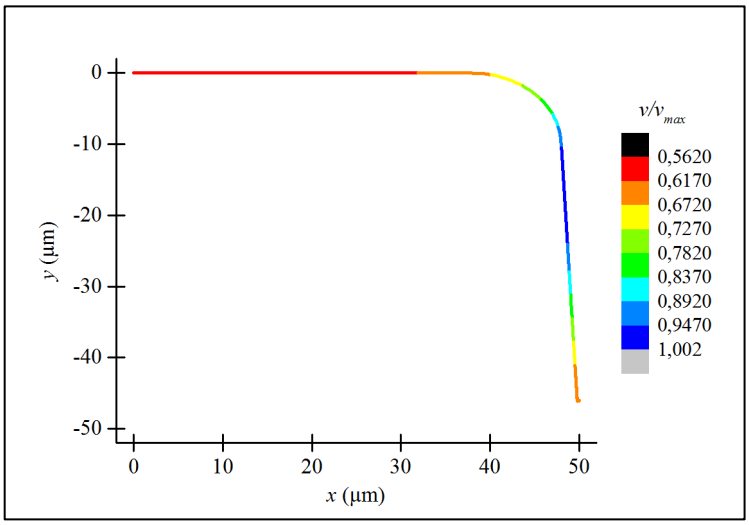


Figure 3.6 – Vitesse normée le long de l'interface solide–liquide initiale (φ = 10000)

Dans ce cas, la réactivité de la faille est très nettement inférieure à celle de la surface extérieure du solide.

La réactivité est toutefois, dans un premier temps, bien supérieure dans la faille par rapport à la surface du solide : la présence d'une concentration initiale relativement élevée de réactif, couplée au confinement de cet élément de volume permet d'alimenter la réactivité croissante due à l'accumulation, entraînant un cycle « vertueux » de croissance de réactivité et de flux de production d'espèce catalytique toujours plus important.

Néanmoins, ce même confinement entraîne également un faible transport de réactifs vers la faille, ce qui finit par devenir un élément pénalisant la réactivité de la faille : celle-ci fini par consommer la quasi-totalité des réactifs qu'elle contient (figure 3.7), et malgré une concentration toujours élevée d'espèce catalytique, voit sa réactivité chuter fortement (figure 3.8).

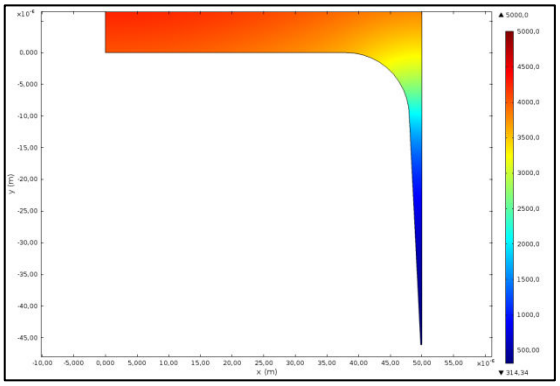


Figure 3.7 – Concentration en réactif dans la géométrie initiale (φ = 10000)

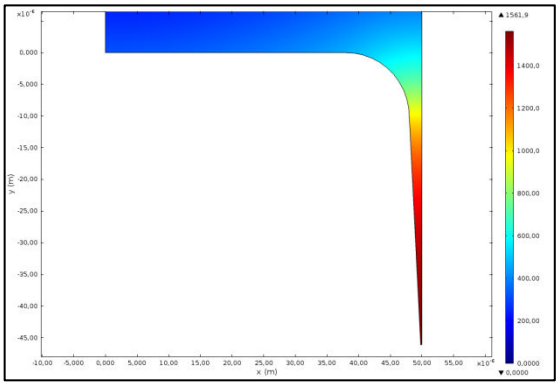


Figure 3.8 – Concentration en espèce catalytique dans la géométrie initiale (φ = 10000)

La réactivité maximale se situe alors au niveau des bords extérieurs de la faille, ceux-ci profitant d'un apport important d'espèce catalytique depuis le réservoir constitué par le fond de la faille, et dans le même temps d'un flux de réactif équivalent à celui reçu par la surface extérieure du solide (et qui constitue un maximum).

La réactivité sur la surface extérieure est également relativement élevée : le flux de réactifs y est maximal, et une accumulation, même limitée, d'espèce catalytique, permet d'améliorer sensiblement la réactivité.

L'ensemble de ces observations conduit à la conclusion que la faille ne peut se développer dans ce cas : l'interface extérieure va se consommer plus vite

Résultats de la simulation pour $\varphi = 1000$

Les résultats de la simulation pour φ = 1000 sont présentés à la figure 3.9. L'équilibre est dans ce cas un peu plus long à s'établir (100 s environ).

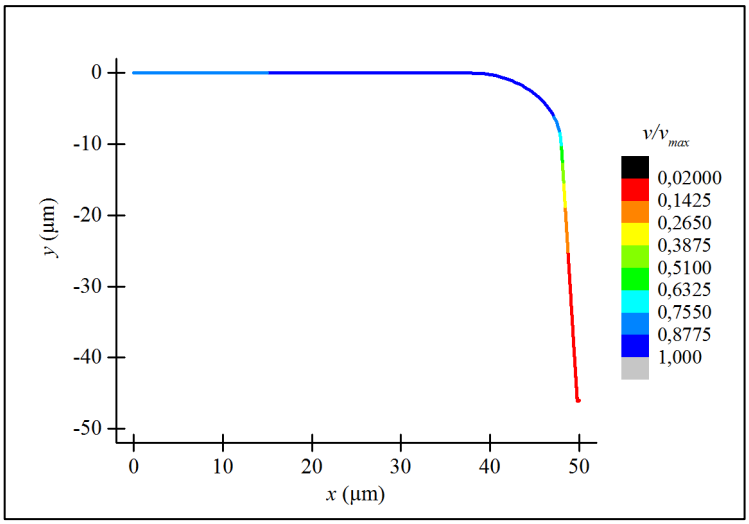


Figure 3.9 – Vitesse normée le long de l'interface solide–liquide initiale (φ = 1000)

La situation à l'équilibre est similaire en ce qui concerne les gradients de concentration du réactif (figure 3.10) et de l'espèce catalytique (figure 3.11). Il sera noté que les échelles de couleurs sont conservées par rapport aux figures présentant les gradients de concentration dans le cas où φ = 10000. Il apparaît ainsi que la concentration en réactif dans la faille est plus élevée que dans le cas précédent, et que l'on y retrouve toujours les concentrations les plus fortes en espèces catalytiques.

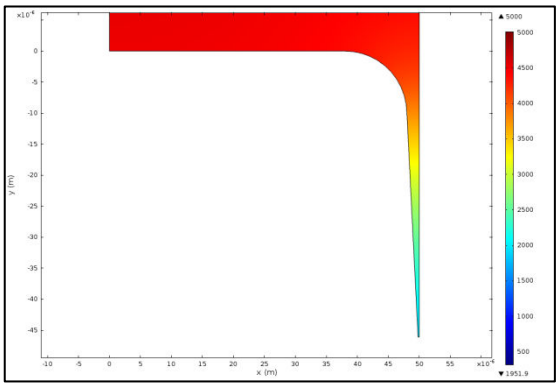


Figure 3.10 – Concentration en réactif dans la géométrie initiale (φ = 1000)

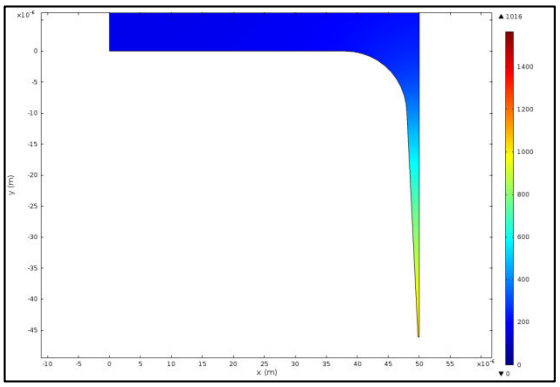


Figure 3.11 – Concentration en espèce catalytique dans la géométrie initiale (φ = 1000)

Cette différence modifie la réactivité le long de l'interface solide-liquide : le maximum de réactivité est déplacé au cœur de la faille, et dans ce cas, la réactivité dans la faille est plus élevée que celle de la surface.

Les résultats de cette simulation ne permettent cependant pas de conclure que dans ce cas la faille puisse se développer, et il est nécessaire de modifier la géométrie afin de pouvoir conclure sur ce point.

3.2.3. Résultat des simulations numériques pour la faille creusée (φ = 1000)

Pour cette simulation, la géométrie a été modifiée de manière à rendre compte de son évolution, notamment dans la faille où la réactivité plus élevée qu'en surface entraîne un développement des parois du fait de l'attaque plus importante du matériau. Ces parois ont ainsi été élargies à mi-hauteur, de manière à représenter le creusement engendré par la réaction (figure 3.12).

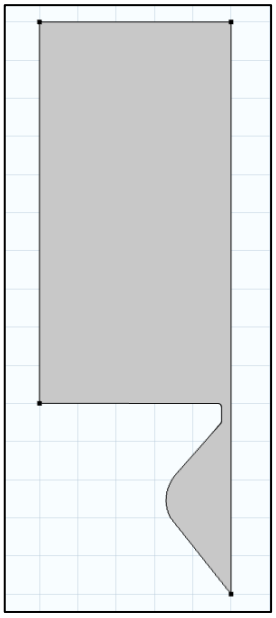


Figure 3.12 – Géométrie modifiée représentant le creusement de la faille à mi-hauteur

La physique du système reste la même, et les concentrations sont réinitialisées à leurs valeurs initiales.

La figure 3.13 présente les résultats de la simulation. Le temps de mise à l'équilibre est sensiblement le même que dans le cas de la faille initiale.

En revanche, il apparaît que le maximum de réactivité s'est déplacé : il se situe maintenant à nouveau à l'ouverture de la faille, au niveau de la surface extérieure. Qui plus est, l'écart de réactivité entre la surface extérieure et le cœur de la faille, bien que restant en faveur du développement de la faille, s'est réduit.

Ces résultats s'expliquent par le fait que la faille s'étant creusée à mi-hauteur, la surface disponible pour la réaction a augmenté, augmentant le flux de consommation des réactifs dans la faille, mais également le flux de production de l'espèce catalytique. En revanche, l'ouverture n'ayant pas été modifiée, le flux de réactifs entrant dans la faille n'a que peu évolué.

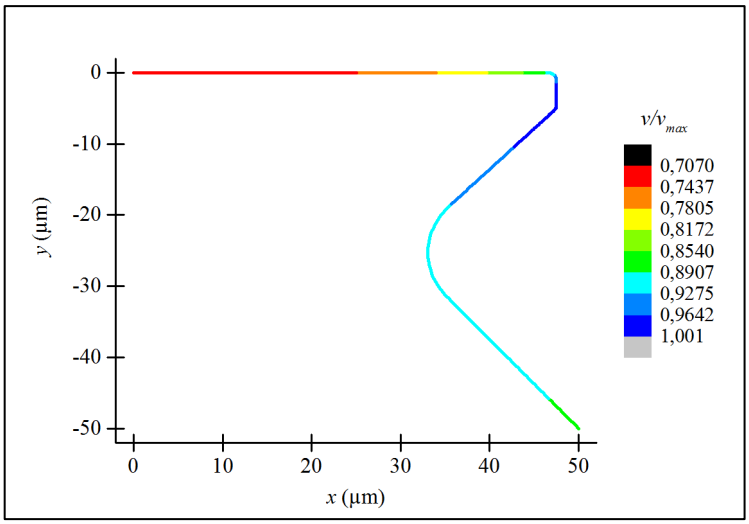


Figure 3.13 – Vitesse normée le long de l'interface solide–liquide creusée (φ = 1000)

Les gradients de concentration en réactifs (figure 3.14) et en espèce catalytique (figure 3.15) apparaissent proches de ceux qui peuvent être observés dans la faille initiale. Les concentrations pourraient même être légèrement plus élevées que celle de la géométrie initiale. Ceci peut apparaître comme une anomalie due à l'initialisation des concentrations aux mêmes valeurs que pour la géométrie initiale.

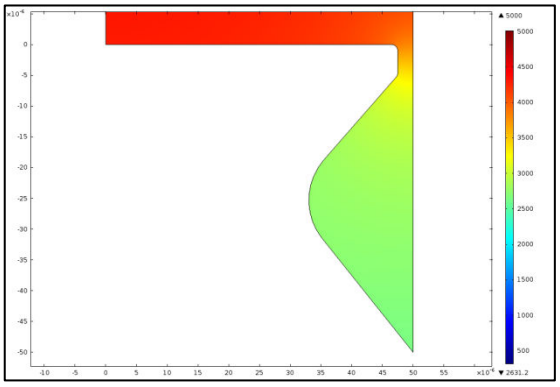


Figure 3.14 – Concentration en réactif dans la géométrie creusée (φ = 1000)

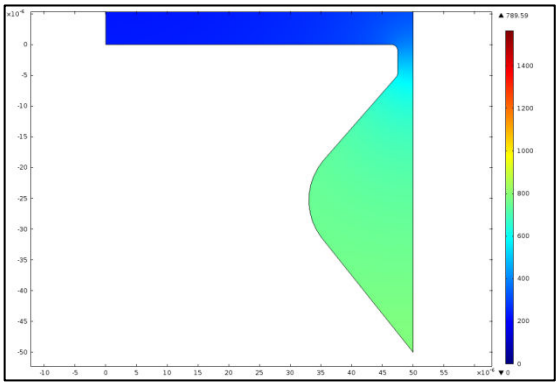


Figure 3.15 – Concentration en espèce catalytique dans la géométrie creusée (φ = 1000)

Malgré cette anomalie, il est possible d'avancer que, même dans ce cas, la faille ne peut se développer. Le déplacement de la réactivité maximale vers l'ouverture de la faille entraîne son érosion. De plus, le fait qu'une partie du front de l'interface de la faille se déplace vers la surface extérieure va nécessairement entraîner la rencontre de ces deux entités, et l'élargissement considérable de la faille, qui ne pourra alors plus accumuler les espèces catalytiques, et finira par disparaître.

3.2.4. Conclusions sur les résultats des simulations numériques

Ces simulations numériques montrent que, dans le cas de réactions fortement autocatalysées, le développement des failles ne peut se faire dans le cas d'un transport de matière purement diffusif.

Le cas de réactions où l'autocatalyse est moins forte est plus difficile à aborder. Il apparaît, au vu des simulations numériques sur la géométrie initiale de la faille, que celle-ci va dans un premier temps se développer.

Toutefois, lorsqu'une simulation similaire est menée sur une géométrie modèle représentant la faille creusée, les résultats indiquent que celle-ci finira malgré tout par disparaître, du fait d'une ouverture rapide de la faille sur la surface extérieure. La faille perdant sa capacité de confinement, elle n'est plus en capacité de se développer plus rapidement que la surface extérieure ne se dissout.

3.3. Conclusions sur l'étude de la réaction dans les failles

Cette étude permet de décrire l'impact de l'autocatalyse sur la réactivité d'un système, notamment dans le cas où ce système offre un confinement de l'espèce catalytique.

Dans un premier temps, des calculs réalisés sur un élément de volume parfaitement confiné ont permis de décrire l'évolution de la réactivité avec la consommation des réactifs. Ils mettent en évidence l'existence d'un optimum de réactivité, qui correspond à une fraction de réactif consommé dépendant essentiellement des ordres partiels de la loi de vitesse de la réaction catalysée.

Ces calculs amènent à comparer la réactivité à la surface extérieure du solide à celle du cœur de la faille : il est possible que la réactivité y soit inférieure à celle de la surface externe, et les sites préférentiels d'attaque, dont le développement a été rapporté dans la littérature (paragraphe 1.3.6, page 49) et confirmé par des observations au microscope (paragraphe 2.2, page 90), ne pourraient pas se développer dans ce cas.

Cette étude a été réalisée par simulation numérique, afin de prendre en compte le transport de matière, qui, en transportant le réactif dans la faille, pourrait être à même d'y entretenir une réactivité supérieure.

Les simulations de réactions fortement autocatalysées permettent cependant de conclure que dans ce cas, il est impossible d'observer un développement des failles. Pour des réactions plus faiblement autocatalysées, la conclusion est moins certaine, mais il semblerait que dans ce cas également, les failles ne puissent se développer. Une simulation où l'interface solide-liquide évolue au cours du temps, et qui représenterait ainsi le creusement de la faille de manière plus réaliste que la démarche retenue dans ce chapitre permettrait peut-être de conclure avec plus de certitude sur ce point.

Cette conclusion sur l'impossibilité pour les failles de se développer dans le cas de la dissolution du dioxyde d'uranium par l'acide nitrique est essentiellement due au fait que la diffusion ne constitue pas un phénomène de transport de matière suffisamment efficace pour alimenter les failles en réactif, et permettre leur développement.

Il est un phénomène, dont le rôle a été envisagé par Delwaulle [DEL–11–01], et qui pourrait améliorer de manière conséquente le transport de matière dans les pores du solide : le bullage qui se forme à la surface du solide lors de sa réaction avec l'acide nitrique, et qui est dû à la production d'oxydes d'azote par la réaction. Ce point fait l'objet du chapitre 4 qui suit.

Références bibliographiques du chapitre 3

[DEL–11–01] C. DELWAULLE, *Étude de la dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique : une nouvelle approche visant à la compréhension des mécanismes interfaciaux*, Thèse de l'Institut national polytechnique de Lorraine, 10 novembre 2011.

Liste des figures du chapitre 3

Figure 3.1 – Vitesse de réaction normée 132
Figure 3.2 – Vitesse de réaction normée en présence d'une réaction autocatalysée 134
Figure 3.3 – Configuration possible de la réactivité à la surface et dans les pores du solide ... 136
Figure 3.4 – Couche liquide et cotes de l'étude 137
Figure 3.5 – Géométrie initiale de l'étude 137
Figure 3.6 – Vitesse normée le long de l'interface solide–liquide initiale (φ = 10000)..... 139
Figure 3.7 – Concentration en réactif dans la géométrie initiale (φ = 10000) 140
Figure 3.8 – Concentration en espèce catalytique dans la géométrie initiale (φ = 10000) 140
Figure 3.9 – Vitesse normée le long de l'interface solide–liquide initiale (φ = 1000)..... 141
Figure 3.10 – Concentration en réactif dans la géométrie initiale (φ = 1000) 141
Figure 3.11 – Concentration en espèce catalytique dans la géométrie initiale (φ = 1000) 141
Figure 3.12 – Géométrie modifiée représentant le creusement de la faille à mi-hauteur..... 142
Figure 3.13 – Vitesse normée le long de l'interface solide–liquide creusée (φ = 1000)..... 143
Figure 3.14 – Concentration en réactif dans la géométrie creusée (φ = 1000) 143
Figure 3.15 – Concentration en espèce catalytique dans la géométrie creusée (φ = 1000)..... 143

Chapitre 4

–

Le rôle des bulles

Chapitre 4

Le rôle des bulles

Les simulations numériques réalisées dans le chapitre précédent mettent en évidence que, dans le cas où seule la diffusion est prise en compte pour le transport de matière, les failles et les sites préférentiels d'attaque ne peuvent pas se développer. Comme il a été vu au chapitre 1, la dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique s'accompagne de la génération d'oxydes d'azote donnant lieu à un bullage à la surface des solides.

Il sera montré dans ce chapitre que, dans le cas d'une inhibition de ce bullage, les failles ne se développent pas, ce qui démontre le rôle clef joué par le bullage dans le développement des failles. La vitesse globale de la réaction se trouve également impactée par l'inhibition du bullage : ce dernier point indique une relation, qui sera développée dans ce chapitre, entre développement des failles, bullage et vitesse globale.

Ce chapitre donne tout d'abord quelques éléments théoriques sur la formation des bulles, leur croissance, et leur détachement, ainsi qu'une synthèse des travaux réalisés au sujet de l'impact du détachement d'une bulle sur l'hydrodynamisme local.

La seconde partie de ce chapitre présente les expériences qui ont conduit à mettre en évidence la relation entre failles, bulles et vitesse globale dans le cas d'une réaction autocatalytique.

Plan du chapitre 4

Plan du chapitre 4 ..... **155**

Notations utilisées dans le chapitre 4 ..... **157**

4.1. Étude bibliographique **159**

4.1.1. Solubilité d'une espèce gazeuse en contact avec une phase liquide 159
4.1.2. Nucléation d'une bulle – Rayon de courbure critique 160
4.1.3. Croissance et détachement d'une bulle 163
4.1.4. Impact hydrodynamique du déplacement d'une bulle 163

4.2. Conclusions de l'étude bibliographique et plan d'expériences **167**

4.3. Dissolution en présence de particules hydrophobes dans la solution d'attaque **169**

4.3.1. Effets et mécanismes rapportés dans la littérature 169
4.3.2. États de surface en présence des produits hydrophobes 171
4.3.3. Vitesses de dissolution en présence des produits hydrophobes 173
4.3.4. Effet des produits hydrophobes lors d'une dissolution sans bullage 177
4.3.5. Arrêt de la réaction en cours de dissolution 177
4.3.6. Conclusions sur l'ajout de produits hydrophobes 178

4.4. Ajout d'un train de bulles lors de la dissolution continue d'un tube de cuivre **179**

4.4.1. Cas de la cinétique d'adsorption de protéines 179
4.4.2. Dissolution continue par le mélange $FeCl_3$-HCl 180
4.4.3. Dissolution par HNO_3 182
4.4.4. Conclusions sur les effets d'un train de bulles 184

4.5. Ajout artificiel de bulles **184**

4.6. Conclusions de l'étude sur le rôle des bulles **185**

Références bibliographiques du chapitre 4 ..... **187**

Liste des figures du chapitre 4 ..... **193**

Liste des tableaux du chapitre 4 ..... **195**

Notations utilisées dans le chapitre 4

Variable	Description	Unités S.I.	Valeur
C_i	Concentration de l'espèce i	$mol.m^{-3}$	-
$C_{i,eq}$	Concentration à l'équilibre de l'espèce i	$mol.m^{-3}$	-
H_i	Constante de Henry de l'espèce i	$mol.m^{-3}.Pa^{-1}$	-
P_g	Pression du gaz constituant la bulle	Pa	-
$P_{i,eq}$	Pression partielle de l'espèce i à l'équilibre	Pa	-
P_l	Pression du liquide entourant la bulle	Pa	-
r_c	Rayon de courbure critique	m	-
α	Coefficient de saturation	-	-
γ	Tension superficielle	$N.m^{-1}$	-
ψ	Flux de chaleur	$J.m^{-2}.s^{-1}$	
σ	Coefficient de sursaturation	-	-

4.1. Étude bibliographique

Cette première partie s'articule autour de deux objectifs :

- proposer des éléments de compréhension sur la formation des bulles, afin d'identifier des paramètres réactionnels sur lesquels agir pour perturber le bullage, et mesurer les conséquences d'une telle perturbation sur le déroulement de la réaction de dissolution,
- dresser un état des connaissances et de la compréhension de l'impact d'un bullage sur le transport de matière ou de chaleur local, afin d'appuyer le rôle du bullage lors de la dissolution.

La première partie de cette étude sera consacrée aux différentes étapes de la vie d'une bulle, de sa naissance à son détachement de la surface qui l'a vu naître. Bien que certains éléments restent difficiles à mesurer, il est possible d'identifier des paramètres sur lesquels agir pour modifier le bullage.

La présence de ce dernier, dans des domaines où les transports de matière ou de chaleur sont des phénomènes importants dans le déroulement des processus considérés (électrochimie, échangeur de chaleur…), a conduit à la réalisation de travaux mettant en évidence son impact sur ces phénomènes de transport.

4.1.1. Solubilité d'une espèce gazeuse en contact avec une phase liquide

L'excès de gaz dissout en solution constitue la force motrice de la formation des bulles. Lorsqu'une phase gazeuse est mise en contact avec une phase liquide dans une enceinte hermétique, une partie des espèces composant le gaz se solubilise dans la phase liquide. La solubilité d'une espèce gazeuse dans un liquide est proportionnelle à sa pression partielle dans le gaz. Cette relation est donnée par la loi de Henry (équation 4.1).

$$C_{i,eq} = H_i \, P_{i,eq} \qquad 4.1$$

La loi de Henry permet de distinguer trois états lorsqu'un gaz et un liquide sont mis en contact :

- la concentration en gaz dissout est inférieure à la concentration d'équilibre : le liquide est alors dans un état de sous-saturation. L'atteinte de l'équilibre se fait par dissolution d'une quantité supplémentaire de gaz, ce qui se traduit par une baisse de la pression partielle du gaz,
- la concentration en gaz dissout est égale à la concentration d'équilibre : le liquide est alors saturé, et le système se trouve dans un état d'équilibre stable,

- la concentration en gaz dissout est supérieure à la concentration d'équilibre : le liquide est alors sursaturé en gaz, et l'atteinte de l'équilibre se fait par relargage de l'excédent de gaz dissout.

Il est possible de rendre compte de l'état dans lequel se trouve le liquide par le calcul du coefficient de saturation α, qui permet de rendre compte de l'état de sous-saturation ($\alpha < 1$), saturation ($\alpha = 1$), ou sursaturation ($\alpha > 1$) du liquide. Dans le cas de la formation des bulles, c'est la sursaturation du liquide qui est importante, car c'est elle qui est à l'origine de l'apparition de ces dernières. Afin de mieux rendre compte de cet état, il est préférable de comparer l'état de saturation du liquide par rapport à l'équilibre, en utilisant le coefficient de sursaturation σ [VAL−05−01] (équation 4.2 et figure 4.1).

$$\sigma = \alpha - 1 = \frac{C_i}{C_{i,eq}} - 1 \qquad 4.2$$

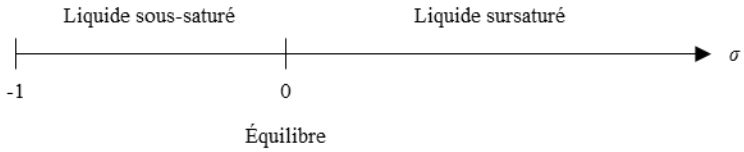


Figure 4.1 – États du liquide en fonction de la valeur de σ

Comme il a été dit plus haut, lorsqu'un liquide est en état de sursaturation vis-à-vis d'une substance gazeuse dissoute, il va relâcher l'excédent de cette substance afin de revenir à une situation d'équilibre, où il vérifiera la loi de Henry. Deux mécanismes existent alors :

- soit le gaz dissout s'échappe par diffusion au travers de l'interface gaz-liquide,
- soit une phase gaz se forme spontanément dans la phase liquide, entraînant un dégazage local de la solution : c'est le phénomène de nucléation des bulles.

À titre d'exemple, Liger-Belair [LIG−06−01] précise que dans le cas du champagne et dans une flûte dite « classique », 20 % du gaz s'échappe sous la forme de bulles, contre 80 % qui s'échappe par diffusion au travers de l'interface gaz-liquide. Il sera noté que le dioxyde de carbone composant les bulles de champagne se différencie des oxydes d'azote composant les bulles de cette étude par sa solubilité nettement plus élevée.

4.1.2. Nucléation d'une bulle – Rayon de courbure critique

Lors de la formation d'un noyau gazeux, celui-ci ne va pas nécessairement croître spontanément. Il faut pour cela que le travail fourni par la force motrice chimique dépasse le travail des forces de Laplace. Cela se traduit par l'existence d'un rayon de courbure critique, correspondant à une position d'équilibre entre ces forces [LUB−95−01] [JON−99−01].

L'expression présentée à l'équation 4.3 met en valeur les paramètres d'importance du système. Elle présente l'expression du rayon de courbure critique dans le cas où le mélange gaz-vapeur de la phase gazeuse est idéal [VAL−05−01].

$$r_c = \frac{2\,\gamma}{P_g - P_l} \qquad 4.3$$

Le rayon de courbure critique correspond à un équilibre instable. La figure 4.2 présente la variation du travail de nucléation pour une faible variation du rayon de courbure autour de la valeur critique.

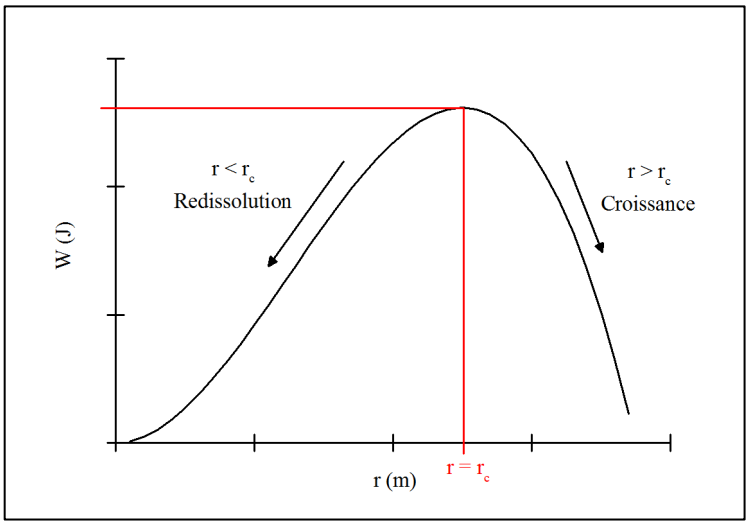


Figure 4.2 – Rayon critique et développement d'un noyau gazeux [VAL−05−01]

La notion de rayon de courbure critique est donc importante : elle conditionne la viabilité du germe gazeux qui nuclée de façon homogène.

La nucléation homogène d'une bulle, c'est-à-dire dans un milieu constitué uniquement du liquide sursaturé, demande des sursaturations très importantes : elle est donc très peu rencontrée en pratique. Plusieurs mécanismes permettent d'abaisser les sursaturations nécessaires à la nucléation. La littérature recense quatre mécanismes de nucléation d'une bulle, illustrés à la figure 4.3 [WIL−86−01] [JON−99−01] :

Nucléation homogène classique ou nucléation de type I (figure 4.3 - A)

Il s'agit du cas le plus simple. Les noyaux de gaz apparaissent spontanément dans la solution du fait de la sursaturation de celle-ci.

Ce type de nucléation est en pratique peu rencontré, car il nécessite des sursaturations de la solution très élevées (σ ~ 1000) : ces niveaux de sursaturation sont rarement atteints du fait de l'existence d'autres mécanismes (présentés ci-après) qui entraînent un bullage, et donc un dégazage de la solution, pour des niveaux de sursaturation nettement moins élevés.

Nucléation hétérogène classique ou nucléation de type II (figure 4.3 - B)

Dans le cas de la nucléation de type II, les noyaux de gaz apparaissent à la surface d'un solide, ou dans des anfractuosités. La présence de l'interface solide-liquide permet d'abaisser le travail de nucléation, même si, en pratique, ce type de nucléation requiert des niveaux de sursaturation comparables à ceux nécessaires pour la nucléation de type I ($\sigma \sim 500$).

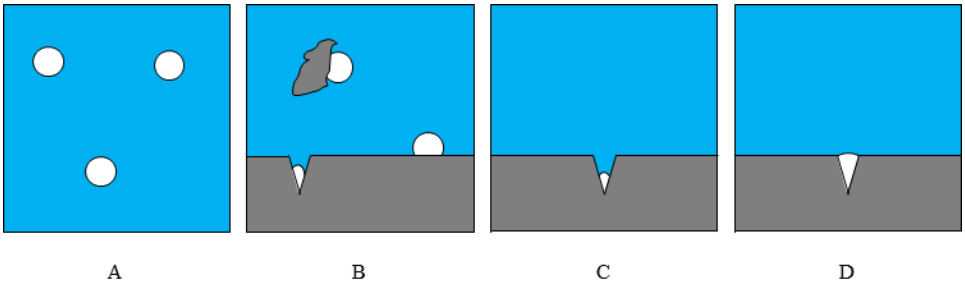


Figure 4.3 – Les différents types de nucléation

Nucléation hétérogène semi-classique ou nucléation de type III (figure 4.3 - C)

Ce type de nucléation se produit lorsque des poches de gaz sont emprisonnées à la surface d'un solide. Cela peut se produire par exemple lors de l'immersion dans un liquide d'un solide poreux. Dans le cas de la nucléation de type III, le rayon de courbure de l'interface gaz-liquide est inférieur à la valeur critique. Le travail à fournir pour nucléer est néanmoins abaissé par rapport à la nucléation de type II, puisqu'il n'est plus nécessaire de faire apparaître le noyau initial, mais simplement de faire croître le rayon de courbure au-delà de la valeur critique pour que s'amorce la croissance des bulles.

Un point important dans ce processus de nucléation sera donc la géométrie de la faille où est emprisonnée la poche de gaz. La présence de points d'accroche, où le repliement de la bulle est libre, introduit la notion de canthotaxie [LAN−02−01] : l'angle d'équilibre entre la bulle et une arête anguleuse n'est pas fixe, mais peut prendre n'importe quelle valeur parmi un ensemble donné. Cet ensemble dépend de la géométrie de l'arête (angle formé), et de l'angle d'équilibre de la bulle dans les mêmes conditions, mais avec le solide plan.

Les sursaturations nécessaires pour l'apparition et la croissance de bulles dans ce type de nucléation sont bien inférieures aux précédentes : des bulles peuvent apparaître pour des sursaturations comprises entre 1 et 10.

À titre d'exemple, les arêtes à la sortie d'une faille constituent des points de repliement, et le rayon critique permettant à la bulle de poursuivre sa croissance pour finalement se détacher est directement liée à la largeur de l'ouverture de la faille, à la tension superficielle à l'interface gaz-liquide, et à la pression de Laplace nécessaire pour dépasser le rayon de courbure imposé par la géométrie de la faille.

Nucléation hétérogène non classique ou nucléation de type IV (figure 4.3 - D)

La nucléation hétérogène non classique de type IV est semblable à la nucléation de type III présentée au paragraphe précédent, à ceci près que dans ce cas, le rayon de courbure de la poche de gaz est supérieur au rayon critique.

Il n'y a donc aucun travail à fournir pour que la bulle croisse, ce qui a lieu spontanément dans ce cas, et se traduit par l'apparition de bulles dès que l'on se trouve en milieu sursaturé.

4.1.3. Croissance et détachement d'une bulle

Une fois que le noyau initial a été formé, il s'ensuit une période pendant laquelle la bulle va croître avant de se détacher de la surface. Cette phase de croissance a été largement étudiée dans la littérature, et semble faire l'objet d'un consensus quant à son mécanisme.

Cette croissance se fait par diffusion de l'espèce gazeuse en excès dans la phase liquide vers le noyau de gaz formé. Plusieurs régimes de croissance peuvent alors s'établir : ce point ne sera pas traité en détail.

La vitesse de croissance de la bulle dépend donc directement de la concentration en gaz dissout dans la solution, et du coefficient de diffusion de cette espèce dans le liquide considéré [SCR−59−01] [RUC−70−01] [BIS−94−01] [LUB−95−01] [JON−98−01] [JON−99−02] [PRI−10−01].

Enfin, le détachement de la bulle, dans le cas d'une nucléation hétérogène, s'effectue lorsque les forces qui assurent son adhérence à la surface deviennent inférieures à celles tendant à l'en détacher : poussée d'Archimède et éventuellement frottement avec un liquide en mouvement.

4.1.4. Impact hydrodynamique du déplacement d'une bulle

Au terme de la phase de croissance, la bulle se détache de la surface du solide, et du fait de sa densité moindre que celle du liquide, entame une phase de remontée vers la surface du liquide.

Ce mouvement de la bulle entraîne des perturbations hydrodynamiques à l'échelle du volume de la solution, comme celles mises en évidence par Liger Belair et coll. [LIG−07−01] dans le cas de mouvement de bulles dans une flûte de champagne. Des perturbations locales sont également induites, et leur impact a été étudié dans le cas du transfert de matière, mais également du transfert de chaleur, par Hartmann et Lucic [HAR−01−01] et Zun et coll. [ZUN−12−01] (figure 4.4). Des simulations numériques du phénomène ont également été réalisées par Climent et Magnaudet [CLI−99−01].

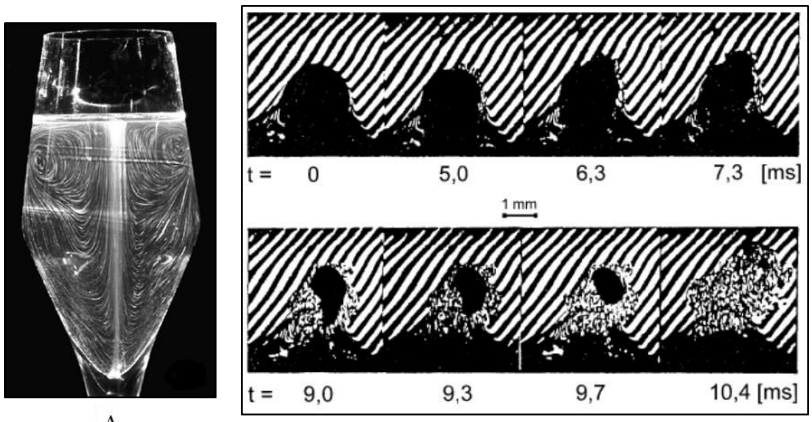


Figure 4.4 – Perturbations hydrodynamiques engendrées par le déplacement de bulles : dans une flûte de champagne [LIG−07−01] (A) et sur un gradient de température [HAR−01−01] (B)

Transfert thermique entre un solide et un liquide caloporteur – Ébullition nucléée

Le transfert de chaleur entre un solide chaud et un liquide caloporteur est un phénomène largement étudié du fait de son importance dans l'industrie. À titre d'exemple, il est possible de citer le fonctionnement d'un réacteur nucléaire à eau pressurisée (REP), utilisant de l'eau comme caloporteur : l'évacuation de la chaleur générée par la fission des atomes au cœur des assemblages de combustibles met en jeu une étape de transfert de chaleur entre la gaine entourant les pastilles de combustibles, et l'eau du circuit primaire. Ligou [LIG−97−01] présente en détail l'évolution du transfert thermique de cet exemple, généralisable aux autres cas de transferts thermiques solide-liquide (figure 4.5 et figure 4.6) :

- section A → B de la courbe, figure 4.5 :

  la température du solide reste relativement faible : le transfert thermique suit la loi de la convection, c'est-à-dire que le transfert augmente linéairement avec la température de la gaine,

- section B → C de la courbe, figure 4.5 :

  au-delà d'une certaine température, des bulles apparaissent à l'interface (ébullition du liquide), et se détachent. Le transfert de chaleur augmente alors fortement avec l'intensification du bullage,

- section C → D de la courbe, figure 4.5 :

  passé une température donnée, le film de liquide est progressivement remplacé par un film de vapeur. Le coefficient de transfert de chaleur de la vapeur étant moins bon que celui du liquide, le transfert de chaleur chute. Le transfert de chaleur obtenu au point C correspond à un optimum local, et est appelé flux de chaleur critique,

- section D → E de la courbe, figure 4.5 :

  une fois que le film de liquide a été intégralement remplacé par un film de vapeur, le transfert thermique reprend une augmentation linéaire avec la température.

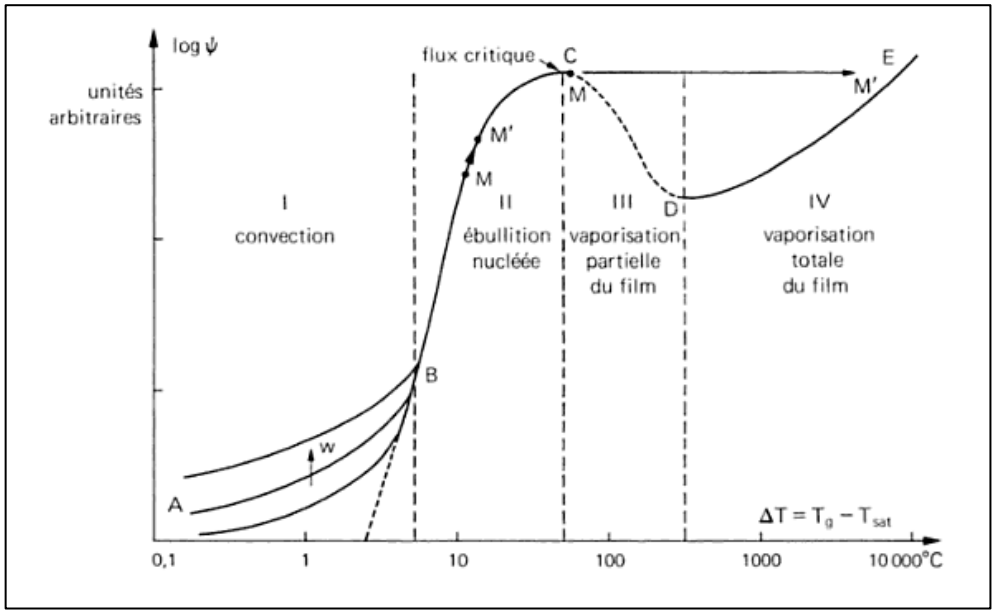


Figure 4.5 – Flux de chaleur Ψ en fonction de la température du solide [LIG−97−01]

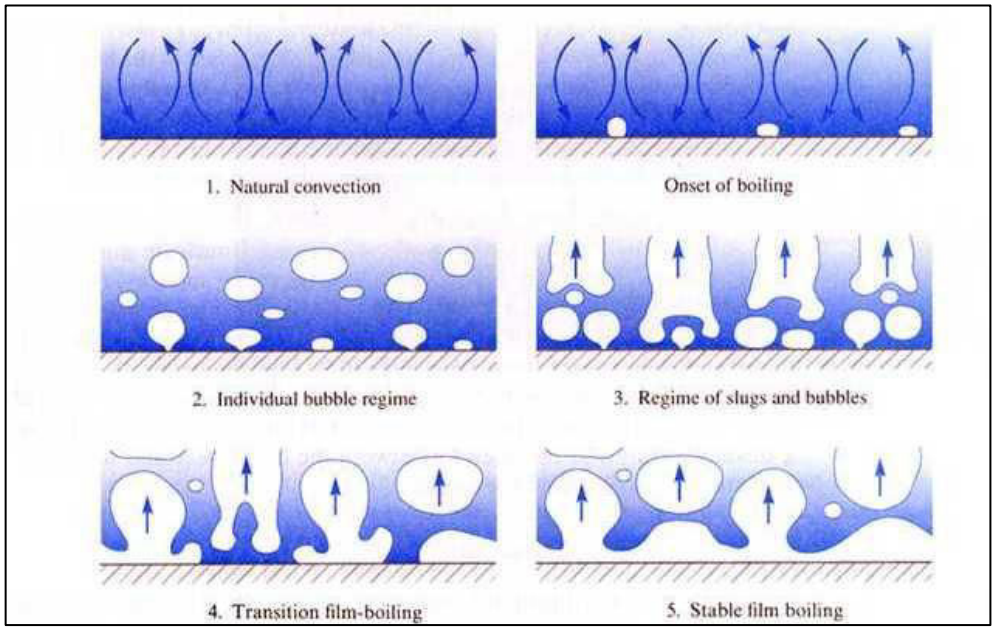


Figure 4.6 – Évolution de l'interface avec l'augmentation de la température [KRE−93−01]

Le transfert de chaleur à une interface solide-liquide est donc fortement impacté par la formation de bulles à cette dernière. Il existe un parallèle entre transfert thermique et transport de matière, ces deux phénomènes suivant des lois similaires. Le phénomène de l'ébullition nucléée, et son impact sur le transfert de chaleur, laissent donc penser que les bulles se formant

au cours de la dissolution pourraient avoir un effet d'amélioration similaire sur le transport de matière.

Le parallèle entre ébullition nucléée dans le cadre du transfert thermique, et le bullage se formant au cours de la dissolution de solides possède néanmoins certaines limites :

- la vaporisation du film liquide est impossible dans le cas du bullage au cours de la dissolution. Dans ce cas, le film empêcherait la réaction d'avoir lieu, et la production de gaz s'arrêterait, entraînant la disparition du film,
- la production du gaz dans le cas de la dissolution se fait à l'interface solide-liquide, puis le gaz passe dans le liquide avant d'alimenter la bulle. Dans le cas de l'ébullition nucléée, c'est la vapeur du liquide qui alimente la formation de la bulle, sans passage préalable dans la solution.

Électrochimie

Le domaine de l'électrochimie, bien que les vitesses de réaction y soient plus lentes que dans le cas de la dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique, doit également faire face à des problématiques liées au transport de matière aux interfaces réactionnelles. Ainsi, dans le cas où le transfert de charge est rapide, la cinétique globale est limitée par le transport de matière. Des bulles peuvent également apparaître à la surface des électrodes, en fonction des produits de la réaction et du solvant utilisé.

Les travaux traitant de l'impact d'un bullage aux électrodes sur le transport de matière sont relativement nombreux.

Une série d'articles a été publiée par Fouad et coll. à ce sujet [FOU−71−01] [FOU−72−01] [FOU−73−01] [FOU−73−02] [FOU−74−01] [FOU−75−01]. Les auteurs rapportent notamment une amélioration du transport de matière de 2,8 à 28,4 % lors d'un dégagement d'hydrogène à la cathode.

Des observations similaires ont également été réalisées par Shah et Jorne [SHA−89−01] [SHA−89−02], et par Boissonneau et Byrne [BOI−00−01].

Catalyse hétérogène

Van Den Heuvel et coll. [VAN−96−01] [VAN−98−01] et Bakker et coll. [BAK−07−01] rapportent l'amélioration des performances cinétiques de catalyseurs poreux au sein desquels du gaz a été emprisonné, et lors de l'application de variations périodiques de pression. Les auteurs attribuent cette amélioration au fait que le volume de gaz emprisonné varie sous l'effet de la pression, et joue ainsi un rôle de pompe, alternant expulsion et aspiration du liquide. Ce mouvement convectif, induit par le gaz au cœur du solide, permet de supprimer la limitation par le transport de matière interne observée en l'absence de ces sauts de pression.

Récemment, plusieurs auteurs se sont également intéressés à l'effet de bulles se formant au sein de catalyseurs solides. Ces bulles sont alors générées par la réaction chimique ayant lieu à l'interface solide-liquide et lorsqu'un des produits de la réaction est gazeux.

Blümich et coll. [BLÜ−07−01], Gladden et coll. [GLA−10−01], et Buljubasich et coll. [BUL−11−01] ont mis en évidence par IRM que les bulles influencent fortement l'hydrodynamique locale, notamment dans les pores des catalyseurs solides. Cela se traduit par un effet de pompage, similaire à celui observé dans le cas de l'application de sauts de pression, au cours duquel le liquide est alternativement aspiré puis expulsé des pores du catalyseur.

Dissolution

Des travaux concernant le rôle des bulles dans le transport de matière existent également en ce qui concerne la dissolution, mais restent très descriptifs.

La première mention trouvée dans la littérature à ce sujet est faite par Roald et Beck [ROA−51−01] : les auteurs ont étudié les vitesses de dissolution du magnésium dans l'acide chlorhydrique, et avancent que la formation de bulles d'hydrogène à la surface du solide au cours de la réaction pourrait expliquer le plus faible impact de l'agitation aux concentrations les plus élevées, ainsi que les ruptures de pentes observées.

Aksel'rud et coll. [AKS−74−01] [AKS−74−02] [AKS−75−01] [AKS−86−01] [AKS−87−01], Gumnitskii et coll. [GUM−82−01] [GUM−85−01] [GUM−87−01] et Mallik et Gumnitskii [MAL−86−01] attribuent également un effet d'augmentation du transport de matière et de chaleur (dans le cas de réactions exothermiques) dans la couche de diffusion aux bulles de dioxyde de carbone se formant lors de la dissolution de carbonate de calcium par l'acide nitrique. Les auteurs précisent un point intéressant : selon eux, l'augmentation de la concentration en acide nitrique de la solution d'attaque finit par avoir un effet néfaste sur les cinétiques, en cela que les bulles se forment alors en de telles quantités qu'elles finissent par bloquer l'accès de la surface du solide à la solution.

Enfin, Gumnitskii et Maistruk [GUM−02−01] mettent en application ce rôle des bulles afin d'améliorer les vitesses de dissolution de solides variés : en travaillant sous vide, ils parviennent à créer une ébullition ayant préférentiellement lieu à la surface des solides à dissoudre (du fait de la présence de failles, voir paragraphe 4.1.2, page 160), et parviennent ainsi à améliorer les vitesses de dissolution du chlorure de potassium et de sodium, de l'acide borique et du gypse dans l'eau.

4.2. Conclusions de l'étude bibliographique et plan d'expériences

Cette étude bibliographique permet d'appréhender les différentes étapes de la vie d'une bulle : nucléation, croissance et détachement. Il ressort de cette étude que :

- la sursaturation du liquide est un paramètre clef pour la formation des bulles : il s'agit de la force motrice du phénomène,
- la viabilité des noyaux gazeux formés dépend de nombreux paramètres, dont deux sont identifiés dans cette étude : la pression et la tension de surface,
- le bullage, dans le cas de la dissolution, a lieu selon toute vraisemblance dans les failles du solide : les sursaturations atteintes y seront les plus élevées du fait du confinement des produits, et elles permettent la nucléation de bulles selon les types les plus faciles (type III et IV, voire II).

Enfin, il est intéressant de constater que l'amélioration du transport de matière ou de chaleur, ainsi que le renouvellement de la solution au niveau des sites de bullage, ont déjà fait l'objet d'observations dans des domaines variés, y compris dans certains cas de réactions de dissolution s'accompagnant de la formations de bulles de gaz.

Les éléments trouvés dans la littérature concernant l'impact des bulles sur le transport de matière ou de chaleur ont encouragé le développement et la réalisation d'expériences permettant de vérifier, ou pas, que le bullage améliore le transport de matière dans le cas de la réaction du dioxyde d'uranium dans l'acide nitrique, notamment dans les failles.

Ainsi, les expériences suivantes ont été menées afin de confirmer que le bullage améliore le transport de matière, notamment dans les sites préférentiels d'attaque :

- ajout de produits inhibant le bullage : en l'absence de bullage, la dissolution se fait dans des conditions où le transport de matière est purement diffusif, et les sites préférentiels d'attaque ne se développent donc pas, tel que décrit au paragraphe 3.2, page 136,
- perturbation de la couche de diffusion : le passage de bulles, dans une géométrie cylindrique, a été étudié, et il est démontré que l'amélioration du transport externe de matière entraîne une augmentation des cinétiques à l'interface solide-liquide,
- ajout artificiel de bulles : en travaillant dans des solutions sursaturées qui produisent un bullage sur le solide, le transport de matière est amélioré, ce qui entraîne une augmentation des vitesses de dissolution.

Enfin, l'objectif étant de démontrer expérimentalement le rôle des bulles sur le transport de matière et son impact sur le développement des failles, la plupart des expériences ont été réalisées sur des matériaux non radioactifs tels le cuivre ou le zinc.

4.3. Dissolution en présence de particules hydrophobes dans la solution d'attaque

La formation de bulles porte à deux le nombre d'interfaces accessibles à la solution. De ces deux interfaces (solide-liquide et gaz-liquide), l'interface gaz-liquide est de loin celle qui est la plus hydrophobe. Cette propriété peut être utilisée pour cibler préférentiellement cette interface, et y apporter des produits qui vont agir sur la bulle.

Ce paragraphe présente ainsi l'effet de l'adjonction d'anti-mousse ou de particules hydrophobes à la solution d'attaque sur les états de surface des solides après une dissolution partielle, ainsi que sur les vitesses globales.

L'ajout de ces inhibiteurs a déjà été testé dans le cas de l'ébullition nucléée : les résultats de ces travaux sont présentés dans un premier temps. La seconde partie traite du mécanisme d'action des anti-mousses sur les films liquides, conduisant à leur rupture. Enfin, les résultats de l'ajout de ces produits sur la dissolution de solides s'accompagnant d'un bullage, et dans différents milieux, sont présentés.

4.3.1. Effets et mécanismes rapportés dans la littérature

Effet de la présence de particules nanométriques sur le flux de chaleur critique

L'évolution du transfert de chaleur avec la température dans le cas d'un solide cédant sa chaleur à un liquide, présentée au paragraphe 4.1.4, page 163, montre qu'au-delà d'une certaine température, le film de liquide est progressivement remplacé par un film de vapeur. Ceci a pour effet de faire chuter le transfert de chaleur, le coefficient de transfert thermique de la vapeur étant plus faible que celui du liquide. Le problème est alors qu'à flux de chaleur constant, la température augmente fortement avant que le transfert de chaleur vers le fluide ne s'équilibre à nouveau.

Des études sont menées afin d'augmenter le flux de chaleur transmis et de retarder l'apparition du film de vapeur, augmentant ainsi le flux de chaleur critique. Cela permet par exemple, à taille d'échangeur constante, de travailler avec des flux de chaleur plus importants.

Il est intéressant de constater que l'une de ces techniques consiste à augmenter la rugosité de l'interface solide-liquide, afin de multiplier le nombre de sites de nucléation de bulles, qui améliorent le transfert thermique [CHA−97−01], ou encore de contrôler la morphologie des pores afin de modifier notamment la mouillabilité de la surface du solide, et par là même la morphologie des bulles [AHN−12−01] [ZHA−13−01].

D'autres travaux présentent les résultats de l'utilisation, en tant que fluide caloporteur, de suspensions de nanoparticules. Les matériaux utilisés sont principalement le cuivre [YOU−03−01], et l'alumine [DOM−10−01] [AHN−13−01].

Bien que le mécanisme exact de l'action de ces nanoparticules demeure mal compris, une des pistes avancées serait que ces particules modifient l'hydrodynamique locale lors du détachement des bulles [DOM−10−01]. L'apport de ces nanofluides lors du transfert convectif de chaleur, et l'augmentation du flux de chaleur critique, fait néanmoins l'objet d'un consensus, tandis que l'apport au cours de l'ébullition nucléée reste matière à discussion [WEN−09−01] [WU−13−01].

Cas des agents anti-mousses et démoussants

Le phénomène de moussage est fréquemment rencontré dans les procédés industriels, et est le plus souvent non-souhaité. Afin de pallier ce problème, plusieurs solutions peuvent être mises en œuvre, et notamment l'utilisation d'agents chimiques [BER−03−02].

Ces agents prennent le nom :

- d'anti-mousses lorsqu'ils sont ajoutés préventivement, afin d'éviter toute formation de mousses,
- de démoussants lorsque leur ajout n'intervient qu'une fois la mousse formée.

Bergeron [BER−03−01] détaille le mécanisme d'action de ces agents, constitués d'éléments hydrophobes, qui vont se localiser préférentiellement à l'interface gaz-liquide formée par les films des mousses afin de les détruire (figure 4.7).

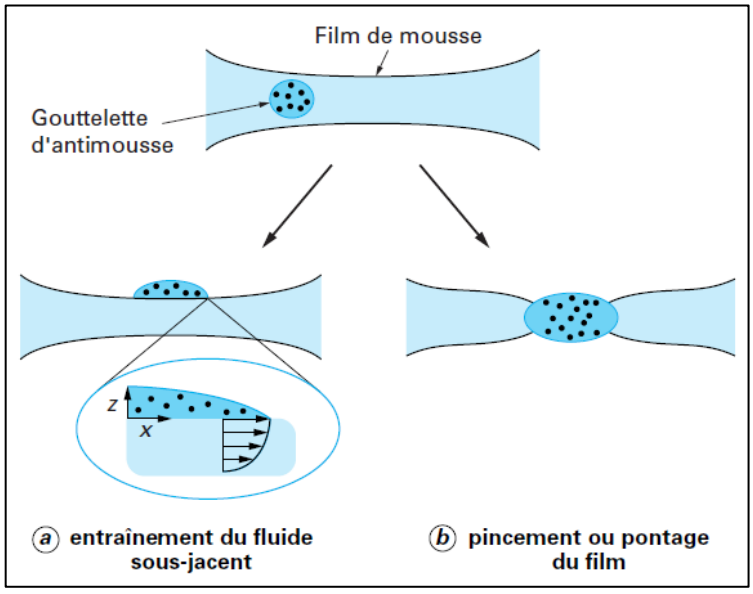


Figure 4.7 – Mécanisme d'action des agents anti-mousses ou démoussants sur les films liquides [BER−03−01]

L'ajout de particules hydrophobes permet d'améliorer les performances de ces produits en perçant l'interface gaz-liquide, ce qui facilite le passage des produits au travers de cette interface (figure 4.8) et permet de mieux conserver l'intégrité de la goutte d'anti-mousse en solution.

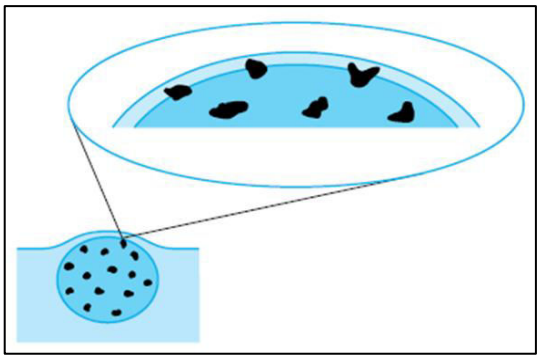


Figure 4.8 – Percement du film liquide par les particules solides [BER−03−02]

Il est également possible que le mode d'action des nanofluides soit similaire : en perçant l'interface gaz-liquide des bulles de vapeurs, celles-ci sont évacuées plus facilement et rapidement de la surface du solide, ce qui retarde l'apparition du film de vapeur.

4.3.2. États de surface en présence des produits hydrophobes

Il est envisageable que l'ajout de particules solides hydrophobes et d'agents anti-mousse aient le même effet de destruction de l'interface liquide-gaz dans le cas des bulles issues de la dissolution.

Déroulement de l'expérience

Afin de reproduire ces expériences dans le cas de la dissolution s'accompagnant de la production de bulles, des solutions de différents acides ont été préparées en y ajoutant des particules hydrophobes.

Les essais ont été réalisés avec deux types de produits :

- Silfoam SRE : anti-mousse, se présentant sous la forme d'une émulsion à base de polydiméthylsiloxane contenant des particules solides hydrophobes micrométriques, commercialisé par la société Wacker Chemie AG. Il se présente sous la forme d'une suspension de nanoparticules de silicone à 33 %. La stabilité de ce produit en milieu acide a notamment orienté son choix,
- silice silanisée : particules de silice micrométriques dont la surface est fonctionnalisée à l'aide de groupements alkoxysilanes. Cette modification de la surface des solides a pour effet d'augmenter leur hydrophobicité.

Les solutions de dissolution ont été préparées de manière à obtenir une teneur de 0,1 %, soit une concentration de 1 $g.l^{-1}$ en produit. Le tableau 4.1 présente les solides et les solutions utilisées pour l'étude de l'impact des produits hydrophobes.

Tableau 4.1 – Solides et solutions de dissolution utilisées en mélange avec les produits hydrophobes

Solide	Forme	Acide	Concentration ($mol.l^{-1}$)	Silfoam	Silice hydrophobe
Cu	Granulés	HNO_3	5	✓	✓
Zn	Pastilles	HNO_3	5	✓	
	Pastilles	HCl	5	✓	

Les dissolutions sont réalisées dans des béchers agités à l'aide d'un agitateur magnétique à température ambiante. La turbulence jouant un rôle dans les réactions de dissolution, les béchers utilisés sont les mêmes pour un solide donné, de même que l'agitation, afin de garantir des conditions hydrodynamiques semblables d'une expérience à l'autre. Avant que les solides ne soient complètement dissouts, ils sont retirés de la solution pour un avancement de réaction à peu près égal, et lavés avec de l'eau distillé, puis de l'éthanol, avant d'être séchés. Une fois les solides secs, leurs surfaces sont observées au moyen d'un microscope confocal.

Résultats

Les images obtenues pour les trois expériences sont présentées dans les figures ci-après, dans le même ordre que dans le tableau 4.1. Ces images :

- confirment que lors de la dissolution, les solides utilisés dans ces expériences ont un comportement similaire à celui du dioxyde d'uranium lors de sa dissolution par l'acide nitrique : l'attaque du matériau est non uniforme, et mène à la formation de trous à la surface des solides,
- l'ajout de particules hydrophobes, qui entraîne l'inhibition du bullage a pour effet de limiter fortement le développement de ces sites.

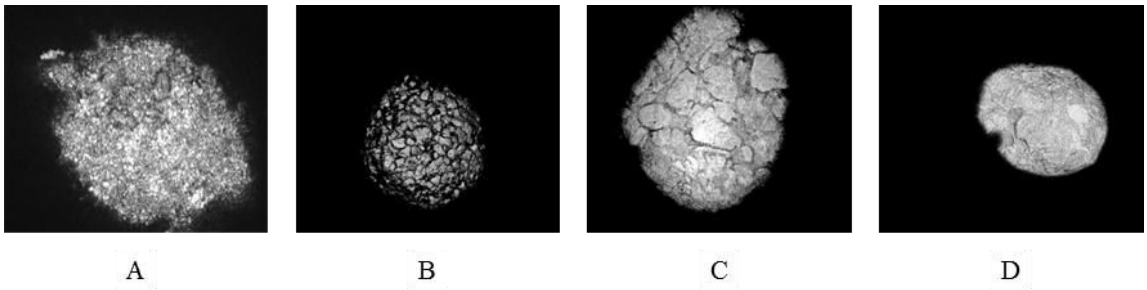


Figure 4.9 – États de surface de billes de cuivre : avant dissolution (A), après dissolution sans produits hydrophobes (B), avec Silfoam SRE (C), et avec silice silanisée (D)

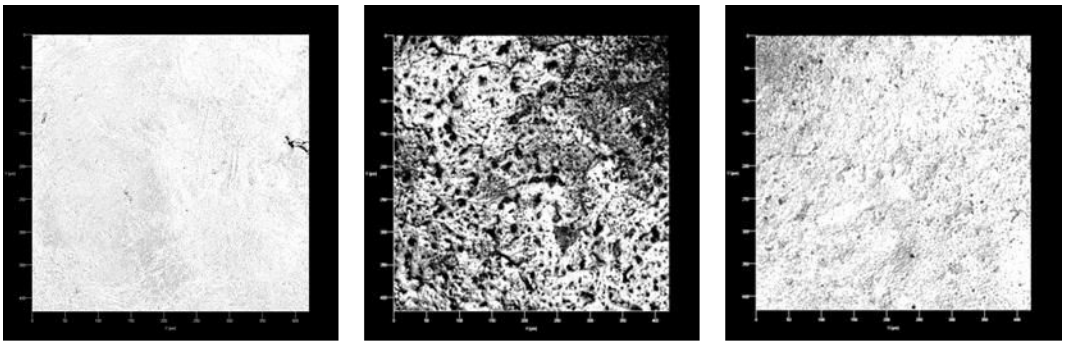


Figure 4.10 – États de surface de pastilles de zinc : avant dissolution (A), après dissolution sans produits hydrophobes (B), et avec Silfoam SRE (C)

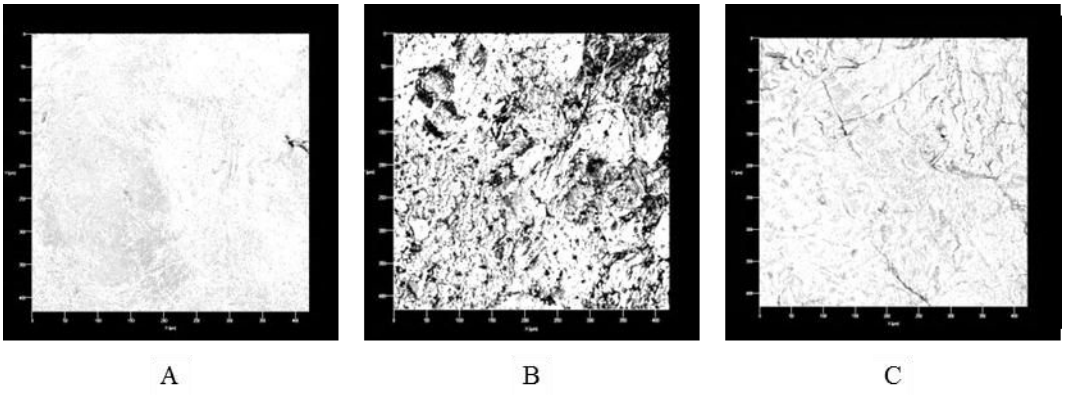


Figure 4.11 – États de surface de pastilles de zinc : avant dissolution (A), après dissolution sans produits hydrophobes (B), et avec Silfoam SRE (C)

Ces observations confortent le fait que le développement des sites préférentiels d'attaque est bien lié au bullage qui a lieu en leur sein. En l'absence d'un tel phénomène, les réactifs s'épuisent au sein de ces sites qui ne peuvent alors pas se développer.

4.3.3. Vitesses de dissolution en présence des produits hydrophobes

L'activité des sites préférentiels d'attaque, qui peut aller jusqu'à entraîner un déchaussement de fragments de matière, entraîne un développement de la surface du solide. Qui plus est, les pores du solide constituent des éléments de volume où les espèces catalytiques s'accumulent à des concentrations plus élevées qu'à la surface extérieure.

Ces sites, à condition que les bulles y renouvellent l'acide de manière correcte, peuvent donc s'avérer être des éléments moteur de la vitesse de dissolution :

- en développant la surface participant à la réaction, et en fractionnant le solide initial en éléments de plus petit volume,
- en possédant en leur sein des vitesses moyennes de réaction beaucoup plus élevées qu'à la surface extérieure du solide.

Il est donc intéressant de mesurer l'impact d'une inhibition du bullage sur les cinétiques globales de la réaction.

Déroulement de l'expérience

L'expérience se déroule de la même manière que présenté au paragraphe 4.3.2, page 171. Les solides et les solutions de dissolution utilisés pour ces expériences sont présentés au tableau 4.2. Les vitesses de dissolution ont été suivies par prélèvements et analyse de ces prélèvements :

- par spectrophotométrie d'absorption UV-Visible pour la réaction Cu-HNO_3,
- par ICP-AES pour les réactions Zn-HNO_3, Al-HCl, et Zn-HCl, après filtration des échantillons où des particules solides avaient été ajoutées.

Dans le cas de la réaction UO_2-HNO_3, seule une pesée à l'issue de la dissolution a été effectuée pour mesurer les pourcentages de solide dissout.

Tableau 4.2 – Solides et solutions de dissolution utilisées en mélange avec les produits hydrophobes

Solide	Forme	Temps de dissolution (min)	Acide	Concentration ($mol.l^{-1}$)	Silfoam	Silice hydrophobe
Cu	Granulés	60	HNO_3	5	✓	✓
Zn	Pastilles	5	HNO_3	5	✓	✓
	Pastilles	7	HCl	5	✓	✓
Al	Granulés	7	HCl	5	✓	
UO_2	Pastilles frittées	14,5	HNO_3	5	✓	✓

Résultats

La figure 4.12 présente les pourcentages de solides dissouts à l'issue des temps de dissolution indiqués dans le tableau 4.2.

Les produits hydrophobes utilisés diminuent dans tous les cas la vitesse de dissolution, mais dans des proportions variables. Le fait que l'action de ces produits sur les bulles reste difficile à appréhender rend toute explication de ces écarts délicate. Néanmoins, l'observation des réactions et des courbes de cinétiques associées permet d'avancer certaines hypothèses.

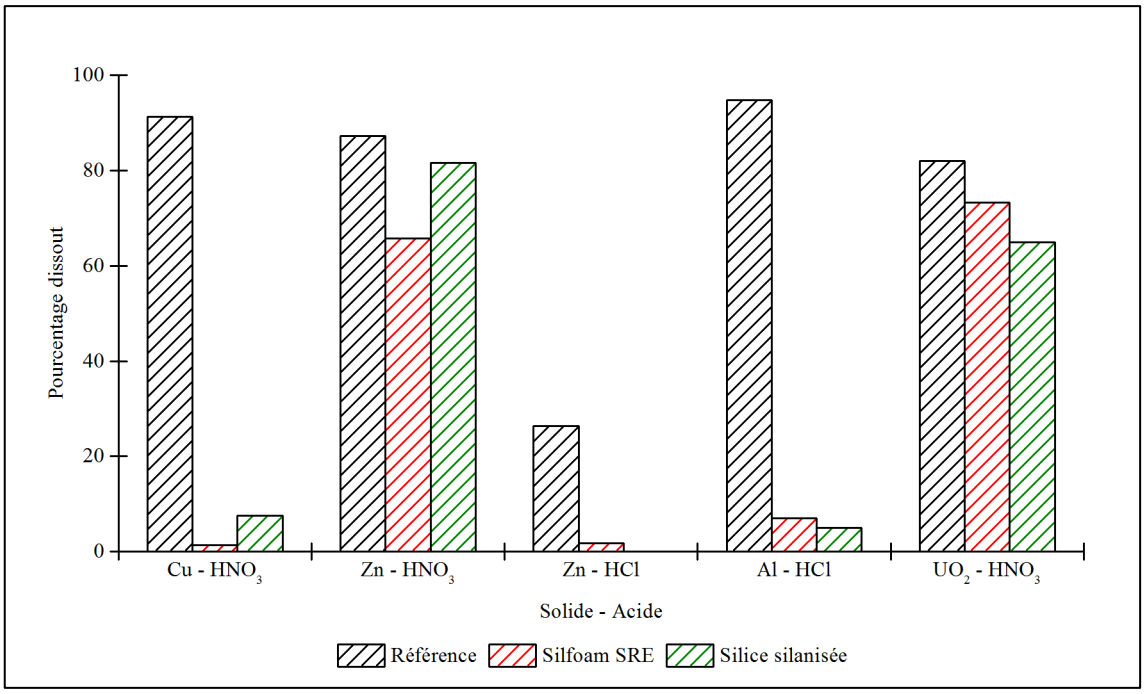


Figure 4.12 – Effet de l'ajout de particules micro et nanométriques à la solution d'attaque sur les vitesses de dissolution

En effet, les réactions où les produits hydrophobes amènent les effets les plus marqués correspondent à celles où les cinétiques sont les plus lentes, et également celles où une période d'induction est observable en début de réaction (figures 4.13 à 4.16). A contrario, dans le cas de la dissolution du zinc par l'acide nitrique, aucune période d'induction n'est observée en début de réaction, et la vitesse de dissolution est plus rapide que dans les autres cas.

Bien que la vitesse de dissolution des pastilles de dioxyde d'uranium dans l'acide nitrique n'ait pas fait l'objet d'un suivi, il est possible de les positionner dans la même catégorie que celles du zinc, au vu de l'intensité du bullage au cours de la réaction, et du volume initial du solide à dissoudre qui est plus important que dans les autres expériences. Il est intéressant de noter sur ce point que le bullage est moins intense dans les cas où les effets des produits hydrophobes sont les plus marqués.

L'objet de cette partie étant de mettre en évidence le rôle du bullage sur le développement des failles et sur les vitesses de dissolution, la recherche d'explications aux différences observées ne sera pas poussée plus avant. Néanmoins, elle permet de dégager trois pistes d'explication :

- l'intensité du bullage se traduit à la fois par une fréquence d'éjection de bulle élevée pour un site actif, et par un nombre de sites actifs élevé. Ces paramètres définissent-ils une teneur en produits hydrophobes minimale pour être efficace ?

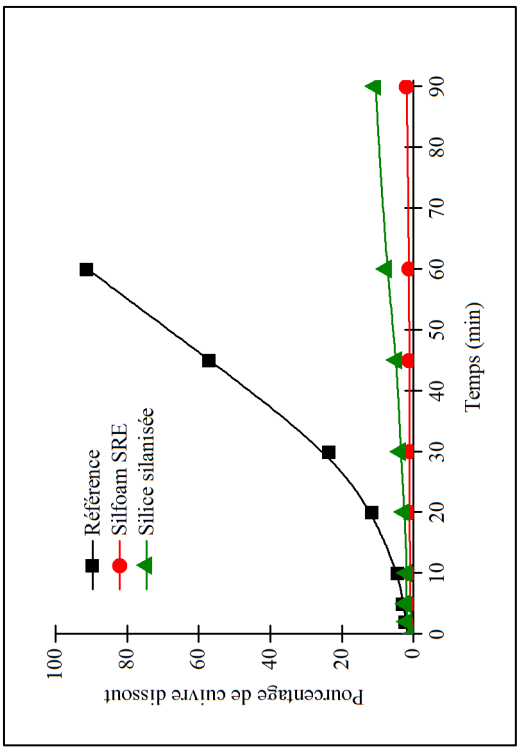


Figure 4.13 – Dissolution de cuivre dans l'acide nitrique en présence de produits hydrophobes

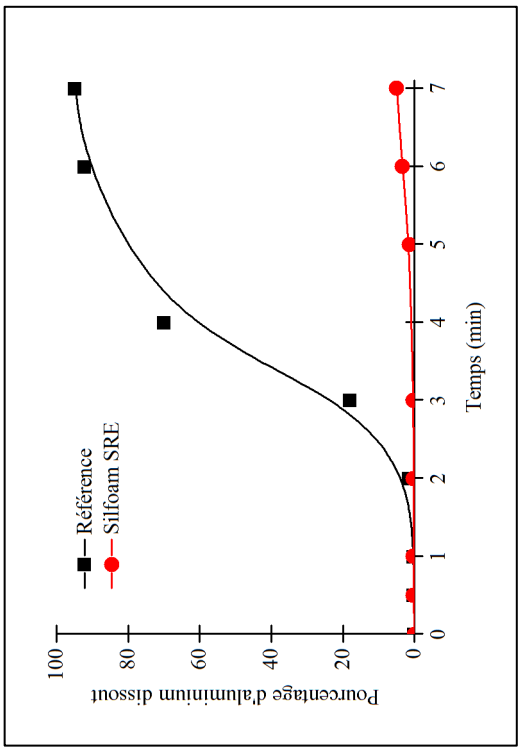


Figure 4.14 – Dissolution d'aluminium dans l'acide chlorhydrique en présence de produits hydrophobes

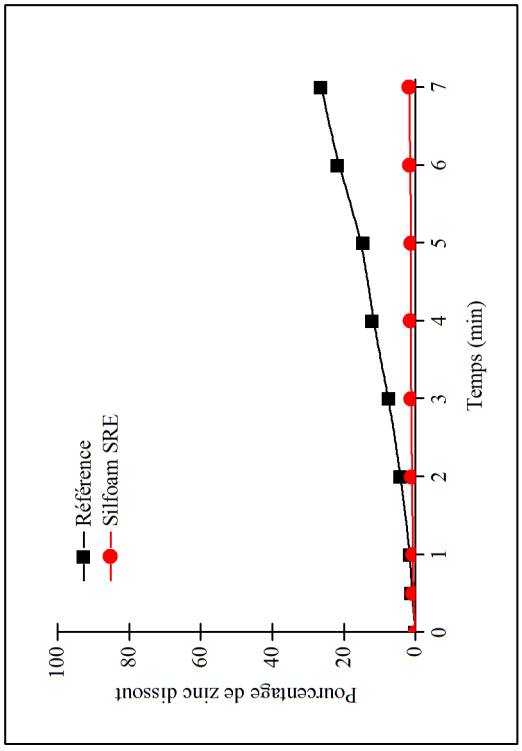


Figure 4.15 – Dissolution de zinc dans l'acide chlorhydrique en présence de produits hydrophobes

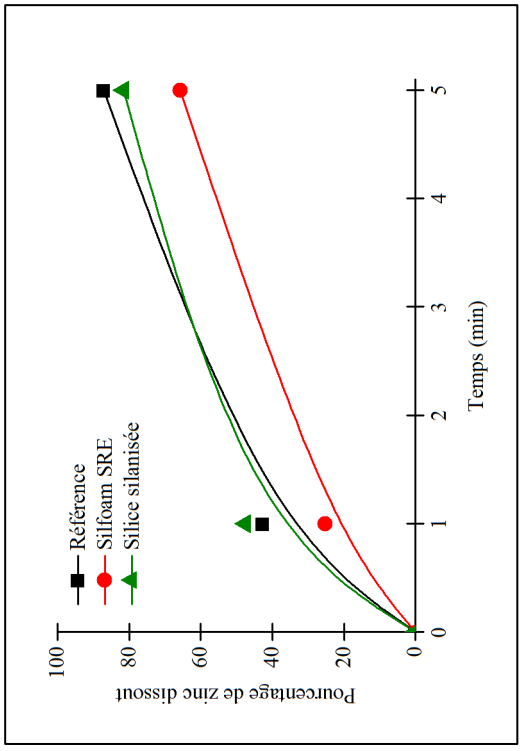


Figure 4.16 – Dissolution de zinc dans l'acide nitrique en présence de produits hydrophobes

- dans les cas de bullage intense, les bulles croissent et se détachent en un laps de temps très court. Ce laps de temps est-il trop court pour que les produits aient le temps d'agir efficacement sur les bulles en formation ?
- les vitesses de dissolution du zinc en milieu nitrique sont les plus rapides. Dans ce cas, est-il possible d'accumuler d'importantes quantités d'espèces catalytiques à la surface externe du solide, réduisant l'écart de réactivité entre la surface externe et les pores, et par-là même l'importance de ces derniers sur la vitesse de dissolution ?

4.3.4. Effet des produits hydrophobes lors d'une dissolution sans bullage

Afin de s'assurer que les effets du Silfoam SRE et de la silice silanisée étaient bien liés à une action sur les bulles, du cuivre a été dissout, par une solution ne générant pas de produits gazeux, et en présence ou absence de silice silanisée.

La solution utilisée est une solution de chlorure de fer (III) $FeCl_3$ dissout dans de l'acide chlorhydrique afin de travailler à un pH de 0,3 environ. La réaction de cette solution avec le cuivre métallique a été décrite par Bryce et Berk [BRY−95−01] et Wang et coll. [WAN−10−01].

La comparaison des vitesses mesurées lors de cette réaction avec ou sans silice silanisée confirme que c'est bien en présence de bulles de gaz qu'une action de ces particules sur les vitesses de dissolution peut être observée (figure 4.17).

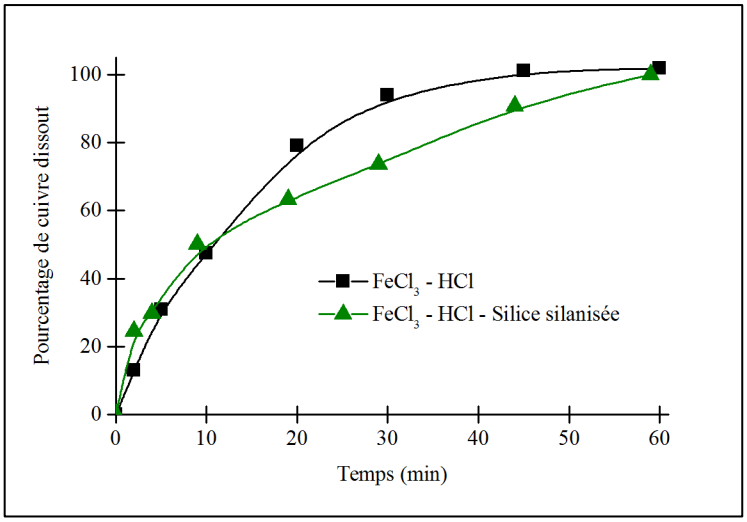


Figure 4.17 – Vitesses de dissolution du cuivre en milieu $FeCl_3$-HCl avec et sans silice silanisée

4.3.5. Arrêt de la réaction en cours de dissolution

Le ralentissement des vitesses de dissolution observé dans le paragraphe précédent pourrait être intéressant en vue d'éventuelles applications industrielles, dans le cas où le même effet de ralentissement est obtenu en ajoutant les particules, non plus avant la dissolution, mais au cours

de celle-ci. Un tel ajout pourrait alors servir de sécurité en cas de réaction de dissolution s'emballant, ou générant un flux de produits potentiellement dangereux trop important (lorsque la réaction de dissolution s'accompagne de la formation d'hydrogène par exemple).

La figure 4.18 présente l'effet d'un ajout de particules hydrophobes, réalisé cinq minutes après le début d'une dissolution de zinc dans de l'acide chlorhydrique à 5 $mol.l^{-1}$. Il apparaît que l'ajout de silice silanisée permet de ralentir faiblement la réaction, tandis que l'ajout de Silfoam SRE parvient quasiment à la stopper.

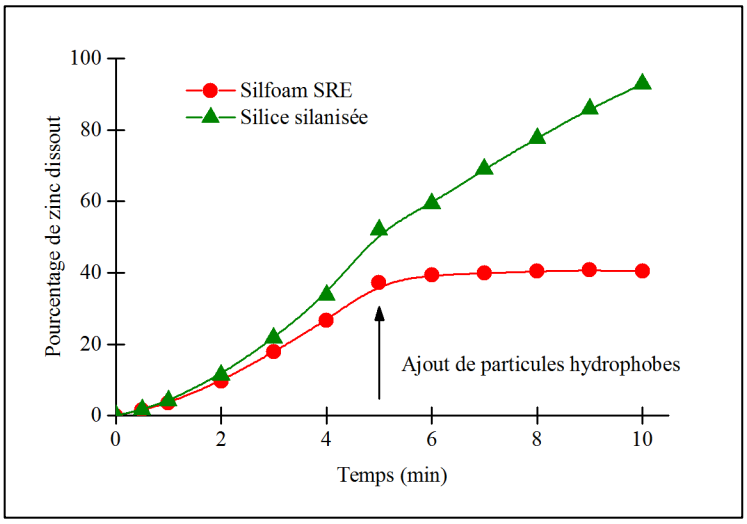


Figure 4.18 – Effet sur les vitesses de dissolution de l'ajout de produits hydrophobes au cours d'une dissolution de zinc dans une solution d'acide chlorhydrique

4.3.6. Conclusions sur l'ajout de produits hydrophobes

Le rôle du bullage dans le développement des sites préférentiels d'attaque est mis en évidence par les expériences présentées dans ce paragraphe.

Les produits hydrophobes ajoutés à la solution agissent sur le bullage : aucun effet n'est observé lorsque la dissolution ne s'accompagne pas d'un dégagement de produits gazeux. Leur action, vraisemblablement inhibitrice d'après les données de la littérature, se traduit par :

- l'absence de développement des sites préférentiels d'attaque, alors que ces même sites se développent lorsque le bullage n'est pas inhibé,
- un ralentissement des vitesses de dissolution, qui démontre un rôle fondamental joué par la porosité ouverte et son développement sur ces vitesses.

Ces observations démontrent que le bullage est un élément clef du mécanisme de la réaction de dissolution :

- l'amélioration du transport de matière qu'il induit dans les sites préférentiels d'attaque est indispensable à l'entretien de la réaction en leur sein,

- ces sites :
  - ✓ deviennent alors des éléments de volume particulièrement réactifs : ils alternent des périodes de forte réactivité du fait de l'accumulation d'espèces catalytiques, avec un renouvellement par de la solution « fraîche » qui permet d'entretenir la réaction,
  - ✓ contribuent, de par leur développement, qui peut aller jusqu'à entraîner le délitement du massif (voir paragraphe 2.2, page 90), à augmenter la surface participant à la réaction.

Cela pose la question de la localisation du renouvellement induit par le bullage : est-il bénéfique sur toute la surface du solide, ou seulement lorsqu'il s'applique aux pores ?

4.4. Ajout d'un train de bulles lors de la dissolution continue d'un tube de cuivre

Le paragraphe précédent a mis en évidence l'importance du bullage dans le développement des sites préférentiels d'attaque, vraisemblablement due au renouvellement de la solution qu'il induit dans ces dernières. Dans le même temps, il est connu (paragraphe 1.5.4, page 70) que l'augmentation de la turbulence entraîne une diminution des vitesses de dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique. Il est intéressant de poser la question de la localisation de ce renouvellement : le bullage renouvelle spécifiquement la solution dans les failles, là où l'augmentation de la turbulence améliore majoritairement le transport externe, et renouvelle ainsi la solution sur l'ensemble de la surface externe du solide.

Ainsi, des expériences où la couche de diffusion est perturbée par le passage de trains de bulles ont été identifiées dans la littérature et reproduites dans le cas de la dissolution continue d'un tube de cuivre par des solutions s'accompagnant ou pas d'un bullage.

4.4.1. Cas de la cinétique d'adsorption de protéines

Cette expérience s'inspire des travaux de Jennissen et Zumbrink [JEN−04−01] et de Jennissen [JEN−05−01]. Les auteurs ont étudié les vitesses d'adsorption d'une protéine, le fibrinogène, sur des surfaces de quartz. Selon eux, du fait de la masse de cette protéine (340 kDa) et de son affinité pour le quartz, la vitesse d'adsorption est fortement limitée par le transport de matière dans la couche de diffusion. L'étude montre que le fait de faire précéder le flux de réactifs par le passage d'une bulle à l'interface quartz-solution entraîne une augmentation sensible des vitesses d'adsorption (figure 4.19).

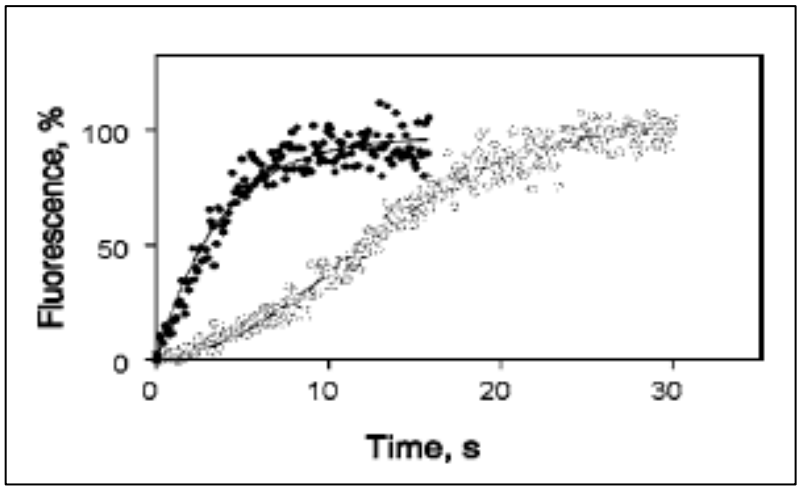


Figure 4.19 – Comparaison des vitesses d'adsorption du fibrinogène avec (●) et sans (○) passage de bulle [JEN−05−01]

Les auteurs expliquent cette amélioration par le fait que la bulle, lors de son passage, balayerait la couche de diffusion, et que des turbulences persisteraient après le passage de la bulle (figure 4.20).

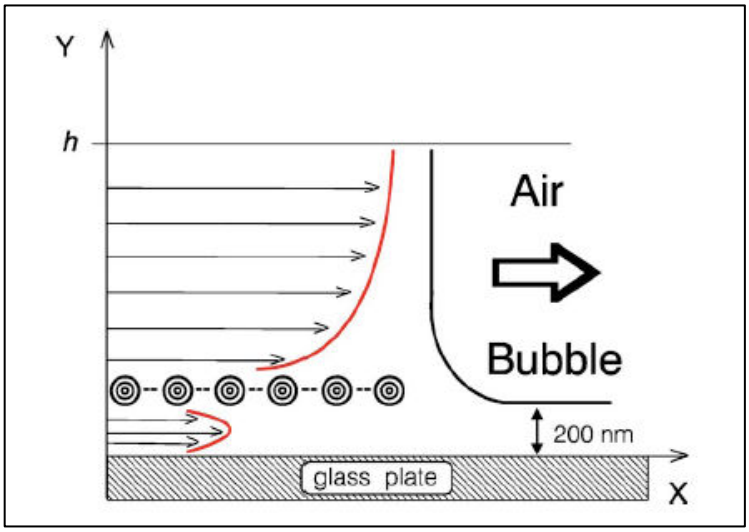


Figure 4.20 – Effet du passage d'une bulle de gaz sur la couche de diffusion [JEN−05−01]

La persistance de ces turbulences après le passage de la bulle permettrait de maintenir un transport de matière convectif à proximité de la surface de quartz durant plusieurs dizaines de secondes.

4.4.2. Dissolution continue par le mélange $FeCl_3$-HCl

La même solution de $FeCl_3$-HCl que celle présentée au paragraphe 4.3.4, page 177, a été utilisée pour dissoudre le cuivre sans bullage. Cette réaction de dissolution n'est pas autocatalysée [BRY−95−01].

Déroulement de l'expérience

Le montage employé pour reproduire cette expérience est constitué (figure 4.21) :

- d'un tube de cuivre de la marque Goodfellow (99,9 % de pureté), d'une longueur de 200 mm, pour un diamètre intérieur de 4 mm et une épaisseur de paroi de 0,5 mm.
- de deux seringues, chacune placée sur un pousse-seringue. L'une des seringues contient la solution d'attaque, et l'autre contient de l'air.

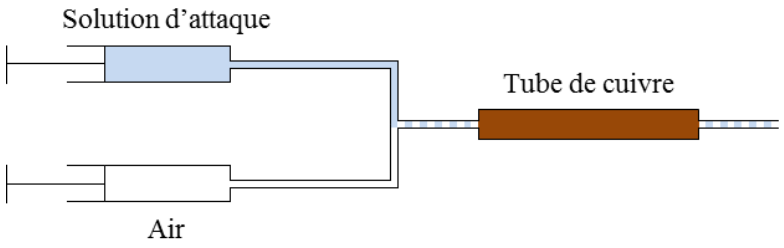


Figure 4.21 – Dispositif de l'expérience des trains de bulles

Le fonctionnement des deux pousse-seringues en même temps entraînera la formation d'un flux alternant solution d'attaque et bulle d'air, tandis que la variation des débits sur les pousse-seringues permet de faire varier le débit global, et la fréquence d'alternance bulle-liquide.

La solution sortant du tube est collectée dans un bécher, et la concentration en cuivre dissout mesurée par spectrophotométrie d'absorption UV-visible.

Il sera noté que le même tube de cuivre ayant été utilisé pour toutes ces expériences, les premières conditions ont été systématiquement reproduites à la fin de chaque série, afin de s'assurer que les phénomènes observés ne soient pas liées à une évolution du matériau, et notamment de sa surface.

Les débits appliqués sont résumés dans le tableau 4.3 : le débit total est maintenu constant afin de conserver le même temps de séjour du liquide entre les différentes expériences.

Tableau 4.3 – Débits du liquide et du gaz lors de la dissolution par $FeCl_3$-HCl

Expérience	**Débit du liquide ($ml.min^{-1}$)**	**Débit du gaz ($ml.min^{-1}$)**	**Débit total ($ml.min^{-1}$)**
Sans bulles	2	0	2
Avec bulles	1	1	2

Résultats

Les résultats présentés figure 4.22 présentent la concentration en cuivre dissout du liquide collecté à la sortie du tube de cuivre.

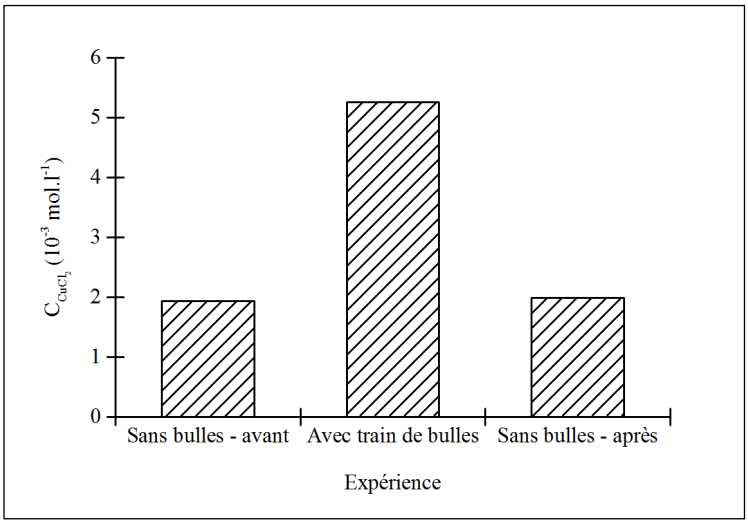


Figure 4.22 – Impact de la présence d'un train de bulles sur la concentration de cuivre dissout avec un mélange $FeCl_3$-HCl

Il apparaît que l'ajout d'un train de bulles, et donc l'amélioration du transport externe augmente significativement la quantité de cuivre dissout dans la sortie, comme cela est rapporté par Bryce et Berk [BRY−95−01].

4.4.3. Dissolution par HNO_3

La même expérience a été réalisé avec de l'acide nitrique. Dans ce cas, l'attaque du tube de cuivre entraîne la production d'oxydes d'azote et de bulles qui viennent perturber le train de bulles et modifient vraisemblablement le débit en sortie du tube.

Déroulement de l'expérience

Le déroulement de l'expérience est le même que celui présenté au paragraphe 4.4.2, page 180. Le tableau 4.4 détaille les différents débits appliqués.

Tableau 4.4 – Débits du liquide et du gaz lors de la dissolution par l'acide nitrique

Expérience	Débit du liquide (ml.min^{-1})	Débit du gaz (ml.min^{-1})	Débit total (ml.min^{-1})
10-0	10	0	10
10-10	10	10	20
5-5	5	5	10

Résultats

Les résultats de cette expérience sont très différents de ceux donnés lors de l'attaque par le mélange $FeCl_3$-HCl : l'ajout du train de bulles entraîne cette fois-ci une baisse de la concentration en cuivre dissout dans le liquide collecté en sortie du tube (figure 4.23). Cette baisse de concentration est plus importante pour les temps de séjour du liquide les plus courts.

Des mesures de concentrations en cuivre dissout ont été réalisées directement en sortie du tube de cuivre, en effectuant des prises d'échantillons avant et après passage d'une bulle. Ces mesures révèlent que le passage d'une bulle entraîne systématiquement une chute de la concentration en nitrate de cuivre à la sortie du tube.

Il a été démontré, au paragraphe 2.6.1, page 105, que la réaction de dissolution du dioxyde d'uranium par l'acide nitrique a la particularité d'être autocatalysée. La réaction de dissolution du cuivre dans l'acide nitrique étant très proche, si ce n'est similaire à celle du dioxyde d'uranium dans le même milieu (la dissolution entraîne une élévation du degré d'oxydation de 2, des oxydes d'azote sont produits lors de la réaction…), il est probable que celle-ci soit également autocatalysée. Dans ce cas, le passage d'une bulle, en balayant la couche de diffusion où s'accumulent les espèces catalytiques et en la renouvelant par de l'acide frais et donc pauvre en espèces catalytiques, entraîne une baisse de la vitesse de dissolution. Cette baisse est d'autant plus marqué que la fréquence de balayage de la surface par les bulles est élevée (et donc l'accumulation d'espèces catalytiques faible).

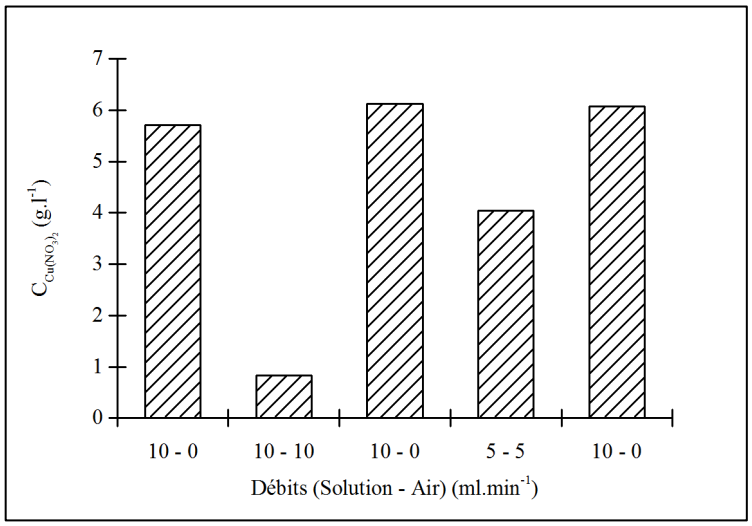


Figure 4.23 – Impact de la présence d'un train de bulles sur la concentration de cuivre dissout par l'acide nitrique

Lors du passage d'une bulle, la solution renouvelée ne contient également pas, ou très peu, d'espèces gazeuses dissoutes. Il est donc aussi envisageable que le passage des bulles diminue la sursaturation locale en gaz, empêchant les phénomènes de nucléation dans les failles, dont les conséquences ont été décrites dans le paragraphe 4.3, page 169.

4.4.4. Conclusions sur les effets d'un train de bulles

Les expériences menées, qui consistent à observer l'impact de la présence d'un train de bulles sur la dissolution continue d'un tube de cuivre, confirment l'importance de la localisation du renouvellement. En effet, il a été montré que lorsque celui-ci n'est pas localisé dans les failles, l'impact sur les vitesses de dissolution est alors négatif.

4.5. Ajout artificiel de bulles

L'étude de la bibliographie montre que, du fait des sursaturations plus faibles à atteindre, la nucléation d'une bulle se fera préférentiellement de manière hétérogène. Ainsi, si un solide est plongé dans une solution suffisamment sursaturée, des bulles se formeront préférentiellement à sa surface, et dans ses anfractuosités.

Il a également été démontré que, dans le cas de la dissolution du cuivre par le mélange $FeCl_3$-HCl, le passage d'une bulle à la surface du cuivre améliore la vitesse de dissolution (paragraphe 4.3, page 169).

Au vu de ces deux constats, la réalisation de dissolutions de cuivre dans un mélange $FeCl_3$-HCl sursaturé en gaz est intéressante, car cela devrait se traduire par l'apparition d'un bullage dans les pores, ce qui devrait y améliorer le transport de matière, et par là même les vitesses de dissolution.

Déroulement de l'expérience

En l'absence de réacteur permettant de sursaturer les solutions en gaz, il a été décidé de réaliser le mélange $FeCl_3$-HCl à une concentration plus élevée que celle du mélange qui sera utilisé pour la dissolution. Ce mélange est ensuite dilué à la concentration de travail dans du Perrier, qui est sursaturé en dioxyde de carbone, et utilisé immédiatement pour attaquer le cuivre, afin de limiter la perte de gaz.

Un essai a également été mené en ajoutant un tensioactif, le Pluronic F127, à la solution d'attaque afin de faciliter la nucléation des bulles.

Résultats

La figure 4.24 présente l'évolution de la concentration en cuivre dissout au cours du temps dans le réacteur en fonction de la solution avec laquelle est réalisée l'attaque.

L'utilisation d'une solution sursaturée entraîne bien une amélioration des vitesses de dissolution. Cet effet est encore amélioré en présence d'un tensioactif.

Ce point pourrait constituer une voie de développement intéressante pour le renouvellement ciblé de solution dans les pores d'un solide. Il est possible d'envisager des applications pour améliorer le transport de matière interne dans un système où celui-ci est limitant, et où la

réaction ne s'accompagne pas d'une production de bulles (catalyse hétérogène avec un catalyseur poreux, électrode poreuse…).

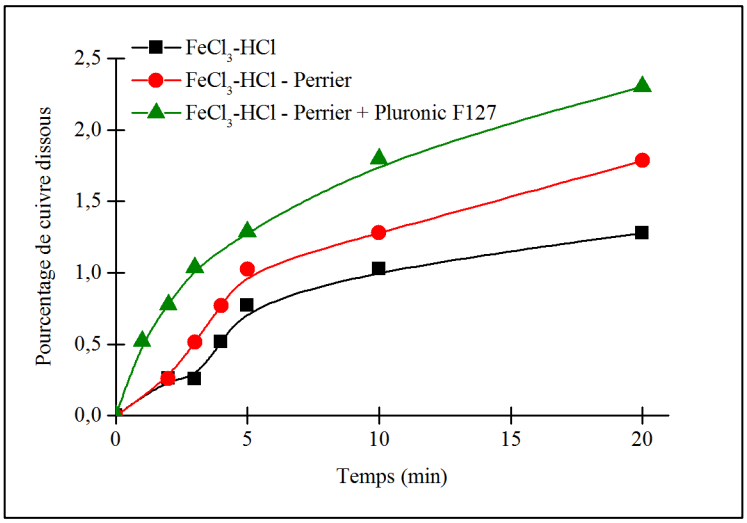


Figure 4.24 – Dissolution de cuivre en milieu $FeCl_3$-HCl sursaturé

4.6. Conclusions de l'étude sur le rôle des bulles

Cette étude permet de mettre en évidence et de comprendre le rôle important joué par le bullage dans le mécanisme de la réaction de dissolution, et plus particulièrement sur le développement des pores.

La première partie de ce chapitre, consacrée à l'étude de la bibliographie sur les différentes étapes de la vie d'une bulle, ainsi que sur l'impact du bullage sur le transport de matière à l'interface solide-liquide, fait ressortir deux points :

- l'apparition d'un bullage à la surface ou dans les pores d'un solide se traduit bien par une amélioration du transport de matière dans ces éléments de volume,
- les pores du solide constituent doublement des sites préférentiels pour cette nucléation :
  - ✓ la nucléation de bulles de gaz y est plus facile du fait d'un travail à fournir moins important,
  - ✓ ils constituent par ailleurs des éléments de volume confinés dans lesquels il est plus facile d'accumuler les espèces gazeuses dissoutes, et donc d'atteindre les sursaturations nécessaires à l'apparition de bulles.

Ces conclusions ont motivé des expériences démontrant que développement des sites préférentiels d'attaque et bullage sont liés : lors d'une inhibition de ce dernier par un ajout de produits hydrophobes au milieu de dissolution, il est observé que ces sites ne se développent pas, et que la surface du solide reste lisse.

D’autre part, ces expériences ont permis de démontrer que les failles et leur développement constituent des phénomènes important pour la vitesse de dissolution. Deux hypothèses, non-exclusives l’une de l’autre, peuvent permettre d’expliquer cette observation :

- le creusement des failles, qui peut se traduire par un délitement du massif, entraîne une augmentation de la surface accessible à la solution d’attaque et donc de la surface qui participe à la dissolution,
- les failles, dans lesquelles la réactivité atteint rapidement des niveaux plus élevés qu’à la surface du solide, pourraient jouer un rôle de générateur d’espèces catalytiques. Expulsées dans le milieu de dissolution lors du renouvellement induit par le départ d’une bulle, ces espèces pourraient alors participer à la réaction se déroulant à la surface externe du solide, améliorant alors la vitesse de dissolution de cette surface.

Les expériences menées avec les trains de bulles confirment, quant à elles, que l’amélioration du transport de matière doit bien avoir lieu dans les failles pour participer de manière positive à la vitesse de dissolution.

Enfin, la compréhension de ce phénomène et de son impact sur le déroulement de la réaction pourraient inspirer des développements de procédés intéressants, dont ce chapitre donne quelques illustrations :

- l’ajout de particules hydrophobes, en bloquant le développement des sites préférentiels d’attaque, pourrait s’avérer intéressant lors du rinçage de solides par des solutions acides, en limitant le développement de la rugosité de la surface. Il pourrait également s’agir d’un procédé permettant le polissage chimique de solides,
- l’impact sur les cinétiques de la présence de produits hydrophobes dans la solution d’attaque pourrait constituer une méthode permettant d’inhiber une réaction de dissolution s’emballant, ou gênante (dans le cas où la réaction gênante produit des gaz),
- la réalisation de réactions solide-liquide dans des solutions sursaturées en gaz pourrait permettre des gains intéressants de productivité en produisant artificiellement un bullage dans les pores du solide, et donc en y améliorant de manière ciblée le transport de matière.

L’identification du phénomène expliquant le développement des failles constituait le dernier point à résoudre afin de disposer d’une compréhension suffisante pour le développement d’un modèle de la réaction, qui fait l’objet du chapitre suivant.

Références bibliographiques du chapitre 4

[AHN−12−01] H. S. AHN, S. H. KANG, C. LEE, J. KIM & M. H. KIM, « The effect of liquid spreading due to micro-structures of flow boiling critical heat flux », *International Journal of Multiphase Flow*, vol. 43, 2012, p. 1-12.

[AHN−13−01] H. S. AHN & M. H. KIM, « The boiling phenomenon of alumina nanofluid near critical heat flux », *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 62, 2013, p. 718-728.

[AKS−74−01] G. A. AKSEL'RUD, A. I. DUBYNIN, Y. M. GUMNITSKII & M. ZELIN'SKII, « Mass transfer in the chemical interaction of a solid with a moving liquid, complicated by the evolution of a gas phase », *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, vol. 26, n°1, 1974, p. 48-50.

[AKS−74−02] G. A. AKSEL'RUD, A. I. DUBYNIN, Y. M. GUMNITSKII & M. ZELIN'SKII, « Mass transfer between a solid and a moving fluid accompanied by chemical reaction and complicated by the formation of a gaseous phase », *International Chemical Engineering*, vol. 14, n°4, 1974, p. 750-752.

[AKS−75−01] G. A. AKSEL'RUD, M. ZELIN'SKII & Y. M. GUMNITSKII, « Mass exchange between a solid and a gas-liquid mixture, complicated by liberation of the gaseous phase », *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, vol. 28, n°4, 1975, p. 434-436.

[AKS−86−01] G. A. AKSEL'RUD & Y. M. GUMNITSKII, « Kinetics of heterogeneous chemical reactions accompanied by gas evolution », *Journal of Applied Chemistry of the USSR*, vol. 59, n°10, 1986, p. 2010-2014.

[AKS−87−01] G. A. AKSEL'RUD, Y. M. GUMNITSKII & S. MALLIK, « Investigation of chemical nucleate boiling », *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, vol. 52, n°2, 1987, p. 147-150.

[BAK−07−01] J. J. W. BAKKER, W. J. GROENDIJK, K. M. DE LATHOUDER, F. KAPTEIJN, J. A. MOULIJN, M. T. KREUTZER & S. A. WALLIN, « Enhancement of Catalyst Performance Using Pressure Pulses on Macroporous Structured Catalysts », *Industrial Engineering Chemical Research*, vol. 46, n°9, 2007, p. 8574-8583.

[BER−03−01] V. BERGERON, *Antimousses et agents démoussants – Mécanismes d'action*, Techniques de l'ingénieur, Paris 2003, 6 p.

[BER−03−02] V. BERGERON, *Antimousses et agents démoussants – Mise en œuvre industrielle*, Techniques de l'ingénieur, Paris 2003, 6 p.

[BIS−94−01] C. G. J. BISPERINK & A. PRINS, « Bubble growth in carbonated liquids », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 85, n°2-3, 1994, p. 237-253.

[BLÜ−07−01] B. BLÜMICH, L. B. DATSEVICH, A. JESS, T. OEHMICHEN, X. REN & S. STAPF, « Chaos in catalyst pores Can we use it for process development? », *Chemical Engineering Journal*, vol. 134, n°1-3, 2007, p. 35-44.

[BOI−00−01] P. BOISSONNEAU & P. BYRNE, « An experimental investigation of bubble-induced free convection in a small electrochemical cell », *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 30, n°7, 2000, p. 767-775.

[BRY−95−01] C. BRYCE & P. BERK, « Kinetics of the dissolution of copper in iron (III) chloride solutions », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 34, nº4, 1995, p. 1412-1418.

[BUL−11−01] L. BULJUBASICH, B. BLÜMICH & S. STAPF, « Monitoring mass transport in heterogeneously catalysed reactions by field-gradient NMR for assessing reaction efficiency in a single pellet », *Journal of Magnetic Resonance*, vol. 212, nº1, 2011, p. 47-54.

[CHA−97−01] J. Y. CHANG & S. M. YOU, « Boiling heat transfer phenomena from microporous and porous surfaces in saturated FC-72 », *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 40, nº18, 1997, p. 4437-4447.

[CLI−99−01] E. CLIMENT & J. MAGNAUDET, « Large-Scale Simulations of Bubble-Induced Convection in a Liquid Layer », *Physical Review Letters*, vol. 82, nº24, 1999, p. 4827-4830.

[DOM−10−01] E. DOMINGUEZ-ONTIVEROS, S. FORTENBERRY & Y. A. HASSAN, « Experimental observations of flow modifications in nanofluid boiling utilizing particle image velocimetry », *Nuclear Engineering and Design*, vol. 240, nº2, 2010, p. 299-304.

[FOU−71−01] M. G. FOUAD, F. N. ZEIN & M. I. ISMAIL, « A study of mass transfer in electropolishing of copper », *Electrochimica Acta*, vol. 16, nº9, 1971, p. 1477-1487.

[FOU−72−01] M. G. FOUAD & G. H. SEDAHMED, « Effect of gas evolution on the rate of mass transfer at vertical electrodes », *Electrochimica Acta*, vol. 17, nº4, 1972, p. 665-672.

[FOU−73−01] M. G. FOUAD & G. H. SEDAHMED, « Mass transfer at horizontal gas-evolving electrodes », *Electrochimica Acta*, vol. 18, nº1, 1973, p. 55-58.

[FOU−73−02] M. G. FOUAD, G. H. SEDAHMED & H. A. EL-ABD, « The combined effect of gas evolution and surface roughness on the rate of mass transfer », *Electrochimica Acta*, vol. 18, nº3, 1973, p. 279-281.

[FOU−74−01] M. G. FOUAD & G. H. SEDAHMED, « Mass transfer at cylindrical gas evolving electrodes », *Electrochimica Acta*, vol. 19, nº12, 1974, p. 861-864.

[FOU−75−01] M. G. FOUAD & G. H. SEDAHMED, « Mass transfer at gas evolving screen electrodes », *Electrochimica Acta*, vol. 20, nº9, 1975, p. 615-618.

[GLA−10−01] L. F. GLADDEN, F. J. R. ABEGÃO, C. P. DUNCKLEY, D. J. HOLLAND, M. H. SANKEY & A. J. SEDERMAN, « MRI: *Operando* measurments of temperature, hydrodynamics and local reaction rate in a heterogeneous catalytic reactor », *Catalysis Today*, vol. 155, nº3-4, 2010, p. 157-163.

[GUM−82−01] Y. M. GUMNITSKII, V. I. KRIVOSHEEV & G. A. AKSEL'RUD, « Influence of the reaction products on the kinetics of mass-transfer processes accompanied by gas formation », *Journal of Applied Chemistry of the USSR*, vol. 55, nº4, 1982, p. 766-769.

[GUM−85−01] Y. M. GUMNITSKII, « Chemical boiling under conditions of free convection », *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, vol. 48, nº5, 1985, p. 574-577.

[GUM−87−01] Y. M. GUMNITSKII & I. N. MAISTRUK, « Chemical dissolution with gas evolution in a stirred vessel », *Journal of Applied Chemistry of the USSR*, vol. 60, n°2, 1987, p. 280-283.

[GUM−02−01] Y. M. GUMNITSKII, V. I. KRIVOSHEEV & S. M. OREL, « Dissolution of solid particles under vacuum : analogy with boiling heat transfer », *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, vol. 36, n°2, 2002, p. 136-140.

[HAR−01−01] A. HARTMANN & A. LUCIC, « Application of the holographic interferometry in transport phenomena studies », *Heat and Mass Transfer*, vol. 37, n°6, 2001, p. 549-562.

[JEN−04−01] H. P. JENNISSEN & T. ZUMBRINK, « A novel nanolayer biosensor principle », *Biosensors & bioelectronics*, vol. 19, n°9, 2004, p. 987-997.

[JEN−05−01] H. P. JENNISSEN, « Boundary-layer exchange by bubble : a novel method for generating transient nanofluidic layer », *Physics of fluids*, vol. 17, n°10, 2005.

[JON−98−01] S. F. JONES, K. P. GALVIN, G. M. EVANS & G. J. JAMESON, « Carbonated water: The physics of the cycle of bubble production », *Chemical Engineering Science*, vol. 53, n°1, 1998, p. 169-173.

[JON−99−01] S. F. JONES, G. M. EVANS & K. P. GALVIN, « Bubble nucleation from gas cavities – A review », *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 80, n°1, 1999, p. 27-50.

[JON−99−02] S. F. JONES, G. M. EVANS & K. P. GALVIN, « The cycle of bubble production from a gas cavity in a supersaturated solution », *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 80, n°1, 1999, p. 51-84.

[KRE−93−01] F. KREITH & M. BOHN, *Principles of heat transfer*, cinquième edition, Western Printing and Lithographing Company, 1993, 793 p.

[LAN−02−01] D. LANGBEIN, « Canthotaxis/Wetting Barriers/Pinning Lines », *Capillary surfaces − Springer tracts in modern physics*, vol. 178, 2002, p. 149 − 177.

[LIG−97−01] J. LIGOU, *Introduction au génie nucléaire*, PPUR presses polytechniques, 1997, 445 p.

[LIG−06−01] G. LIGER–BELAIR, « Nucléation, ascension et éclatement d'une bulle de champagne », *Annales de Physique*, vol. 31, n°2, 2006, p. 1-133.

[LIG−07−01] G. LIGER–BELAIR, J. –B. RELIGIEUX, S. FOHANNO, M. –A. VIALATTE, P. JEANDET & G. POLIDORI, , « Visualization of mixing flow phenomena in champagne glasses under various glass-shape and engravement conditions », *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 55, n°3, 2007, p. 882-888.

[LUB−95−01] S. D. LUBETKIN, « The fundamentals of bubble evolution », *Chemical Society Reviews*, vol. 24, n°4, 1995, p. 243-250.

[MAL−86−01] S. MALLIK & Y. M. GUMNITSKII, « Heat transfer during chemical boiling in the presence of free convection », *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, vol. 50, n°4, 1986, p. 461-464.

[PRI−10−01] P. PRIYANANDE, B. S. HAWKETT & G. G. WARR, « Controlling the locus of bubble nucleation by dissolved gases in heterogeneous liquid-liquid systems », *Langmuir*, vol. 26, nº2, 2010, p. 684-691.

[ROA−51−01] B. ROALD & W. BECK, « The dissolution of magnesium in hydrochloric acid », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 24, nº6, 1979, p. 693-699.

[RUC−70−01] E. RUCKENSTEIN & E. J. DAVIS, « Diffusion-controlled growth or collapse of moving and stationary fluid spheres », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 34, nº1, 1970, p. 142-158.

[SCR−59−01] L. E. SCRIVEN, « On the dynamics of phase growth », *Chemical Engineering Science*, vol. 10, nº1-2, 1959, p. 1-13.

[SHA−89−01] A. SHAH & J. JORNE, « Mass transfer under bubble-induced convection in a vertical electrochemical cell », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 136, nº1, 1989, p. 144-153.

[SHA−89−02] A. SHAH & J. JORNE, « Mass transfer under combined gas evolution and forced convection », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 136, nº1, 1989, p. 153-158.

[VAL−05−01] K. - M. VALANT, *Hétéronucléation des bulles dans des liquides sursaturés en CO_2*, Thèse de l'université de Marne–la−Vallée, 7 octobre 2005.

[VAN−96−01] J. C. VAN DEN HEUVEL I. PORTEGIES ZWART & L. H. J. VREDENBREGT, « Convective acceleration of mass transfer in three-phase systems by pressure oscillations », *Chemical Engineering Science*, vol. 51, nº10, 1996, p. 2391-2398.

[VAN−98−01] J. C. VAN DEN HEUVEL I. PORTEGIES ZWART & S. P. P. OTTENGRAF, « Acceleration of mass transfer in macroporous catalysts », *Journal of Porous Media*, vol. 1, nº2, 1998, p. 123-134.

[WAN−10−01] Z. K.. WANG, J. T. CHE & C. L. YE, « Application of ferric chloride both as oxidant and complexant to enhance the dissolution of metallic copper », *Hydromettallurgy*, vol. 105, nº1-2, 2010, p. 69-74.

[WEN−09−01] D. WEN, G. LIN, S. VAFAEI & K. ZHANG, « Review of nanofluids for heat transfer applications », *Particuology*, vol. 7, nº2, 2009, p. 141-150.

[WIL−86−01] P. M. WILT, « Nucleation rates and bubble stability in water-carbon dioxide solutions », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 112, n°2, 1986, p. 530-538

[WU−13−01] J. M. WU & J. ZHAO, « A review of nanofluid heat transfer and critical heat flux enhancement – Research gap to engineering application », *Progress in Nuclear Energy*, vol. 66, nº2, 2013, p. 13-24.

[YOU−03−01] S. M. YOU, J. H. KIM & K. H. KIM, « Effect of nanoparticles on critical heat flux of water in pool boiling heat transfer », *Applied Physics Letters*, vol. 83, nº16, 2003, p. 3374-3376.

[ZHA−13−01] B. J. ZHANG, J. PARK & K. J. KIM, « Augmented boiling heat transfer on the wetting-modified three dimensionally-interconnected alumina nano porous surfaces in aqueous polymeric surfactants », *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 63, 2013, p. 224-232.

[ZUN−12−01] I. ZUN, M. PERPAR, J. GREGORC, K. HAYASHI & A. TOMIYAMA, « Mixing of thermally stratified water layer by a free rising wobbling air bubble », *Chemical Engineering Science*, vol. 72, 2012, p. 155-171.

Liste des figures du chapitre 4

Figure 4.1 – États du liquide en fonction de la valeur de σ 160

Figure 4.2 – Rayon critique et développement d'un noyau gazeux [VAL−05−01] 161

Figure 4.3 – Les différents types de nucléation 162

Figure 4.4 – Perturbations hydrodynamiques engendrées par le déplacement de bulles : dans une flûte de champagne [LIG−07−01] (A) et sur un gradient de température [HAR−01−01] (B) .. 164

Figure 4.5 – Flux de chaleur Ψ en fonction de la température du solide [LIG−97−01] 165

Figure 4.6 – Évolution de l'interface avec l'augmentation de la température [KRE−93−01] .. 165

Figure 4.7 – Mécanisme d'action des agents anti-mousses ou démoussants sur les films liquides [BER−03−01] 170

Figure 4.8 – Percement du film liquide par les particules solides [BER−03−02] 171

Figure 4.9 – États de surface de billes de cuivre : avant dissolution (A), après dissolution sans produits hydrophobes (B), avec Silfoam SRE (C), et avec silice silanisée (D) 172

Figure 4.10 – États de surface de pastilles de zinc : avant dissolution (A), après dissolution sans produits hydrophobes (B), et avec Silfoam SRE (C) 173

Figure 4.11 – États de surface de pastilles de zinc : avant dissolution (A), après dissolution sans produits hydrophobes (B), et avec Silfoam SRE (C) 173

Figure 4.12 – Effet de l'ajout de particules micro et nanométriques à la solution d'attaque sur les vitesses de dissolution 175

Figure 4.13 – Dissolution de cuivre dans l'acide nitrique en présence de produits hydrophobes 176

Figure 4.14 – Dissolution d'aluminium dans l'acide chlorhydrique en présence de produits hydrophobes 176

Figure 4.15 – Dissolution de zinc dans l'acide chlorhydrique en présence de produits hydrophobes 176

Figure 4.16 – Dissolution de zinc dans l'acide nitrique en présence de produits hydrophobes 176

Figure 4.17 – Vitesses de dissolution du cuivre en milieu $FeCl_3$-HCl avec et sans silice silanisée 177

Figure 4.18 – Effet sur les cinétiques de dissolution de l'ajout de produits hydrophobes au cours d'une dissolution de zinc dans une solution d'acide chlorhydrique 178

Figure 4.19 – Comparaison des vitesses d'adsorption du fibrinogène avec (●) et sans (○) passage de bulle [JEN−05−01] 180

Figure 4.20 – Effet du passage d'une bulle de gaz sur la couche de diffusion [JEN−05−01] ... 180

Figure 4.21 – Dispositif de l'expérience des trains de bulles 181

Figure 4.22 – Impact de la présence d'un train de bulles sur la concentration de cuivre dissout avec un mélange $FeCl_3$-HCl 182

Figure 4.23 – Impact de la présence d'un train de bulles sur la concentration de cuivre dissout par l'acide nitrique 183

Figure 4.24 – Dissolution de cuivre en milieu $FeCl_3$-HCl sursaturé..... 185

Liste des tableaux du chapitre 4

Tableau 4.1 – Solides et solutions de dissolution utilisées en mélange avec les produits hydrophobes 172

Tableau 4.2 – Solides et solutions de dissolution utilisées en mélange avec les produits hydrophobes 174

Tableau 4.3 – Débits du liquide et du gaz lors de la dissolution par $FeCl_3$-HCl 181

Tableau 4.4 – Débits du liquide et du gaz lors de la dissolution par l'acide nitrique 182

Chapitre 5

–

Modélisation de la réaction

Chapitre 5

Modélisation de la réaction

L'objectif de ce travail est de parvenir à proposer un modèle de la réaction de dissolution qui soit à la fois :

- explicatif, c'est-à-dire qui permette d'expliquer les observations existantes,
- prédictif, ce qui implique que les résultats des simulations numériques fondées sur ce modèle correspondent à ce qui serait obtenu expérimentalement.

Un résumé des phénomènes identifiés comme important pour la réaction de dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique est tout d'abord réalisé.

Une revue des modèles existants, que ce soit pour les réactions solide-liquide, la dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique, ou la prise en compte du rôle des bulles sur le transport de matière sera effectuée par la suite.

Cette revue de la littérature fait apparaître qu'aucun des modèles proposés n'est totalement satisfaisant, ce qui conduit à présenter une méthodologie permettant d'intégrer le rôle des bulles dans le modèle.

Le modèle dans son intégralité est présenté par la suite, ainsi que les résultats de simulations numériques se fondant sur ce dernier.

Plan du chapitre 5

Plan du chapitre 5 201

Notations utilisées dans le chapitre 5 203

5.1. Résumé phénoménologique de la réaction de dissolution 207

5.2. Modèles de réactions solide-liquide existants 207

5.2.1. Modèles génériques de réactions solide–liquide 208
5.2.2. Modèles de dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique 209
5.2.3. Conclusion sur les modèles de dissolution 210

5.3. Modélisation du bullage dans la littérature 211

5.3.1. Approche globale 211
5.3.2. Détachement d'une bulle : effet sur le transport de matière 211
5.3.3. Bullage dans un pore 212
5.3.4. Conclusions sur les modèles de bullage 213

5.4. Intégration du rôle des bulles dans le modèle 214

5.4.1. Rappel des résultats du chapitre 3 214
5.4.2. Étude de la réactivité du fond d'une faille 215
5.4.3. Étude de la réactivité dans une faille infinie 218
5.4.4. Détachement d'une bulle : impact sur la réactivité dans les failles 220
5.4.5. Durée d'un cycle de réactivité et réactivité moyenne 223
5.4.6. Conclusions sur la méthode d'intégration du rôle du bullage dans le modèle 223

5.5. Présentation du modèle 224

5.5.1. Préparation du solide : fragments de matière et failles 225
5.5.2. Bilans de matière dans le milieu réactionnel 226
5.5.3. Calcul de la réactivité moyenne dans les failles 228
5.5.4. Creusement des failles, libération des couches de fragments 230
5.5.5. Consommation des fragments des couches libérées 230
5.5.6. Conclusions sur le modèle 230

5.6. Résultats obtenus avec le modèle 231

5.6.1. Simulation numérique avec les conditions « standards » 231
5.6.2. Effet de la concentration du gaz dans le milieu réactionnel 235
5.6.3. Effet d'un fonctionnement en continu et de la composition de l'alimentation 237

5.7. Conclusions sur le modèle proposé 240

Références bibliographiques du chapitre 5 243

Liste des figures du chapitre 5 249

Liste des tableaux du chapitre 5 251

Notations utilisées dans le chapitre 5

Variable	Description	Unités S.I.	Valeur
a	Longueur d'arête du cube de volume équivalent au volume initial des fragments	m	-
$C_i^{*,j}$	Concentration critique de nucléation de type j pour l'espèce i	$mol.m^{-3}$	-
C_i	Concentration de l'espèce i	$mol.m^{-3}$	-
$C_{i,0}$	Concentration initiale de l'espèce i	$mol.m^{-3}$	-
$C_{i,A}$	Concentration de l'espèce i dans l'alimentation	$mol.m^{-3}$	-
$C_{i,b}$	Concentration de l'espèce i dans le milieu réactionnel	$mol.m^{-3}$	-
$C_{i,b,0}$	Concentration initiale de l'espèce i dans le milieu réactionnel	$mol.m^{-3}$	-
$C_{i,eq}$	Concentration à l'équilibre de l'espèce i	$mol.m^{-3}$	-
$d_{p,0}$	Diamètre initial du cylindre	m	-
D_a	Nombre de Datsevich	-	-
D_i	Diffusivité moléculaire de l'espèce i	$m^2.s^{-1}$	-
E	Épaisseur de la couche de diffusion	m	-
h_0	Hauteur initial du cylindre	m	-
H_i	Constante de Henry de l'espèce i	$mol.m^{-3}.Pa^{-1}$	-
$j_{r,i}$	Flux réactionnel de l'espèce i	$mol.m^{-2}.s^{-1}$	-
$j_{d,i}$	Flux diffusionnel de l'espèce i	$mol.m^{-2}.s^{-1}$	-
k_c	Constante de vitesse de la réaction catalysée	Variables	-
k_{nc}	Constante de vitesse de la réaction non-catalysée	Variables	-
l	Cote de l'étude	m	-
l_f	Largeur de la faille	m	-
m	Masse de solide dans le réacteur	kg	-
m_0	Masse de solide initiale dans le réacteur	kg	-
m_d	Masse de solide dissoute	kg	-

M_i	Masse molaire de l'espèce i	kg.mol^{-1}	-
n_i	Ordre partiel de l'acide nitrique pour la réaction non-catalysée (i = 1) et catalysée (i = 2)	-	-
N	Nombre de couches de fragments constituant le massif	-	-
$N_{g,i}$	Nombre de fragments dans la couche i	-	-
p	Ordre partiel de l'espèce catalytique pour la réaction catalysée	-	-
p_f	Profondeur de la faille	m	-
$p_{f,0}$	Profondeur initiale des failles	m	-
P_g	Pression du gaz constituant la bulle	Pa	-
$P_{i,eq}$	Pression partielle de l'espèce i à l'équilibre	Pa	-
P_l	Pression du liquide entourant la bulle	Pa	-
Q	Débit volumique de l'alimentation du réacteur	m^3.s^{-1}	-
r_c	Rayon de courbure critique	m	-
R	Constante universelle des gaz parfaits	J.mol^{-1}.K^{-1}	8,314
$R_{g,0}$	Rayon initial des fragments	m	-
$R_{g,i}$	Rayon des fragments de la couche i	m	-
$S_{failles,i}$	Surface représentée par les failles dans une couche i	m^2	-
$S_{tot,i}$	Surface totale développée par les failles dans une couche i	m^2	-
T	Température	K	-
v	Vitesse de la réaction	Variables	-
v_0	Vitesse initiale de la réaction	Variables	-
v_c	Vitesse de la réaction catalysée	Variables	-
v_{nc}	Vitesse de la réaction non-catalysée	Variables	-
v_S	Vitesse surfacique de réaction	mol.m^{-2}.s^{-1}	-
V_r	Volume réactionnel	m^3	-
X	Concentration en réactif normée par rapport à la concentration initiale	-	-

y	Profondeur du pore	m	-
y_{crit}	Profondeur critique du pore permettant la nucléation	m	-
α	Coefficient de saturation	-	-
γ	Tension superficielle	$N.m^{-1}$	-
δ_i	État des fragments de la couche i (0 = pas encore libérés, 1 = libérés)	$N.m^{-1}$	-
ε	Fraction du volume du massif constitué du « ciment »	-	-
ν_i	Coefficient stœchiométrique de l'espèce i	-	-
ψ	Nombres de nucléations de type III pour une nucléation de type II	-	-
ω	Terme constant associé à la composante autocatalytique de la réactivité	Variables	-
φ	Rapport de la constante de vitesse de la réaction catalysée par rapport à celle de la réaction non-catalysée	-	-
ρ_i	Masse volumique de l'espèce i	$kg.m^{-3}$	-
σ	Coefficient de sursaturation	-	-
$\sigma^{*,i}$	Coefficient de sursaturation critique de nucléation de type i	-	-
$\sigma_{i,b,max}$	Coefficient de sursaturation maximal de l'espèce i dans le milieu réactionnel	-	-
τ	Durée d'un cycle de réactivité	s	-

5.1. Résumé phénoménologique de la réaction de dissolution

Les chapitres précédents ont permis de mieux appréhender le déroulement de la réaction de dissolution d'un massif fritté de dioxyde d'uranium dans l'acide nitrique, et d'identifier un ensemble de phénomènes clefs pour la compréhension de cette réaction.

Ces phénomènes sont au nombre de trois, et peuvent être résumés comme suit :

- *chimie de la réaction :* existence d'une réaction autocatalysée dont la vitesse, significativement plus élevée que celle de la réaction non-catalysée, impacte fortement la vitesse globale du système,
- *présence de sites préférentiels d'attaque :* ces sites constituent des éléments de volume pouvant atteindre une réactivité élevée grâce au confinement des espèces catalytiques qu'ils permettent. Leur développement entraîne une augmentation de la surface disponible pour l'attaque du matériau, pouvant aller jusqu'au délitement du massif,
- *rôle du bullage :* la forte réactivité des sites préférentiels d'attaque conduit à un épuisement rapide des réactifs qui finit par étouffer la réaction. Le bullage, en augmentant considérablement le transport de matière lors de l'éjection des bulles, permet un apport de réactifs suffisant à ces sites pour permettre à la réaction de s'y poursuivre avec une vitesse élevée.

La mise en évidence de l'impact du bullage sur les vitesses de dissolution et l'évolution du solide rend son intégration dans le modèle incontournable.

Il sera également noté que ce modèle ne tient pas compte d'un phénomène contribuant également à l'augmentation des cinétiques de la réaction de dissolution : l'exothermicité de celle-ci. En effet, si les failles offrent un confinement accru de la matière, il est également envisageable que, par analogie, l'accumulation de chaleur y soit importante, ce qui entraîne une élévation locale de température et donc, comme il a été vu au paragraphe 2.6.2, page 107, une accélération des vitesses de la réaction.

Le paragraphe suivant présente une étude des modèles de réaction solide-liquide disponibles dans la littérature, afin d'identifier les modèles pertinents.

5.2. Modèles de réactions solide-liquide existants

De par le nombre important de réactions mettant en jeu une interface solide-liquide-gaz, plusieurs travaux se sont attachés à développer des modèles permettant de rendre compte des cinétiques globales des réactions observées.

Ce paragraphe se propose, dans un premier temps, de rendre compte des modèles disponibles dans la littérature pour ces réactions. Une seconde partie traitera des modèles développés

spécifiquement pour la problématique de la dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique.

5.2.1. Modèles génériques de réactions solide–liquide

Delwaulle [DEL−11−01] a réalisé une synthèse des modèles de réactions hétérogènes solide-liquide disponibles dans la littérature et jugés pertinents. Ils sont au nombre de trois :

- *Shrinking core model* (modèle de la particule à cœur rétrécissant), où la progression du front de réaction est uniforme à la surface du solide. Ce modèle simple permet de rendre compte de nombreux cas en intégrant divers phénomènes physiques (transport de matière externe, voire interne) et chimiques (réaction à l'interface solide-liquide) (figure 5.1),

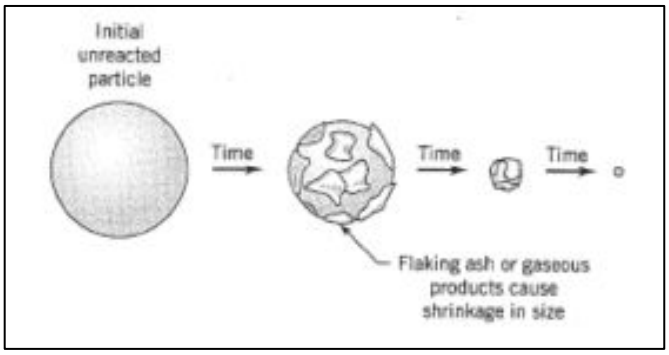


Figure 5.1 – Modèle de la particule à cœur rétrécissant

- *Grainy pellet model* (modèle de la particule poreuse). Dans ce modèle, la particule est poreuse et constituée de fragments. Le modèle de la particule à cœur rétrécissant est alors appliqué aux fragments qui constituent le solide (figure 5.2),

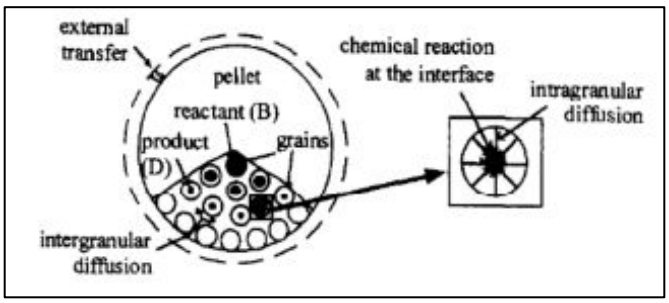


Figure 5.2 – Modèle de la particule poreuse

- *Crackling core model* (modèle où la particule initialement dense devient poreuse). Ce modèle regroupe les deux modèles précédemment cités : la particule n'est pas poreuse initialement, mais le devient au cours de la réaction. On applique alors à la partie ayant réagi le modèle de la particule poreuse, à savoir que le fluide circule librement dans les pores, et que les fragments découverts sont consommés suivant le modèle de la particule à cœur rétrécissant (figure 5.3).

L'expression des vitesses de dissolution dans le cadre de ce modèle est compliquée, car elle dépend de la vitesse de propagation du front de concentration dans la particule, mais également de la vitesse de dissolution des fragments.

Ces modèles ont fait l'objet d'études afin d'améliorer leur représentativité [VIL−85−01] [LEV−98−01] [GRÉ−11−01] [GRÉ−11−02] [SAL−11−01]. Ces améliorations portent le plus souvent sur la prise en compte de l'état de surface du solide, et son impact sur la surface spécifique du solide. La plupart de ces améliorations consistent à augmenter la surface de réaction, sans prendre en compte la diffusivité plus difficile des réactifs dans les failles. Ces modèles ne prennent pas non plus en compte l'existence de sites préférentiels d'attaque, qui sont pourtant mis en évidence dans le cas de la dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique.

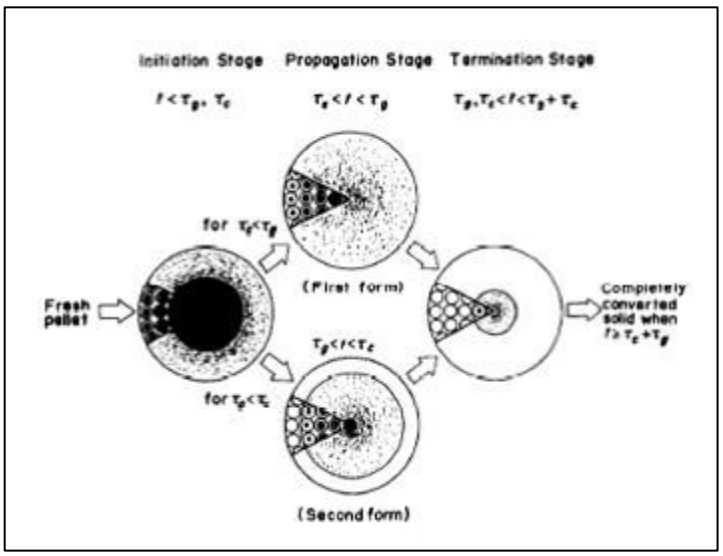


Figure 5.3 – Modèle où la particule initialement dense devient poreuse

Enfin, la présence d'un bullage dans les failles du solide, dont la modélisation sera traitée en détails au paragraphe 5.3, page 211, entraîne des cycles de réactivité dans les failles que ces modèles, de par leur approche linéaire, ne permettent pas de prendre en compte en l'état.

Le paragraphe suivant propose une compilation des différents modèles développés spécifiquement pour la dissolution du dioxyde d'uranium par l'acide nitrique.

5.2.2. Modèles de dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique

Plusieurs travaux portent spécifiquement sur la modélisation de la dissolution du dioxyde d'uranium par l'acide nitrique. Le plus souvent, ces modèles correspondent à des corrélations de données expérimentales en fonction de paramètres mesurés macroscopiquement, et ne contiennent aucun élément lié au mécanisme local de la réaction.

Zhukovskii et coll. [ZHU−87−01] [ZHU−87−02] ont réalisé des corrélations statistiques de la dissolution de poudres et de pastilles de dioxyde d'uranium pour des concentrations d'acide

nitrique de 6 à 12 mol.l^{-1}. Ces modèles ne prennent pas en compte les divers phénomènes intervenant dans la réaction de dissolution (chimie, hydrodynamique…). Ils s'avèrent donc peu prédictifs : chaque changement de paramètre (acidité, morphologie du solide…) nécessitant de nouvelles expériences pour mettre à jour les coefficients des équations proposées.

Uriarte et Rainey [URI−65−01], Homma et coll. [HOM−93−01], et Ikeda et coll. [IKE−95−01] proposent plusieurs modèles pour rendre compte des vitesses de dissolution. Ici aussi, les modèles proposés ne s'appuient pas sur les phénomènes ayant lieu à l'échelle locale, mais sur des acquisitions de vitesses à l'échelle macroscopique. La multiplication des expériences en fonction des paramètres étudiés (porosité, concentration d'acide nitrique…) permet d'en estimer l'impact sur les vitesses de dissolution. Les équations obtenues ont été présentées en détail au paragraphe 1.5, page 61, pour chaque paramètre étudié.

Fukasawa et Ozawa [FUK−86−01] et Mineo et coll. [MIN−04−01] prennent en compte la surface effective des pastilles pour corréler les vitesses de dissolution à la température et à la concentration d'acide nitrique. Cette surface évolue tout au long de la réaction, avec des variations rapides en début de réaction : il semble difficile de la connaître avec précision tout au long de la réaction. De plus, comme il a été vu au paragraphe 3.2, page 136, la réactivité d'un élément de surface donnée varie fortement en fonction de sa localisation.

5.2.3. Conclusion sur les modèles de dissolution

L'étude de la littérature concernant les modèles de réactions solide-liquide a permis d'identifier un modèle pertinent. En effet, le modèle où la particule initialement dense devient poreuse (*crackling core model*) semble intéressant pour simuler le développement des sites préférentiels d'attaque et le délitement du massif, à condition de modifier le devenir des fragments découverts par le front de réaction. Ce modèle devra également être modifié afin de rendre compte des oscillations de réactivité induites par le bullage dans les failles.

Les modèles développés spécifiquement pour la dissolution du dioxyde d'uranium par l'acide nitrique ne considèrent pas, quant à eux, les phénomènes ayant lieu à l'échelle locale du solide, notamment le transport des espèces, dont le rôle est pourtant incontournable. La plupart ne prennent en compte que la concentration d'acide nitrique et la température de la solution d'attaque, et non la chimie du milieu réactionnel et la morphologie du solide. Il s'agit, dans la plupart des cas, de modèles empiriques où les auteurs corrèlent des mesures expérimentales aux paramètres auxquels elles ont été acquises. Ces modèles, bien que permettant de rendre compte des observations expérimentales, ne possèdent pas le caractère prédictif qui est recherché, du fait de la non-prise en compte des nombreux phénomènes hydrodynamiques, physiques et chimiques dont le rôle a été démontré dans les chapitres précédents.

Par exemple, la transposition de ces modèles, le plus souvent alimentés par des données acquises en mode discontinu, au cas de réacteurs continus est impossible : par exemple,

comment prévoir à l'aide de ces modèles l'effet d'un recyclage des oxydes d'azote en acide nitrique ?

5.3. Modélisation du bullage dans la littérature

Les domaines dans lesquels les effets du bullage sur le transport de matière ont été mis en évidence ont également donné lieu à des travaux pour en comprendre le mécanisme et tenter de l'intégrer dans des modèles de réactions solide-liquide.

5.3.1. Approche globale

Aksel'rud et coll. [AKS−74−01] [AKS−74−02] [AKS−86−01] [AKS−87−01], Gumnitskii et coll. [GUM−85−01] [GUM−87−01] [GUM−02−01] et Mallik et Gumnitskii [MAL−86−01] proposent d'intégrer cet effet en modifiant les nombres de Nusselt et de Sherwood associés aux réactions. Il est à noter que l'utilisation du nombre de Nusselt pour la caractérisation du transport de matière est surprenante : l'emploi de ce nombre est d'ordinaire réservé au transfert thermique.

Cette approche, qui peut convenir à une échelle macroscopique, ne sera néanmoins pas satisfaisante dans le cadre de l'établissement d'un modèle de la dissolution du dioxyde d'uranium, où le phénomène de délitement devra être pris en compte, et où les fragments détachés se dissolvent sans formation de bulles. De plus, une approche globale, où l'effet du bullage est moyenné sur toute la surface du solide, ne paraît pas adaptée du fait du caractère autocatalytique de la réaction : les pores du solide doivent alors être traités spécifiquement en raison de l'accumulation plus importante d'espèce catalytique en leur sein.

5.3.2. Détachement d'une bulle : effet sur le transport de matière

L'électrochimie est l'un des domaines dans lesquels l'effort de compréhension du rôle des bulles a été le plus important, conduisant à la proposition de trois mécanismes pour expliquer l'effet des bulles, qui sont résumés par Elsner et Marchiano [ELS−82−01] et Zewail et coll. [ZEW−11−01] :

- *penetration model* (modèle pénétrant), qui considère que lorsque la bulle se détache, l'espace qu'elle occupait est renouvelé par de la solution issue du milieu réactionnel environnant. La couche de diffusion se rétablit immédiatement après ce renouvellement,
- *hydrodynamic model* (modèle hydrodynamique), qui considère que l'amélioration est induite par le mouvement du fluide engendré par le départ de la bulle. Ce mouvement du fluide vient amincir la couche de diffusion, ce qui explique l'augmentation du transport de matière,

- *microconvection model* (le modèle microconvectif), qui postule que lors de la croissance d'une bulle, le liquide qui l'entoure est déplacé, entraînant un flux convectif dans la couche de diffusion.

Ces mécanismes ont vraisemblablement tous lieu au cours d'une réaction, et de nombreux travaux visant à identifier une prédominance de l'un d'entre eux ont été effectués. Deux équipes ont notamment étudié les modèles pénétrant et hydrodynamique de manière exhaustive :

- la prédominance du modèle pénétrant est soutenu par les travaux de Vogt et coll. [VOG−78−01] [VOG−78−02] [VOG−80−01] [VOG−87−01] [VOG−89−01] [VOG−89−02] [VOG−93−01] [VOG−93−02] [VOG−93−03] [VOG−11−01] [VOG−11−02], Stephan et Vogt [STE−79−01], et Bendrich et coll. [BEN−86−01],
- celle du modèle hydrodynamique est quant à elle défendue par les travaux de Janssen et coll. [JAN−70−01] [JAN−73−01] [JAN−78−01] [JAN−79−01] [JAN−84−01] [JAN−85−01] [JAN−85−02] [JAN−87−01] [JAN−89−01]. Les auteurs expliquent en effet que la surface recouverte par les bulles étant faible, le renouvellement de la solution à cette surface ne peut expliquer les augmentations des vitesses observées.

Dans le cas de la dissolution du dioxyde d'uranium par l'acide nitrique, les bulles se forment dans les failles, et renouvellent la solution dans leur sein. Le modèle pénétrant semble donc le plus adapté dans ce cas, et sera utilisé pour l'intégration du rôle des bulles dans le modèle de dissolution développé.

5.3.3. Bullage dans un pore

Datsevich [DAT−03−01] [DAT−03−02] [DAT−03−03] [DAT−05−01], et Oehmichen et coll. [OEH−10−01] [OEH−10−02] ont proposé des éléments de théorie permettant notamment de définir l'activité du bullage d'un site (figure 5.4).

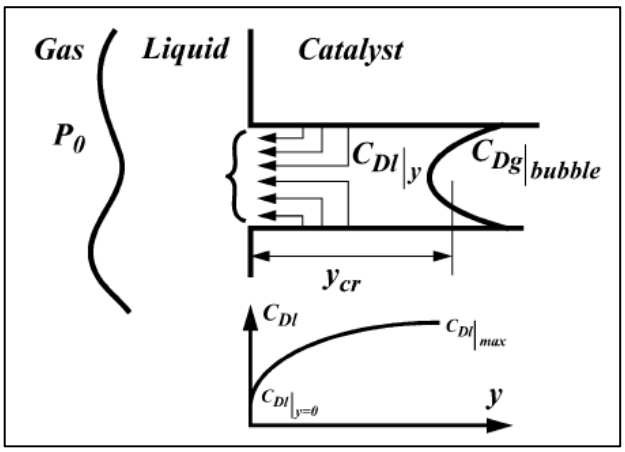


Figure 5.4 – Condition pour buller dans un pore [DAT−03−03]

Cette étude, qui porte notamment sur la décomposition catalytique du peroxyde d'hydrogène en eau et en dioxygène, se traduit par l'établissement d'un nombre adimensionnel appelé nombre de Datsevich (équation 5.1) :

$$D_a = \frac{j_{r,i}}{j_{d,i}} = \frac{y^2\ v_s\ \nu_i\ R\ T}{D_i\ \gamma\ H_i} \qquad 5.1$$

L'évaluation de ce critère revient à comparer le flux de production de l'espèce *i* au flux maximum de diffusion dans le pore considéré de cette même espèce :

- $D_a < 1$: le flux de diffusion est supérieur au flux de production de l'espèce *i*. Il n'y a donc pas d'accumulation de cette espèce dans le pore ;
- $D_a > 1$: le flux de diffusion est dans ce cas inférieur au flux de production, et cette dernière va s'accumuler dans le pore.

En appliquant ce raisonnement à une espèce gazeuse, il vient que ce critère permet de déterminer si un pore pourra générer des bulles ou non. Cela permet notamment de définir une profondeur minimum que doit avoir un pore pour pouvoir être actif :

$$y_{crit} = \sqrt{\frac{D_i\ \gamma\ H_i}{v_s\ \nu_i\ R\ T}} \qquad 5.2$$

Il est toutefois important de noter que :

- ces deux critères sont fortement dépendants de la géométrie des pores considérés : ce point est important dans le cas de la dissolution, car les pores présentent probablement des géométries variées,
- les auteurs ne prennent pas en compte la nucléation des bulles, qui impose de sursaturer la solution en gaz dans les pores. Ce point, s'il était pris en compte, modifierait notamment l'évaluation du nombre de Datsevich, qui ne se ferait plus par rapport à 1, mais à des valeurs plus élevées, et dépendantes du type de nucléations considérées, et de la solubilité du gaz étudié.

5.3.4. Conclusions sur les modèles de bullage

Cette étude de la littérature fait ressortir que les travaux effectués dans le domaine du bullage, et de son impact sur le transport de matière à l'interface solide-liquide, ne constituent pas des éléments suffisants pour appuyer tel quel le développement du modèle.

En effet, le caractère autocatalytique de la réaction, couplé au confinement de la solution dans les failles, nécessite de traiter ces dernières à part, ce qui ne peut être fait par une modification globale des coefficients de transport de matière, comme présenté au paragraphe 5.3.1, page 211.

Les études menées dans le domaine de la catalyse hétérogène, bien qu'intéressantes pour mieux aborder le déroulement du bullage et son lien avec la géométrie des pores, n'apportent pas d'éléments concernant le transport de matière. Les éléments proposés nécessiteraient par ailleurs d'intégrer dans le modèle une précision sur la géométrie des failles dont il n'est pas possible de disposer actuellement.

Enfin, l'étude des différents mécanismes d'action conduit à identifier le modèle pénétrant, où le détachement d'une bulle entraîne le renouvellement du volume qu'elle occupait par de la solution issue du milieu réactionnel, comme étant le mieux à même de prendre en compte l'impact du bullage sur le transport de matière dans les failles.

5.4. Intégration du rôle des bulles dans le modèle

L'intégration du rôle des bulles représente la partie la plus compliquée dans le développement du modèle, notamment du fait que :

- aucun modèle de réaction solide-liquide, où la réaction possède les caractéristiques d'être autocatalysée et de générer un bullage n'a été trouvé dans la littérature,
- les travaux portant sur l'intégration du transport de matière lors du détachement d'une bulle dans un modèle s'avèrent ne pas être applicable dans le cas du modèle développé.

Ce paragraphe propose une démarche pour intégrer le bullage et son effet sur le transport de matière dans le modèle.

Après un rappel de certains résultats du chapitre 3, sur lesquels se fonde ce paragraphe, l'étude de la réactivité dans une faille de grande profondeur et en l'absence de bullage est présentée. Elle fait apparaître que le volume de la faille se comporte, au-delà d'une certaine profondeur, comme un élément de volume confiné (c'est-à-dire qui évolue sans interaction avec l'extérieur).

La seconde partie présente l'impact du détachement d'une bulle, dont l'effet sur le transport de matière sera intégré à l'aide du modèle pénétrant. Cette approche fait apparaître des cycles de réactivité dans la faille en raison de l'éjection périodique de bulles et du renouvellement du volume de la faille par de la solution issue du milieu réactionnel que cela entraîne. Il est ainsi possible d'exprimer la réactivité dans les failles sous la forme d'une réactivité moyenne.

5.4.1. Rappel des résultats du chapitre 3

Le paragraphe 3.1.2, page 132, est consacré à l'étude de la réactivité d'un système autocatalysé dans un élément de volume confiné. L'équation 5.3 présente l'expression de la vitesse de la réaction normée par rapport à la vitesse initiale en fonction du taux de réactif restant X :

$$\frac{v}{v_0} = X^{n_1} + \omega\, X^{n_2}\,(1-X)^p \qquad 5.3$$

Les expressions de X et ω sont rappelées dans les équations 5.4 et 5.5 :

$$X = \frac{C_R}{C_{R,0}} \qquad 5.4$$

$$\omega = \frac{k_c}{k_{nc}} \left(\frac{\nu_Z}{\nu_R}\right)^p C_{R,0}^{n_2+p-n_1} \qquad 5.5$$

Pour une concentration initiale en acide nitrique de 4,73 mol.l^{-1}, une température de 70 °C, et en considérant les valeurs {3 ; 2 ; 1} pour les paramètres {n_1 ; n_2 ; p}, il vient que $\omega \approx 1073$. La figure 5.5 présente l'allure de la vitesse de la réaction normée par rapport à la vitesse initiale en fonction du taux de réactif restant dans ce cas.

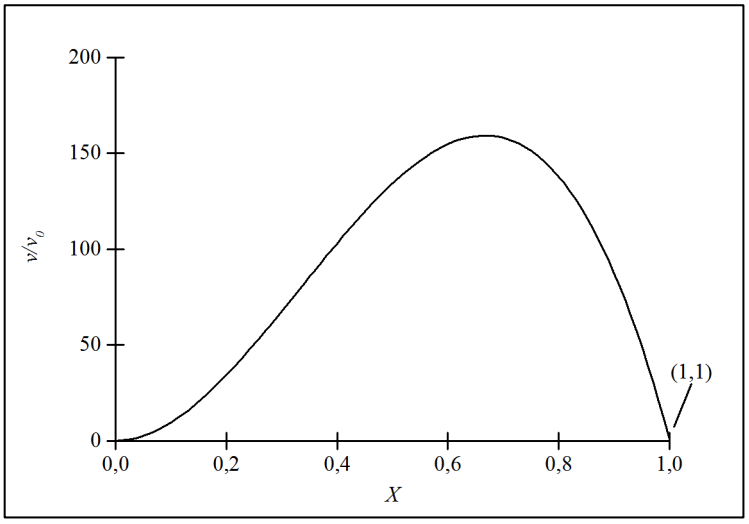


Figure 5.5 – Vitesse de réaction normée dans un volume parfaitement confiné

Plusieurs hypothèses sont faites pour arriver à ce résultat :

- l'espèce autocatalytique ne se dégrade pas,
- le transport de matière est infiniment rapide (la concentration des différentes espèces est homogène dans tout le volume),
- la surface entourant l'élément de volume n'évolue pas au cours de la réaction.

5.4.2. Étude de la réactivité du fond d'une faille

Comme il a été au vu au paragraphe 3.2, page 136, le fond d'une faille atteint les cinétiques les plus élevées avant le reste de la faille : c'est donc également en ce point que les sursaturations nécessaires à la nucléation des bulles seront atteintes en premier. Ce point est important : le fait que la bulle se forme dans le fond de la faille signifie que c'est la totalité du volume de la faille qui sera renouvelée lorsque la bulle se détache.

La connaissance de la sursaturation dans le fond de la faille est donc un élément important : la réactivité est fortement impactée par l'atteinte d'une sursaturation suffisante pour la formation des bulles, et vice-versa, la réactivité déterminant à l'inverse la sursaturation dans les failles.

L'expression de la réactivité présentée au paragraphe précédent est obtenue selon plusieurs hypothèses, qui ont été rappelées : toutes ne sont pas rencontrées dans la réalité, notamment le fait que le transport de matière soit infiniment rapide, et que le volume soit parfaitement confiné. Se pose alors la question de l'allure de la courbe de réactivité dans une faille lorsque ces hypothèses ne sont pas rencontrées.

Afin de répondre à cette interrogation, des simulations numériques utilisant le logiciel Comsol, similaires à celles présentées au paragraphe 3.2, page 136, ont été réalisées. La géométrie diffère de celle du chapitre 3, et est présentée à la figure 5.6, en prenant pour cotes :

- l = 100 µm,
- E = 100 µm,
- l_f = 5 µm,
- p_f = 10, 50, 100 et 1000 µm.

Tout comme au chapitre 3, la réaction est simulée par des flux entrant et sortant au niveau des arêtes représentant l'interface solide-liquide (arêtes en rouges sur la figure 5.6 - B).

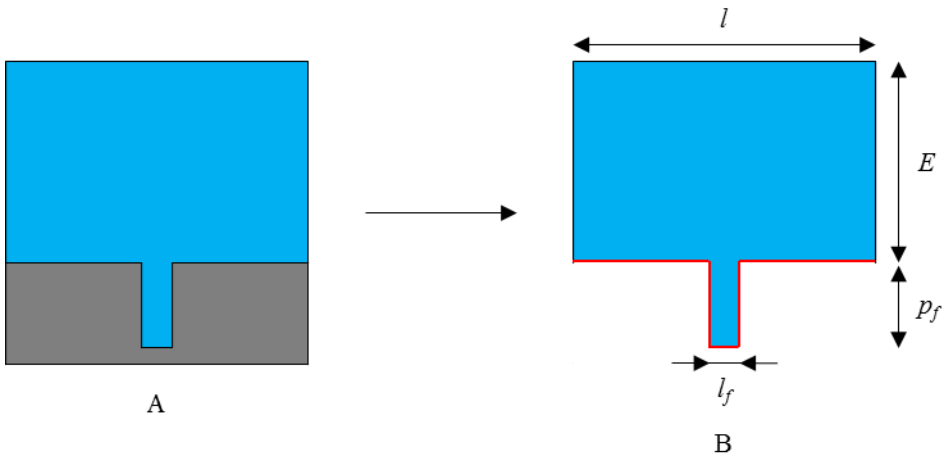


Figure 5.6 – Géométrie de l'étude

Les physiques utilisées définissent l'existence de deux espèces (acide nitrique et espèce catalytique) dans la géométrie. Le flux de dioxyde d'uranium dissout, proportionnel à celui de l'espèce catalytique, est donc également représenté par la physique de cette dernière. Ces deux espèces sont soumises à un transport purement diffusif dans la géométrie paramétré comme suit :

- diffusion avec un coefficient $D_i = 1 \times 10^{-9}$ $m^2.s^{-1}$,
- l'arête supérieure de la géométrie correspond à la limite entre la couche de diffusion et la solution, et admet donc une concentration fixe (5 $mol.l^{-1}$ pour l'acide nitrique et 0 $mol.l^{-1}$ pour l'espèce catalytique),
- l'arête gauche admet un flux nul,
- l'arête droite est paramétrée en symétrie de flux,
- enfin, les arêtes inférieures, qui correspondent à l'interface solide-liquide, se voit attribuer un flux paramétré pour chacune des espèces, qui simule la réaction chimique :
  - ✓ un flux sortant pour l'acide nitrique, qui est consommé, et qui est paramétré par l'équation :

$$j_{HNO_3} = -3\left(k_{nc}\, C_{HNO_3}^{n_1} + \varphi\, k_{nc}\, C_{HNO_3}^{n_2}\, C_{Cat}^{p}\right) \qquad 5.6$$

  - ✓ un flux entrant pour l'espèce catalytique, qui est produite, paramétré selon l'équation :

$$j_{Cat} = k_{nc}\, C_{HNO_3}^{n_1} + \varphi\, k_{nc}\, C_{HNO_3}^{n_2}\, C_{Cat}^{p} \qquad 5.7$$

  Ces flux reviennent à considérer les valeurs {3 ; 1} pour le couple $\{v_{HNO3}\,;\, v_{Cat}\}$. Les valeurs retenues pour $\{n_1\,;\, n_2\,;\, p\}$ sont {3 ; 2 ; 1}.

Les concentrations initiales possèdent les mêmes valeurs que celles fixées pour l'arête supérieure de la géométrie. La simulation est réalisée sur 100 s, à l'issue desquelles un état d'équilibre est assuré d'être atteint.

La figure 5.7 présente la réactivité du fond de la faille, en fonction de la concentration en réactif normée par rapport à la concentration initiale *X*, pour différentes profondeurs. La courbe de la réactivité correspondant au cas théorique rappelé au paragraphe précédent est tracée en pointillés sur cette figure.

Ces résultats apportent plusieurs informations :

- la réactivité du fond de la faille possède un comportement très similaire au cas théorique du milieu confiné, et ce, indépendamment de sa profondeur,

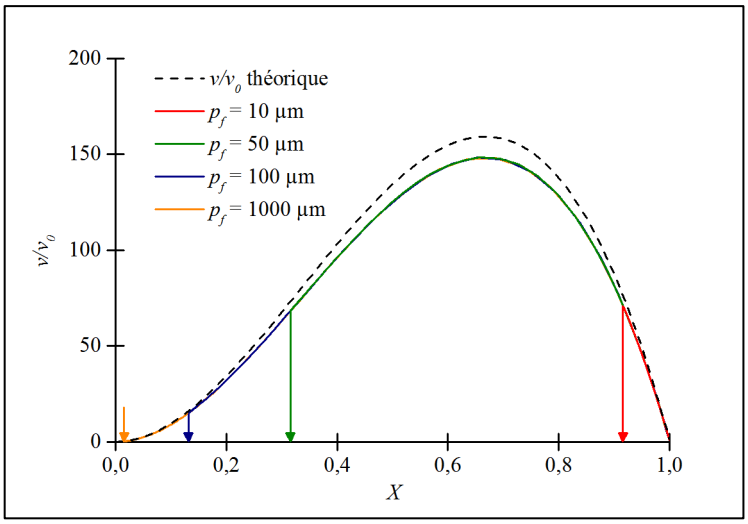


Figure 5.7 – Vitesse de réaction normée à l'équilibre au fond de la faille pour différentes profondeurs

- le fond de la faille se stabilise à une réactivité correspondant à une valeur de X d'autant plus élevée qu'elle est peu profonde. Cette valeur de X tend toutefois rapidement vers 0 avec l'augmentation de la profondeur de la faille.

Il est également possible d'observer que, pour une profondeur de 100 µm, la quasi-totalité de la courbe de réactivité est parcourue, ce qui correspond à un épuisement presque total des réactifs dans le fond de la faille.

5.4.3. Étude de la réactivité dans une faille infinie

Le fait qu'à partir de 100 µm de profondeur la courbe de réactivité soit complètement parcourue pose la question de la réactivité non plus seulement du fond, mais de la totalité de la surface au-delà de cette profondeur.

Des simulations numériques se fondant sur les mêmes bilans et conditions limites que ceux présentés au paragraphe précédent sont ainsi réalisées pour une faille de très grande profondeur (p_f = 1000 µm), simulant une faille infinie (la présence d'un fond n'impacte la réactivité que très localement).

La figure 5.8 présente la vitesse normée le long de l'interface solide-liquide pour différentes profondeurs dans la faille. Il apparaît que la courbe de réactivité est là aussi très similaire à la courbe théorique en milieu confiné, et se comporte de la même manière que le fond de la faille, lorsque la profondeur de celle-ci varie.

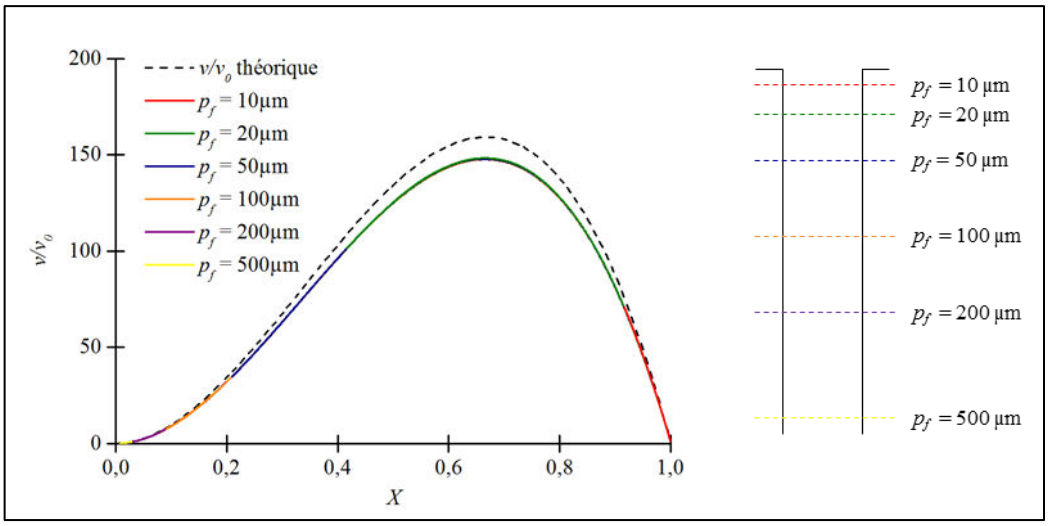


Figure 5.8 – Vitesse de réaction normée à différentes profondeurs dans une faille infinie

La consommation de la quasi-totalité des réactifs (~ 90 %) à partir d'une profondeur de 100 µm environ se traduit par le fait qu'au-delà de cette profondeur, les concentrations en réactifs et produits de la réaction, et par extension la réactivité, peuvent être considérées comme homogènes le long de la faille : ce point est illustré à la figure 5.9, qui présente la concentration en espèce catalytique le long de l'interface solide-liquide en fonction de la profondeur de la faille.

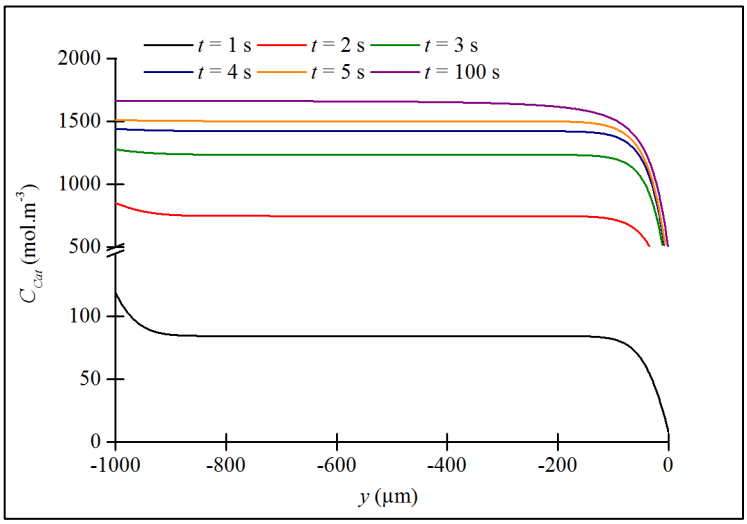


Figure 5.9 – Concentration en espèce catalytique à l'interface solide-liquide dans la faille

Il apparaît donc qu'au-delà d'une profondeur de 100 µm environ, la faille se comporte de la même manière que le fond : l'ensemble de la courbe de réactivité est parcourue, ce qui aboutit à une concentration homogène en produit de réaction dans cet élément de volume. Cela revient également à dire que cet élément de volume se comporte de manière similaire à un élément confiné.

Il est donc possible de diviser le volume d'une faille en deux éléments distincts (figure 5.10) :

- un élément (1) partant du fond de la faille, et qui s'étend jusqu'à une profondeur de 100 µm, et qui représente le volume ayant un comportement proche d'un volume parfaitement confiné,
- un second élément (2), qui s'étend d'une profondeur de 100 µm jusqu'à la surface extérieure du massif. La réactivité et les concentrations des différentes espèces ne sont pas homogènes dans cet élément, du fait du transport de matière qui installe un gradient de concentration. Il sera noté que cette profondeur dépend fortement de la géométrie de la faille, et sera vraisemblablement très inférieure à 100 µm dans le cas d'une faille évasée (voir paragraphe 3.2.3, page 142).

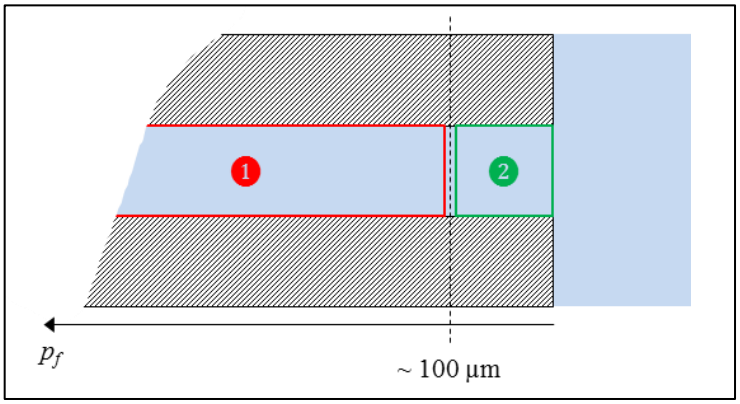


Figure 5.10 – Découpage du volume d'une faille en deux éléments distincts

Dans le cas théorique d'une faille de grande profondeur, la contribution du second élément de volume (2) est négligeable car la fraction de volume qu'il représente est faible, et, comme il sera vu dans les paragraphes suivants, grâce au renouvellement induit par le bullage, la réactivité moyenne du premier élément de volume (1) est bien supérieure.

Par la suite, c'est cette approche, qui consiste à considérer l'ensemble de la faille comme un élément de volume confiné, qui sera retenue pour intégrer l'impact du bullage sur les concentrations dans la faille, bien que présentant des écarts important avec la réalité (profondeur des failles…). Elle permet toutefois d'apporter une réponse quant à la réactivité dans les failles, et des explications aux différentes observations expérimentales qui ont été rapportées dans la littérature. Ces points seront discutés plus en détails dans la conclusion de ce paragraphe.

5.4.4. Détachement d'une bulle : impact sur la réactivité dans les failles

L'élément de volume situé le plus profondément dans la faille se comporte donc comme un élément confiné. Il est ainsi possible de décrire la réactivité dans cet élément de volume suivant l'équation 5.3 :

$$\frac{v}{v_0} = X^{n_1} + \omega\, X^{n_2}\,(1-X)^p \qquad 5.3$$

Présence d'un bullage : cycle de réactivité

Au cours de l'avancement de la réaction, les produits gazeux vont s'accumuler jusqu'à atteindre une concentration suffisante pour permettre de produire une bulle. La courbe de réactivité est parcourue jusqu'à la concentration relative *X* correspondant à l'atteinte de cette sursaturation. Lors de l'éjection de la bulle, la solution contenue dans la faille est renouvelée par de la solution issue du milieu réactionnel :

- la réactivité dans la faille est alors ramenée à celle correspondant aux conditions du milieu réactionnel,
- la courbe est à nouveau parcourue jusqu'à la formation de la bulle suivante, etc…

L'impact sur la réactivité de la faille, en s'appuyant sur le modèle pénétrant pour décrire le renouvellement de la solution induit par le détachement d'une bulle, est décrit à la figure 5.11 :

- la réactivité suit dans un premier temps la courbe correspondant au modèle théorique du volume parfaitement confiné (étape 1 sur la figure 5.11),
- avec l'augmentation de l'avancement de la réaction (diminution de *X*), les produits de la réaction, et notamment les produits gazeux s'accumulent,
- lorsque la concentration en produits gazeux atteint la valeur critique, une bulle se forme. Cette valeur critique correspond à :
  - ✓ la sursaturation nécessaire pour une nucléation de type II en l'absence de germe gazeux initial ($C^{*,II}$, étape 2 sur la figure 5.11),

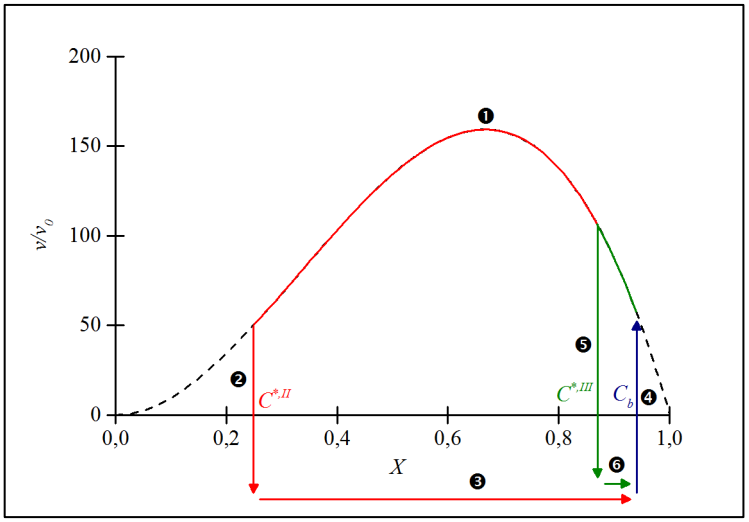


Figure 5.11 – Impact du bullage sur la réactivité dans une faille

- ✓ la sursaturation nécessaire pour une nucléation de type III en présence d'un germe gazeux initial ($C^{*,III}$, étape 5 sur la figure 5.11),

- enfin, la bulle est éjectée, et conduit à un renouvellement (au moins partiel) de la solution dans la faille par de la solution fraîche issue du milieu réactionnel (les concentrations en produits et réactifs du milieu réactionnelles, $C_{i,b}$, ne correspondent pas nécessairement à la condition $X = 1$, étapes 3 ou 6, puis 4 sur la figure 5.11).

Le cycle reprend alors, et la concentration critique de nucléation est définie par le fait qu'il persiste, ou pas, un germe gazeux dans la faille après l'éjection de la bulle.

Concentrations critiques de nucléation

Comme il a été vu au paragraphe 1.3.3, page 39, les produits gazeux de la réaction de dissolution du dioxyde d'uranium par l'acide nitrique sont le monoxyde et le dioxyde d'azote. Ces deux espèces possèdent des caractéristiques chimiques différentes, qui entraînent des différences de solubilité. Les solubilités, dans l'eau, rapportées dans la littérature sont ainsi :

- ~ 2×10^{-3} mol.l^{-1}.atm^{-1} à 25 °C pour NO [ZAC−05−01],
- ~ 2×10^{-2} mol.l^{-1}.atm^{-1} à 20 °C pour NO_2 [WEI−80−01].

La température abaissant la solubilité des gaz, le monoxyde d'azote est donc le gaz le moins soluble dans l'eau. En l'absence de données pour des solutions d'acide nitrique, il sera considéré que ce gaz est également le moins soluble dans ce milieu.

Le monoxyde d'azote étant produit en plus grande quantité lors de la réaction de dissolution, c'est ce gaz, et ses valeurs de solubilité qui détermineront les concentrations critiques de nucléation. En considérant :

- que la réaction a lieu à pression atmosphérique,
- que la solubilité ne varie quasiment pas avec la température,
- des valeurs de sursaturation σ de l'ordre de 500 pour une nucléation de type II et 10 pour une nucléation de type III (paragraphe 4.1.2, page 160).

Il vient les concentrations critiques de nucléation :

- $C^{*,II} = 10^3$ mol.m^{-3},
- $C^{*,III} = 20$ mol.m^{-3}.

Il a été vu au paragraphe 1.3.2, page 37, que pour quatre moles d'acide nitrique consommées, environ une mole de monoxyde d'azote est produite. En admettant que la faille est un élément de volume confiné, et pour une concentration initiale en acide nitrique de 5000 mol.m^{-3}, il vient alors que les concentrations critiques de nucléation sont atteintes pour :

- $X = 0{,}2$ pour une nucléation de type II,

- X = 0,984 pour une nucléation de type III.

5.4.5. Durée d'un cycle de réactivité et réactivité moyenne

La réactivité dans une faille évoluant de manière cyclique au cours du temps, il est possible de la décrire au moyen d'une réactivité moyenne.

Ainsi, pour un élément de volume V possédant une surface réactive S, il vient :

$$dt = -\frac{V}{S\ v\ \nu_{HNO_3}}\ dC_{HNO_3} \qquad 5.8$$

En définissant τ comme la durée d'un cycle de réactivité, il vient :

$$\tau = -\frac{V}{S\ \nu_{HNO_3}} \int_{x = C_{HNO_3,b}}^{x = C^*_{HNO_3}} \frac{dx}{v} \qquad 5.9$$

L'expression présentée à l'équation 5.9 peut également être abordée par la définition d'une réactivité moyenne sur le cycle effectué :

$$\tau = -\frac{V}{S\ \nu_{HNO_3}}\ \frac{C^*_{HNO_3} - C_{HNO_3,b}}{\bar{v}} \qquad 5.10$$

Soit :

$$\bar{v} = \frac{C^*_{HNO_3} - C_{HNO_3,b}}{\int_{x = C_{HNO_3,b}}^{x = C^*_{HNO_3}} \frac{dx}{v}} \qquad 5.11$$

Cette expression permet de rendre compte, dans le cadre des hypothèses avancées, de la réactivité moyenne dans une faille, sans avoir besoin d'estimer à chaque instant le volume de cette faille ainsi que la surface qui y est développée. Par ailleurs, cette approche permet de s'affranchir de tout suivi de concentration dans les failles, puisque la réactivité ne dépend dans ce cas que de la concentration en acide nitrique du milieu réactionnel et des concentrations critiques de nucléation considérées.

Il sera en revanche nécessaire de recalculer la valeur de la réactivité moyenne à chaque renouvellement de solution, en fonction des concentrations en présence dans le milieu réactionnel.

5.4.6. Conclusions sur la méthode d'intégration du rôle du bullage dans le modèle

L'intégration du rôle du bullage, localisé dans les failles du solide, s'avère être tout à la fois la partie la plus importante et la plus compliquée du modèle.

L'approche idéale consisterait vraisemblablement à résoudre les bilans de matière dans les failles à l'aide d'une discrétisation du volume (méthode de résolution par volumes finis), et à suivre l'évolution de l'interface solide-liquide sur ces éléments de volume : cette méthode, compliquée à implémenter dans le code informatique du modèle, n'a pas été retenue dans le cadre de cette étude.

Les simulations numériques réalisées sur une faille « modèle », couplées à un modèle de l'impact de l'éjection d'une bulle sur la réactivité des failles, permettent de proposer une alternative à cette approche. Cette alternative, qui présente l'avantage d'être plus simple à mettre en œuvre, permet de réaliser le couplage entre :

- le solide, et notamment les sites préférentiels d'attaque,
- le milieu réactionnel, et les différentes espèces présentes en solution,
- et les vitesses mesurées en solution.

Il est ainsi proposé de considérer l'ensemble du volume de la faille comme un élément de volume parfaitement confiné. Cette hypothèse permet de :

- modéliser l'impact de l'éjection d'une bulle, suivant le modèle pénétrant, en matière de réactivité,
- définir une réactivité moyenne dans la faille pour un cycle de réactivité en fonction de la concentration critique de nucléation, et de la concentration de la solution renouvelant le volume de la faille.

Cette approche apporte plusieurs éléments intéressants :

- elle permet de définir une nouvelle approche pour l'optimum de fonctionnement : il existe une concentration de renouvellement $C_{i,b}$, pour laquelle la réactivité moyenne est maximale, et qui dépend directement de la concentration critique de nucléation,
- elle pourrait constituer une explication à la composition des gaz en ciel de réacteur, et à son évolution : la solubilité beaucoup plus élevée du dioxyde d'azote lui permet de se maintenir en solution plus longtemps que le monoxyde d'azote, et d'en sortir en plus faibles quantités. Il est toutefois probable que ces observations soient avant tout fortement liées aux équilibres chimiques entre ces différentes espèces.

5.5. Présentation du modèle

La définition d'une méthode de prise en compte du bullage dans les failles permet de développer un modèle pour la dissolution de massifs frittés de dioxyde d'uranium en milieux nitriques.

Le code informatique de ce modèle fonctionne sous Scilab 5.5.0, et est présenté en annexe.

Ce modèle se divise en plusieurs étapes :

- un traitement du massif, qui aboutit à la découpe de celui-ci en couches de fragments,
- une résolution des bilans de matière prenant en compte :
  - ✓ la réaction dans les failles,
  - ✓ la contribution des fragments libérés.

Le traitement de la géométrie réalisé, la simulation de la dissolution du massif peut commencer. Cette simulation consiste à résoudre, pour un pas de temps Δt donné, un ensemble de bilans de matière. Plusieurs variables permettent de suivre les paramètres d'intérêts : concentration en nitrate d'uranyle dans le mélange réactionnel, rayon du massif et des fragments des différentes couches…

La simulation est exécutée sous forme d'une boucle conditionnelle, dont la condition d'arrêt correspond à la dissolution totale de l'ensemble des solides (rayons de la pastille et de tous les fragments nuls).

5.5.1. Préparation du solide : fragments de matière et failles

Le solide est considéré comme étant composé :

- de fragments sphériques de dioxyde d'uranium de rayon $R_{g,0}$,
- d'un « ciment », lui aussi composé de dioxyde d'uranium et qui relie ces fragments entre eux. Ce « ciment » représente la matière qui sera attaquée préférentiellement, et permet de simuler les failles et leur développement.

Le solide est alors découpé en couches de fragments. L'épaisseur de chaque couche est égale au diamètre des fragments, conduisant à un nombre de couches N. Un exemple, dans le cas d'un solide cylindrique, est donné à la figure 5.12.

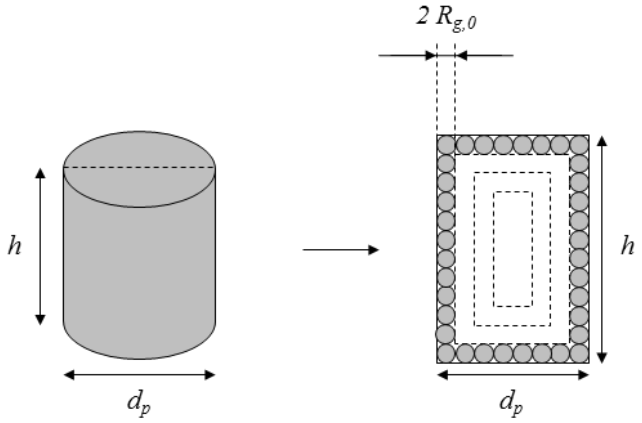


Figure 5.12 – Couches successives dans le cas d'une géométrie cylindrique

Un calcul du nombre de fragments par couche est effectué. Pour cela, la fraction de volume constituant les sites préférentiels d'attaque, ε, est définie. Il vient alors :

$$N_{g,i} = \frac{(1-\varepsilon) \times Volume\ de\ la\ couche}{\frac{4}{3}\pi\ R_{g,0}^3} \qquad 5.12$$

Où $N_{g,i}$ est le nombre de fragments dans la couche i.

Un calcul de la surface réactive du fond des failles est effectué en considérant que celles-ci ont une géométrie de type parallélépipède rectangle entre les fragments (figure 5.13). En considérant que la hauteur est constante, et égale à l'épaisseur de la couche (soit 2 $R_{g,0}$), il vient la surface réactive développé par les failles dans une couche i :

$$S_{failles,i} = \frac{\varepsilon \times Volume\ de\ la\ couche}{2\ R_{g,0}} \qquad 5.13$$

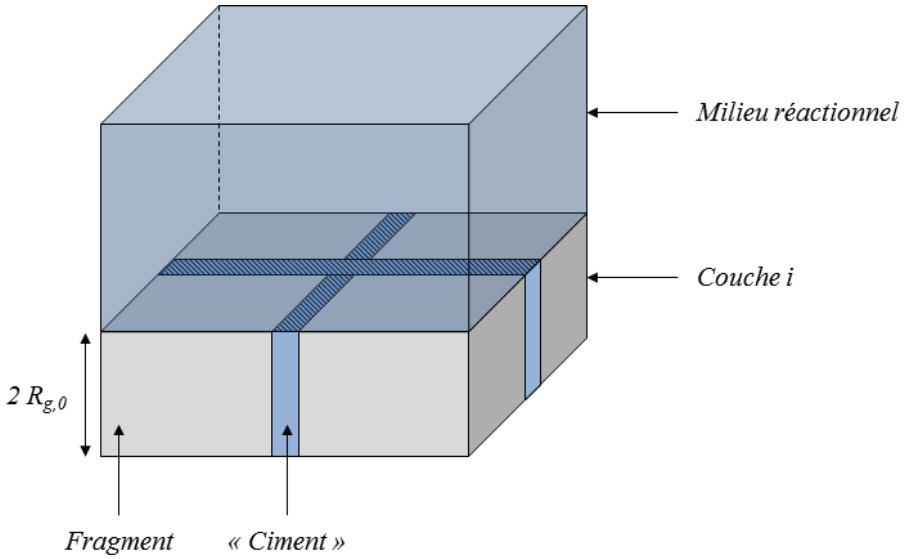


Figure 5.13 – Calcul de la surface réactive des failles

Les résultats de ce traitement sont sauvegardés dans une matrice utilisée par le programme.

5.5.2. Bilans de matière dans le milieu réactionnel

L'un des éléments clefs du modèle est constitué par les bilans sur les différentes espèces chimiques dans le milieu réactionnel.

Ces bilans permettent :

- de faire évoluer les différentes vitesses de réaction au cours de la simulation,
- de fournir un certain nombre de données « sondées », comme la quantité de dioxyde d'uranium dissout dans le milieu réactionnel au cours du temps, qui pourront être comparées à des données mesurées expérimentalement.

Les équations de réaction retenues pour réaliser ces bilans sont :

- pour la réaction non-catalysée :

$$UO_2 + {}^{8}/_{3}\ HNO_3 \rightarrow UO_2(NO_3)_2 + {}^{2}/_{3}\ NO + {}^{4}/_{3}\ H_2O + Cat \qquad 5.14$$

- pour la réaction catalysée :

$$UO_2 + {}^{8}/_{3}\ HNO_3 + Cat \rightarrow UO_2(NO_3)_2 + {}^{2}/_{3}\ NO + {}^{4}/_{3}\ H_2O + 2\ Cat \qquad 5.15$$

La réaction secondaire considérée est rigoureusement une réaction autocatalysée :

- la stœchiométrie n'est pas modifiée,
- le catalyseur n'est pas consommé,
- la réaction reste quantitative.

Les bilans pour les différentes espèces dans le milieu réactionnel sont de la forme :

$$Accumulation = Production + Entrée - Sortie \qquad 5.16$$

Les termes, d'entrée, de sortie et d'accumulation de cette équation sont donnés aux équations 5.17 à 5.19, les conditions aux limites étant précisées dans le paragraphe 5.6.1, page 231 :

$$Entrée = Q\ C_{i,A} \qquad 5.17$$

$$Sortie = Q\ C_{i,b}(t) \qquad 5.18$$

$$Accumulation = V_r\ \frac{C_{i,b}(t + \Delta t) - C_{i,b}(t)}{\Delta t} \qquad 5.19$$

Le terme de production est plus compliqué, car il résulte de la contribution :

- des fragments déchaussés qui se dissolvent dans le milieu réactionnel, et dont la contribution est donnée à l'équation 5.20 :

$$Production\ fragments = \sum_{j=1}^{j=N} \delta_j\ N_{g,j}\ 4\ \pi\ R_{g,j}^2\ \nu_i\ v \qquad 5.20$$

- des failles, dont la contribution est exprimée à l'équation 5.21 :

$$Productions\ failles = \nu_i\ S_{failles,j}\ \bar{v} \qquad 5.21$$

Les termes de production sont positifs ou négatifs selon l'espèce considérée, qui est soit consommée soit produite par la réaction.

Au final, il est possible, en s'appuyant sur ce bilan, d'exprimer la concentration de l'espèce *i* à $t + \Delta t$ en fonction de sa concentration à *t*, selon l'équation 5.22 :

$$C_{i,b}(t+\Delta t) = C_{i,b}(t) + \left(Q\ \left(C_{i,A} - C_{i,b}(t)\right) \pm \nu_i\ S_{failles,j}\ \bar{v} \pm \sum_{j=1}^{j=N} \delta_j\ N_{g,j}\ 4\ \pi\ R_{g,j}^2\ \ \nu_i\ v \right) \frac{\Delta t}{V_r} \qquad 5.22$$

Il sera noté que le réacteur n'est le plus souvent pas hermétique au gaz (pour des problèmes de pression), et que le milieu réactionnel est parcouru pas un nombre important de bulles issues de la surface du solide. Le gaz ne peut donc, selon toute vraisemblance, pas s'accumuler au-delà d'une certaine concentration, car il s'échappe du milieu réactionnel :

- en diffusant au travers de l'interface milieu réactionnel-ciel du réacteur,
- en diffusant dans les bulles qui parcourent le milieu réactionnel avant de s'échapper par le ciel du réacteur.

Ainsi sa concentration est bornée et ne peut dépasser une certaine valeur (exprimée en multiple de sa solubilité).

D'après le paragraphe 1.4, page 54, il est possible que gaz et espèce catalytique soient liés par des équilibres chimiques. Le fait de borner la concentration en gaz revient, dans le cadre de cette hypothèse, à borner également la concentration en espèce catalytique dans le milieu réactionnel. Cette hypothèse peut être activée dans les simulations au moyen d'une première variable qui indique au programme si les concentrations en gaz et en espèce catalytique sont liées, et d'une seconde qui précise dans quelle proportion.

Enfin, ce modèle fait l'hypothèse que les fragments ne sont pas attaqués avant leur libération.

5.5.3. Calcul de la réactivité moyenne dans les failles

Afin de pouvoir calculer les bilans pour chaque pas de temps, il est important de connaître la vitesse moyenne de réaction dans les failles.

Celle-ci est calculée selon la méthodologie présentée au paragraphe 5.4, page 214, avec quelques éléments de calcul supplémentaires.

Le premier de ces éléments vise à prendre en compte les différents types de nucléation (II et III). Pour ce faire, un coefficient ψ est défini et représente le nombre de bulles qui nucléent selon le type III pour une bulle qui nuclée selon le type II.

L'expression de la réactivité moyenne devient dans ce cas :

$$\bar{v} = \frac{1}{1+\psi}\left(\frac{C^{*,II}_{HNO_3} - C_{HNO_3,b}}{\int_{x=C_{HNO_3,b}}^{x=C^{*,II}_{HNO_3}} \frac{dx}{v}} + \psi \frac{C^{*,III}_{HNO_3} - C_{HNO_3,b}}{\int_{x=C_{HNO_3,b}}^{x=C^{*,III}_{HNO_3}} \frac{dx}{v}}\right) \quad 5.23$$

La seconde modification vise à intégrer la surface réactive totale présente dans les failles. Pour cela, les fragments de matière sont représentés par des cubes de volume équivalent. La longueur de l'arête de ces cubes est alors donnée selon l'expression :

$$a = \left(\frac{4}{3}\,\pi\, R_{g,0}^3\right)^{1/3} \quad 5.24$$

Il est alors possible de définir la surface totale qui est développée dans les failles, pendant l'attaque d'une couche de fragments *i*, selon l'équation 5.25 (figure 5.14) :

$$S_{tot,i} = S_{failles,i} + 4\,a^2\,\frac{P_f}{2\,R_{g,0}}\,N_{g,i} \quad 5.25$$

La réactivité moyenne est alors modifiée pour prendre en compte cette surface supplémentaire :

$$\bar{v} = \frac{S_{tot,i}}{S_{failles,i}}\,\frac{1}{1+\psi}\left(\frac{C^{*,II}_{HNO_3} - C_{HNO_3,b}}{\int_{x=C_{HNO_3,b}}^{x=C^{*,II}_{HNO_3}} \frac{dx}{v}} + \psi \frac{C^{*,III}_{HNO_3} - C_{HNO_3,b}}{\int_{x=C_{HNO_3,b}}^{x=C^{*,III}_{HNO_3}} \frac{dx}{v}}\right) \quad 5.26$$

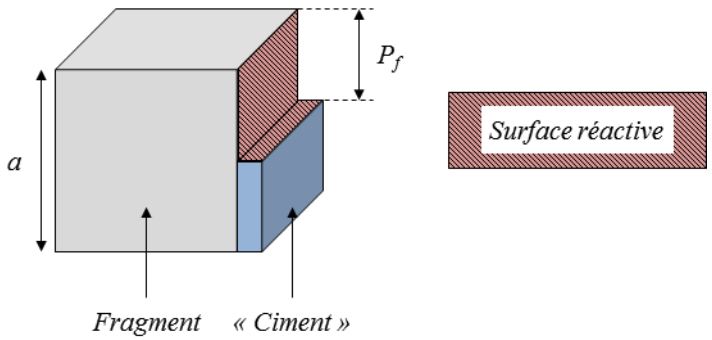


Figure 5.14 – Surface réactive totale dans une faille

Il est également nécessaire d'exprimer les concentrations critiques de nucléation en fonction de l'acide nitrique et non pas en gaz pour pouvoir réaliser le calcul de la réactivité moyenne dans les failles. La concentration en gaz dissout du milieu réactionnel ne pouvant pas dépasser la saturation, alors que l'acide nitrique continue d'être consommé, ces valeurs continueront d'évoluer tout au long de la simulation, et sont calculées selon l'équation 5.27 :

$$C^*_{HNO_3} = C_{HNO_3,b} - \frac{\gamma_{HNO_3}}{\gamma_{NO}}\left(C^*_{NO} - C_{NO,b}\right) \quad 5.27$$

Enfin, comme il a été dit précédemment, la concentration du gaz dans le milieu réactionnel ne peut dépasser sa solubilité, ce qui peut également revenir à borner la concentration en espèce catalytique dans le milieu réactionnel.

Les concentrations en acide nitrique et en espèce catalytique ne sont alors plus liées dans le milieu réactionnel, mais uniquement sur un cycle de réactivité. Ce point est pris en compte dans le calcul de la vitesse moyenne de réaction dans les failles en modifiant l'expression de la vitesse selon l'équation 5.28, où *x* correspond à la variable d'intégration.

$$v = k_{nc}\, x^{n_1} + k_c\, x^{n_2} \left(C_{Cat,b} + \frac{\nu_{Cat}}{\nu_{HNO_3}} \left(C_{HNO_3,b} - x \right) \right)^p \qquad 5.28$$

5.5.4. Creusement des failles, libération des couches de fragments

La réaction dans les failles entraîne le creusement de celles-ci. Ce creusement s'exprime à l'aide de l'équation :

$$p_f(t + \Delta t) = p_f(t) + \nu_{UO_2} \frac{M_{UO_2}}{\rho_{UO_2}} \bar{v}\, \Delta t \qquad 5.29$$

La profondeur des failles ne peut dépasser l'épaisseur d'une (ou plusieurs) couche de fragments : la couche est alors libérée.

Ainsi, lorsque la profondeur des failles dépasse cette valeur, l'épaisseur d'une couche de fragments lui est soustraite, et la couche de fragments extérieure est libérée dans le milieu réactionnel. L'épaisseur de la couche libérée est également soustraite au massif (suivant la géométrie de celui-ci : rayon, hauteur…).

5.5.5. Consommation des fragments des couches libérées

Enfin, la consommation des fragments des couches libérée est calculée à chaque pas de temps. Pour cela, la vitesse de réaction est convertie en mètres par seconde :

$$R_{g,i}(t + \Delta t) = R_{g,i} - \gamma_{UO_2} \frac{M_{UO_2}}{\rho_{UO_2}} v\, \Delta t \qquad 5.30$$

Lorsque le rayon des fragments d'une couche devient négatif ou nulle, celui-ci est ramené à 0, et il est indiqué dans le programme que les fragments de cette couche ont été intégralement dissout.

5.5.6. Conclusions sur le modèle

Le modèle de dissolution proposé se fonde sur les phénomènes observés dans les chapitres précédents. Ce modèle est composé de plusieurs blocs, visant à prendre en compte ces différents phénomènes :

- un traitement du solide initial, afin de le découper en couches constituées de fragments : ce traitement permet de simuler le délitement du solide,
- un bilan de matière dans le milieu réactionnel, où la consommation des fragments et le creusement des failles sont pris en compte,
- une gestion spécifique de la réactivité dans les failles, qui permet de rendre compte des cycles de réactivité en leur sein.

Il sera noté que le transport de matière dans les couches de diffusion entourant les fragments, qui devient limitant au-delà d'une certaine concentration en espèce autocatalytique, n'a pas été inclus dans le modèle.

De plus, la réaction du dioxyde d'uranium avec l'acide nitrique est fortement exothermique (Bourrasseau [BOU−10−01] rapporte une enthalpie de réaction de 419 $kJ.kg^{-1}$ de matière lourde), et il est donc vraisemblable que la température du liquide dans les failles soit supérieure à celle du milieu réactionnel selon le même principe de confinement que pour le transport de matière. Cette élévation de température entraînerait ainsi des cinétiques plus élevées (voir paragraphe 2.6.2, page 107) dans les failles. Cet effet n'a pas été étudié, et n'est donc pas implémenté dans le modèle.

5.6. Résultats obtenus avec le modèle

Les paragraphes ci-après présentent dans un premier temps les résultats de la simulation numérique réalisée avec des paramètres « standards ».

Ces résultats permettent par la suite de discuter des effets sur les vitesses de dissolution de modification de certains paramètres (seuls les paramètres modifiés par rapport aux conditions standards seront précisés par la suite), comme par exemple :

- la concentration du gaz dans le milieu réactionnel,
- un fonctionnement en continu, et la composition de l'alimentation.

5.6.1. Simulation numérique avec les conditions « standards »

Les conditions standards sont données dans les tableaux 5.1 à 5.4.

Tableau 5.1 – Paramètres géométriques standards

$d_{p,0}$	5 mm	$R_{g,0}$	10 µm
h_0	10 mm	$p_{f,0}$	0 m
ε	0,1		

Tableau 5.2 – Paramètres physico-chimiques standards

M_{UO_2}	0,2700277 kg.mol^{-1}	ρ_{UO_2}	10970 kg.m^{-3}
σ^{II}	500	σ^{III}	10
$C_{NO,eq}$	2 mol.m^{-3}	$\sigma_{NO,b,max}$	1

Tableau 5.3 – Paramètres cinétiques standards

k_{nc}	$1{,}16 \times 10^{-16}$	k_c	$3000 \times k_{nc}$
n_1	3	n_2	2
p	1		

Tableau 5.4 – Paramètres standards du réacteur

V_r	5×10^{-5} m^3	Q	0 m^3.s^{-1}
$C_{HNO_3,A}$	5000 mol.m^{-3}	$C_{Cat,A}$	0 mol.m^{-3}
$C_{NO,A}$	0 mol.m^{-3}	$C_{UO_2(NO_3)_2,A}$	0 mol.m^{-3}
$C_{HNO_3,b,0}$	5000 mol.m^{-3}	$C_{Cat,b,0}$	0 mol.m^{-3}
$C_{NO,b,0}$	0 mol.m^{-3}	$C_{UO_2(NO_3)_2,b,0}$	0 mol.m^{-3}

Il est précisé en complément que :

- les coefficients stœchiométriques sont ceux des équations 5.14 et 5.15,
- la concentration de l'espèce catalytique n'est pas liée à celle du gaz dans ce cas,
- la profondeur des pores à laquelle la libération d'une couche de fragments a lieu correspond à l'épaisseur de ces couches.

La durée nécessaire pour la dissolution totale de la matière dans le cas de cette simulation est de 2 h 20 min environ. Les concentrations en acide nitrique et en nitrate d'uranyle au cours du temps sont présentées à la figure 5.15.

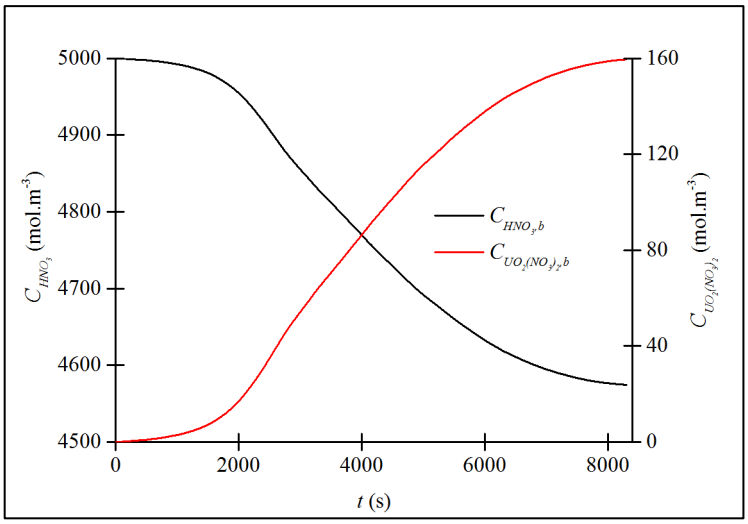


Figure 5.15 – Concentrations en acide nitrique et nitrate d'uranyle au cours du temps

L'espèce catalytique n'est pas représentée, car, dans le cas de cette simulation, elle suit la concentration en nitrate d'uranyle.

L'évolution de la concentration en nitrate d'uranyle présente une période d'induction, qui est l'un des éléments caractéristique de la dissolution du dioxyde d'uranium dans l'acide nitrique, d'une durée de 30 min environ. Passé cette période, la concentration en nitrate d'uranyle continue d'augmenter de manière quasi linéaire. Cette augmentation ralentit en fin de réaction, la quantité de solide finissant par décroître.

La figure 5.16 présente l'évolution de la concentration en monoxyde d'azote dissout en solution, qui se stabilise à la limite paramétrée dans le modèle au bout de 15 min environ.

La solution est saturée en gaz au bout d'une vingtaine de minutes, et le reste pendant la suite de la réaction, aucun mécanisme de dégazage de la solution n'ayant été implémenté dans le modèle.

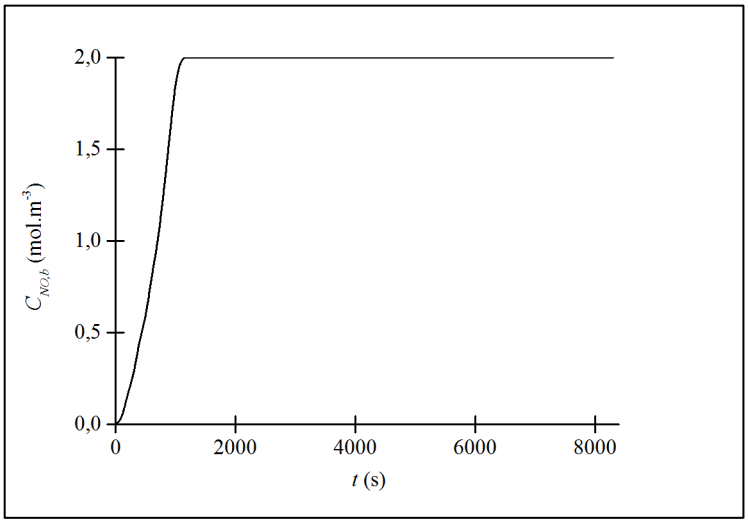


Figure 5.16 – Concentrations en gaz au cours du temps

La figure 5.17 présente l'évolution de la réactivité dans les failles au cours de la simulation. Les premiers cycles de réactivité y sont représentés. Ils résultent du creusement des failles et de la libération des couches de fragments : la profondeur des pores diminue alors brusquement (et donc la surface réactive en leur sein), et la réactivité dans la faille avec elle. Puis, les pores se creusant à nouveau, la réactivité augmente également.

Enfin, l'augmentation des concentrations en produits de réaction (gaz et catalyseur) dans le milieu réactionnel entraîne une élévation de la réactivité moyenne au cours de la simulation.

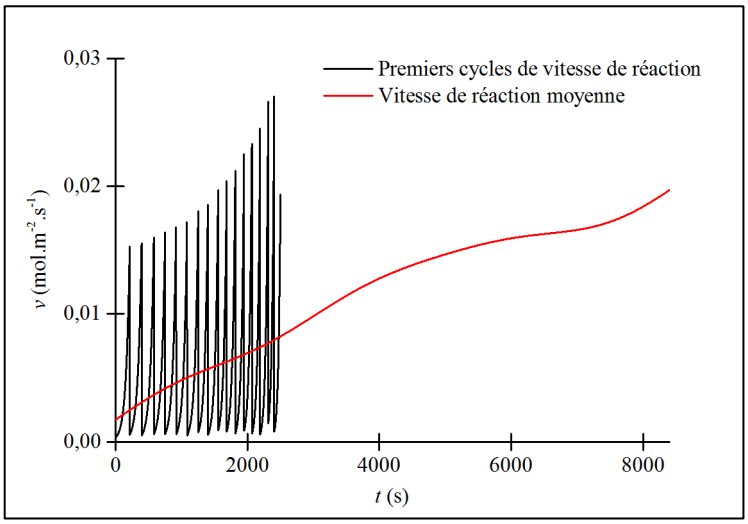


Figure 5.17 – Réactivité dans les failles au cours du temps

En revanche, la disparition totale de la pastille correspond quasiment à la durée totale de réaction. Ce point est surprenant au vu de ce qui a été rapporté au paragraphe 2.2, page 90, à savoir que le délitement de la pastille est plus rapide que la dissolution des fragments délités. Cela peut s'expliquer par :

- le fait que les observations du délitement de la pastille et de la dissolution des fragments délités ont été réalisées dans des solutions fraîches contenant donc peu de produits de la réaction, contrairement aux conditions de la simulation où l'accumulation de ces produits est importante,
- la non-prise en compte du transport de matière dans la couche de diffusion entourant les solides. Ceci peut entraîner des vitesses de dissolution simulées supérieures aux vitesses rencontrées dans la réalité, et tend à invalider le modèle sur ce point.

La comparaison des résultats avec les données de la littérature est rendu délicate par plusieurs aspects :

- les courbes trouvées ne sont pas acquises dans les mêmes conditions que celles disponibles pour la simulation,
- certaines conditions ne sont pas communiquées par les auteurs.

Malgré ces difficultés, la figure 5.18 présente une comparaison entre l'évolution de la fraction de masse dissoute en fonction du temps réduit obtenue avec le modèle et celles rapportées par Shabbir et coll. [SHA−68−01].

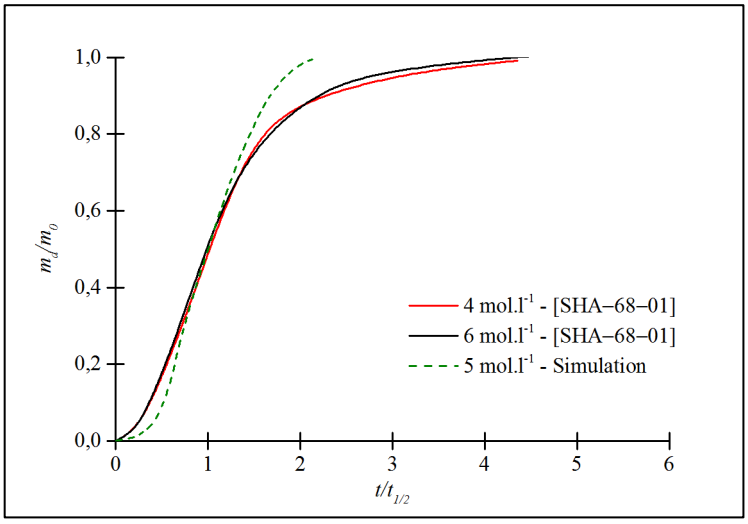


Figure 5.18 – Comparaison des vitesses de dissolution avec les données de Shabbir et coll. [SHA−68−01]

Les résultats du modèle peuvent être jugés satisfaisants, notamment au vu des différences avec les conditions des auteurs :

- paramètres géométriques inconnus,
- volume réactionnel, et masse de solide initiale inconnus,
- température de 95 °C.

En effet, malgré ces différences, le temps de dissolution total reste cohérent avec ceux présentés par les auteurs, et l'allure des courbes est similaire. Il est également cohérent avec ceux rapportés par Leudet et Mugnier [LEU−85−01], qui, à 70 °C et pour une concentration initiale en acide nitrique de 4 $mol.l^{-1}$, rapportent des temps de dissolution totale de l'ordre de 2 h environ.

5.6.2. Effet de la concentration du gaz dans le milieu réactionnel

L'un des paramètres dont il est intéressant d'observer les effets est la concentration limite en gaz dans le milieu réactionnel. En effet, l'un des phénomènes caractéristiques rapporté lors de la dissolution du dioxyde d'uranium dans l'acide nitrique est la diminution des cinétiques avec l'augmentation de l'agitation. Ce point a été traité en détails au paragraphe 1.4.1, page 54.

L'agitation du milieu réactionnel se traduit notamment par des échanges améliorés entre le ciel du réacteur et la solution, ce qui entraîne une diminution de la concentration en gaz dans la solution.

Dans le cas où les concentrations en gaz et en espèce catalytique ne sont pas liées, et pour des valeurs de sursaturation limites dans le milieu réactionnel $\sigma_{NO,b,max}$ = {0,5 ; 1 ; 5 ; 9}, aucun effet n'est observable sur les vitesses de dissolution.

En effet, dans ce cas, la concentration en espèce catalytique continue d'augmenter librement au cours de la réaction. Les concentrations en gaz et en espèces catalytiques impactent la cinétique globale de dissolution de manières différentes :

- la concentration en gaz n'a d'effet que sur la réactivité dans les failles, en définissant la longueur du tronçon de courbe de réactivité à parcourir pour pouvoir nucléer,
- la concentration en espèce catalytique a deux effets :
  - ✓ sur la vitesse de dissolution des fragments déchaussés,
  - ✓ sur la réactivité dans les failles, mais de manière beaucoup plus importante : elle définit, avec la concentration en acide nitrique, la position du début de tronçon de courbe de réactivité à parcourir (la réactivité moyenne augmente ainsi d'autant).

En revanche, lorsqu'espèce catalytique et gaz sont liés, avec une concentration en espèce catalytique égale à celle du gaz, l'effet du paramètre $\sigma_{NO,b,max}$ est visible. La figure 5.19 présente ainsi l'évolution de la concentration en nitrate d'uranyle dans le milieu réactionnel au cours du temps, pour les différentes valeurs de $\sigma_{NO,b,max}$.

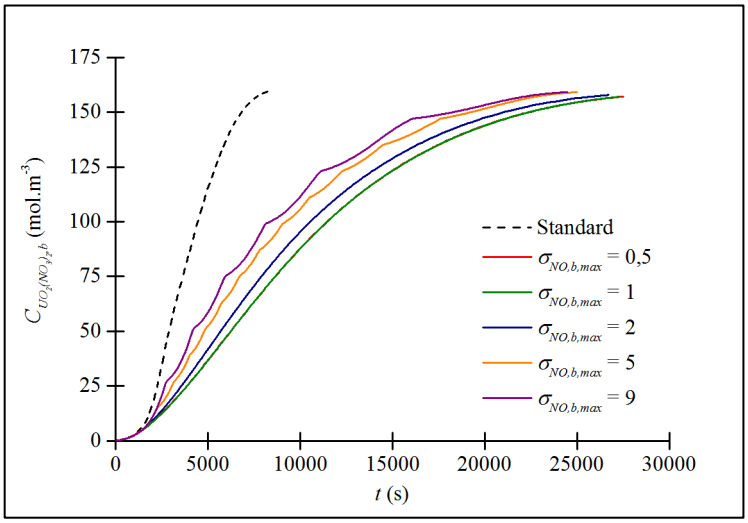


Figure 5.19 – Influence de la concentration limite de gaz dans le milieu réactionnel dans le cas où gaz et espèce catalytique sont liés

Ce point est intéressant car il permet d'apporter une explication à la diminution des cinétiques observée lors de l'augmentation de l'agitation. En effet, comme il a été dit au paragraphe 5.5.3, page 228, le gaz dissout dans le milieu réactionnel s'en échappe par deux mécanismes :

- en diffusant dans les bulles de gaz qui traversent le milieu réactionnel qui s'échappent par la suite par le ciel du réacteur,
- en diffusant au travers de l'interface solide-liquide formée dans le ciel du réacteur.

Or, l'augmentation de l'agitation améliore selon toute vraisemblance le transport au travers de l'interface solide-liquide, abaissant d'autant plus la concentration en gaz dans le milieu (ce qui est simulé par des valeurs de $\sigma_{NO,b,max}$ plus basses). Gaz et espèce catalytique étant liés, la concentration de cette dernière baisse également, et la réactivité globale du système avec elle.

5.6.3. Effet d'un fonctionnement en continu et de la composition de l'alimentation

L'autre paramètre étudié est le débit d'alimentation du réacteur. Ce paramètre est intéressant car, comme il a été vu au paragraphe 1.1.2, page 30, le procédé de dissolution employé actuellement à l'usine AREVA de La Hague est un procédé de dissolution fonctionnant en continu. Bien que ne permettant pas de simuler le dissolveur, l'ajout d'un débit d'alimentation permet de donner quelques pistes sur les effets du débit d'alimentation dans différents cas.

Il sera noté que le réacteur fonctionnant en continu, et afin de faciliter la lecture des résultats, les courbes de dissolution seront exprimées en fraction de solide restant à dissoudre en fonction du temps.

Ainsi, dans le cas où les concentrations en espèce catalytique et gaz ne sont pas liées, l'ajout d'un flux entrant de matière, composé d'acide nitrique à 5000 $mol.m^{-3}$, entraîne systématiquement une augmentation du temps nécessaires à une dissolution totale. Cette augmentation est d'autant plus importante que le débit est élevé (figure 5.20).

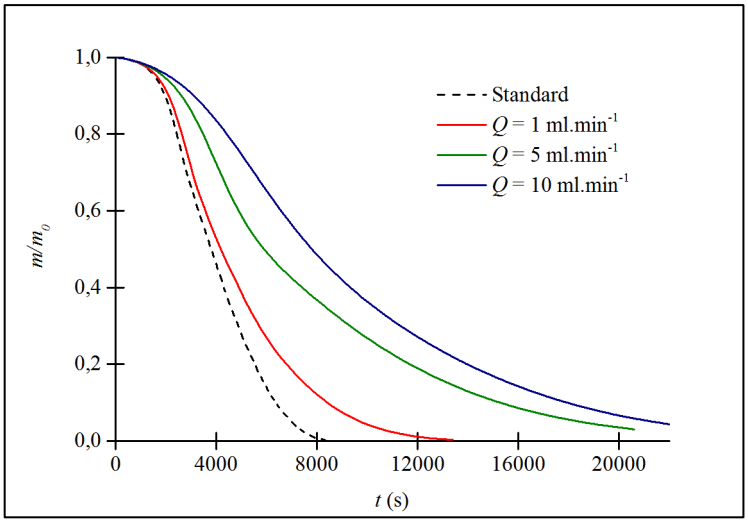


Figure 5.20 – Fraction de solide restant à dissoudre et influence du débit d'alimentation dans le cas où les concentrations en gaz et en espèce catalytique ne sont pas liées

Cette observation est également valable pour le cas où les concentrations en gaz et en espèce catalytique sont liées, bien que dans ce cas, la variation du débit n'ait que peu d'influence sur les vitesses de dissolution (figure 5.21).

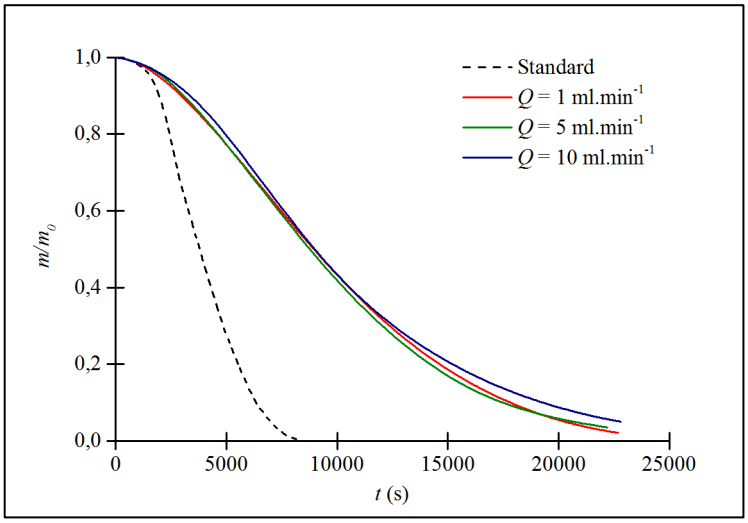


Figure 5.21 – Influence du débit d'alimentation dans le cas où les concentrations en gaz et en espèce catalytique sont liées

Le fait que les variations de débit d'alimentation n'aient pas d'influence sensible sur les vitesses de dissolution dans ce dernier cas est surprenant : cela est contraire à ce qui est rapporté dans la littérature, alors même que c'est lorsque ce lien est activé que le modèle est le plus représentatif des effets d'une augmentation de l'agitation. Cela est dû au fait que les concentrations maximales en gaz (et donc en espèce catalytique) sont atteintes rapidement pour l'ensemble des débits testés, comme l'indique le début des courbes, avec une période d'induction courte.

Cela pourrait indiquer qu'un lien plus complexe qu'un coefficient de proportionnalité existe entre gaz et espèce catalytique, introduisant par là même une notion de cinétique. En effet, si ce lien existe, l'étude bibliographique réalisée au chapitre 1 laisse entendre qu'il pourrait s'établir en phase gazeuse (équation 5.31) :

$$NO_{(g)} + HNO_{3\,(g)} = NO_{2\,(g)} + HNO_{2\,(g)} \qquad 5.31$$

L'établissement de l'équilibre pourrait être long, ce qui, dans le cas d'un fonctionnement en continu, limiterait d'autant plus la concentration en espèce catalytique que le débit de l'alimentation est élevé. Il serait possible dans ce cas d'observer un effet plus marqué du flux d'alimentation sur les vitesses de dissolution dans le cas où gaz et espèce catalytique sont liés.

Ces effets de diminution de cinétiques avec l'augmentation du débit d'alimentation en acide nitrique frais ont été rapportés par Delwaulle [DEL−11−01]. En complément de ces observations, l'auteur rapporte également que, dans le cas de la dissolution du cuivre par l'acide

nitrique, lorsque la solution injectée n'est plus uniquement constituée d'acide nitrique frais, mais d'un jus de dissolution contenant donc des produits de la réaction, les cinétiques se trouvent alors très nettement améliorées.

Les résultats de simulation où la solution d'alimentation est constituée d'acide nitrique, auquel s'ajoute une sursaturation variable de gaz, et éventuellement d'espèce catalytique dans le cas où gaz et espèces catalytique sont liés (en conservant un rapport 1 entre la concentration en espèce catalytique et en gaz), sont présentés à la figure 5.22

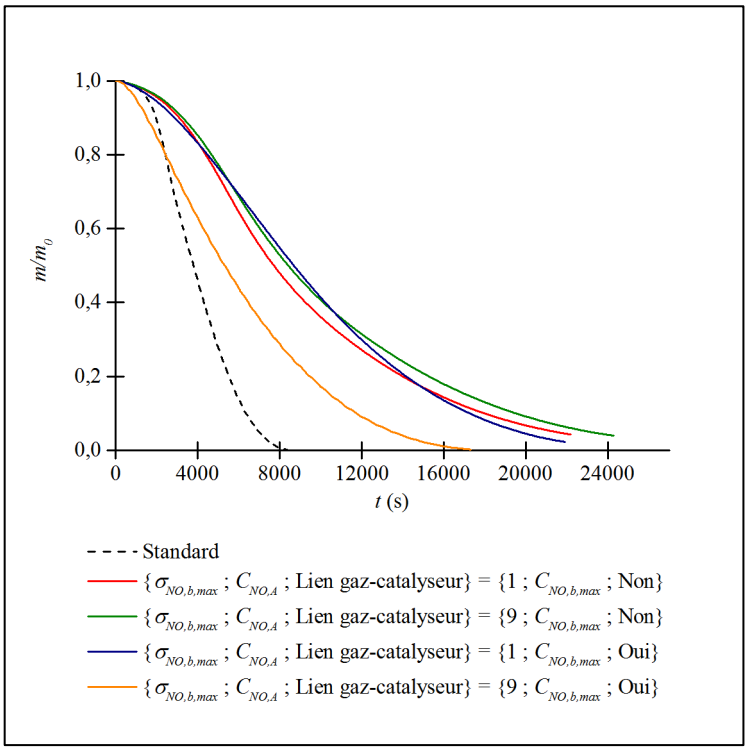


Figure 5.22 – Influence de la composition de l'alimentation dans le cas où gaz et espèce catalytique sont liés, ou pas

Il apparaît bien que dans ce cas, plus la solution d'alimentation contient de gaz, et éventuellement d'espèce catalytique, plus les vitesses de dissolution sont élevées. Dans le cas où la solution d'alimentation est fortement sursaturée en gaz, et où gaz et espèce catalytique sont liés, cette cinétique est même plus rapide que dans la configuration standard.

Ce dernier point est important d'un point de vue industriel : s'il est confirmé, cela permettrait de définir une nouvelle approche pour l'optimisation de procédés de dissolution en continu :

- en montrant qu'il est bénéfique que la solution d'alimentation soit préalablement sursaturée en gaz (cela étant d'autant plus vrai que gaz et espèce autocatalytique sont liés),
- en permettant autrement de définir des points d'injection optimaux pour une solution ne contenant que de l'acide nitrique frais : une injection directement au niveau du

solide serait alors dommageable, tandis qu'une injection dans le milieu réactionnel permettrait de ne pas abaisser les concentrations en gaz et en espèce catalytique au voisinage des solides en cours de dissolution.

5.7. Conclusions sur le modèle proposé

Le modèle proposé dans ce chapitre s'attache à intégrer l'ensemble des phénomènes observés pour proposer un modèle prédictif.

Une étude des modèles disponibles dans la littérature a tout d'abord été effectuée. Il ressort qu'aucun modèle n'intègre l'ensemble des phénomènes, mais que certains d'entre eux permettent d'identifier des pistes intéressantes pour l'intégration des phénomènes identifiés lors de la dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique :

- le modèle où la particule initialement dense devient poreuse présente ainsi une approche permettant de simuler le délitement du massif, en adoptant une géométrie où le massif est constitué de fragments liés entre eux par un matériau qui sera attaqué préférentiellement,
- le modèle pénétrant permet quant à lui de rendre compte de l'effet de l'éjection d'une bulle sur le transport de matière : le volume occupé par la bulle (les failles dans le cadre de ce modèle) est simplement remplacé par de la solution issue du milieu réactionnel.

À la suite de cette étude bibliographique, la réactivité dans les failles a été traitée plus en détails. Des simulations numériques réalisées sur une faille amènent deux conclusions essentielles pour l'intégration du rôle des bulles dans le modèle :

- la réactivité dans les failles évolue de manière similaire à celle d'un élément de volume confiné lors de la consommation des réactifs,
- en-deçà d'une certaine profondeur, le volume contenu dans les failles se comporte comme un élément de volume confiné : la quasi-totalité des réactifs sont consommés.

Le modèle pénétrant, appliqué à un élément de volume confiné (dans ce cas, le transport de matière n'intervient que lors de l'éjection d'une bulle), induit quant à lui des cycles de réactivité. Ces cycles ne dépendent que des concentrations critiques de nucléation, et de la sursaturation initiale de la solution, permettant de calculer une réactivité moyenne sur la durée d'un cycle.

Le bullage dans les failles et son impact sur la réactivité en leur sein ont été intégrés en faisant l'approximation que l'ensemble d'une faille se comporte comme un élément de volume confiné, et en calculant à chaque instant une réactivité moyenne qui dépend des concentrations des différentes espèces dans le milieu réactionnel.

Enfin, la mise en équation du modèle a été présentée, ainsi que les résultats de simulations se fondant sur ce modèle. Il en ressort que :

- les courbes simulées possèdent bien l'allure en « S » caractéristique des courbes de dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique, et que les temps de dissolution simulés semblent être en accord avec ceux de la littérature,
- plusieurs phénomènes rapportés dans la littérature peuvent être expliqués et reproduits par ce modèle : ainsi, en couplant gaz et espèce catalytique, il est possible de retrouver la diminution des cinétiques qu'entraîne une augmentation de l'agitation du fait du dégazage de la solution induit par l'agitation.

Toutefois, ce modèle nécessite encore d'être amélioré afin d'arriver à une prédictibilité satisfaisante pour appuyer des argumentations en faveur de modifications de procédés. Ainsi, il pourra s'avérer utile de :

- poursuivre les efforts pour intégrer le rôle des bulles, en prenant notamment en compte la géométrie des failles et son évolution (évasement vraisemblable dans le fond de la faille, consommation partielle des fragments avant leur libération…),
- implémenter dans le modèle certains effets non-pris en compte à l'heure actuelle, parmi lesquels :
  - ✓ les aspects thermiques de la réaction,
  - ✓ les échanges avec le ciel du réacteur,
  - ✓ l'attaque des fragments dans les failles et à la surface extérieure du solide.

Le lien entre espèce catalytique et gaz devra également faire l'objet d'investigations : il semble bien exister au vu des résultats des simulations mais son mécanisme devra être mieux compris pour être implémenté de manière représentative dans le modèle.

Références bibliographiques du chapitre 5

[AKS−74−01] G. A. AKSEL'RUD, A. I. DUBYNIN, Y. M. GUMNITSKII & M. ZELIN'SKII, « Mass transfer in the chemical interaction of a solid with a moving liquid, complicated by the evolution of a gas phase », *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, vol. 26, n°1, 1974, p. 48−50.

[AKS−74−02] G. A. AKSEL'RUD, A. I. DUBYNIN, Y. M. GUMNITSKII & M. ZELIN'SKII, « Mass transfer between a solid and a moving fluid accompanied by chemical reaction and complicated by the formation of a gaseous phase », *International Chemical Engineering*, vol. 14, n°4, 1974, p. 750−752.

[AKS−86−01] G. A. AKSEL'RUD & Y. M. GUMNITSKII, « Kinetics of heterogeneous chemical reactions accompanied by gas evolution », *Journal of Applied Chemistry of the USSR*, vol. 59, n°10, 1986, p. 2010−2014.

[AKS−87−01] G. A. AKSEL'RUD, Y. M. GUMNITSKII & S. MALLIK, « Investigation of chemical nucleate boiling », *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, vol. 52, n°2, 1987, p. 147−150.

[BEN−86−01] G. BENDRICH, W. SEILER & H. VOGT, « Experimental investigation of combined mass transfer at gas−evolving electrodes with superposition of electrolyte flow », *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 29, n°11, 1986, p. 1741−1745.

[BOU−10−01] M. BOURRASSEAU, « TMP − Traitement des matières plutonifères non-irradiée dans l'atelier T4 Note de synthèse R&D chimie TMP », *Document technique AREVA*, novembre 2010.

[DAT−03−01] L. B. DATSEVICH, « Some theoretical aspects of catalyst behaviour in a catalyst particle at liquid (liquid−gas) reactions with gas production: oscillation motion in the catalyst pores », *Applied Catalysis A: General*, vol. 247, n°1, 2003, p. 101−111.

[DAT−03−02] L. B. DATSEVICH, « Oscillations in pores of a catalyst particle in exothermic liquid (liquid−gas) reactions Analysis of heat processes and their influence on chemical conversion, mass and heat transfer », *Applied Catalysis A: General*, vol. 250, n°1, 2003, p. 125−141.

[DAT−03−03] L. B. DATSEVICH, « Alternating motion of liquid in catalyst pores in a liquid/liquid−gas reaction with heat or gas production », *Catalysis Today*, vol. 79, n°1−4, 2003, p. 341−348.

[DAT−05−01] L. B. DATSEVICH, « Oscillations theory Part 4. Some dynamic peculiarities of motion in catalyst pores », *Applied Catalysis A: General*, vol. 294, n°1, 2005, p. 22−33.

[DEL−11−01] C. DELWAULLE, *Étude de la dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique : une nouvelle approche visant à la compréhension des mécanismes interfaciaux*, Thèse de l'Institut national polytechnique de Lorraine, 10 novembre 2011.

[ELS−82−01] C. I. ELSNER & S. L. MARCHIANO, « The effect of electrolytically formed gas bubbles on ionic mass transfer at a plane vertical electrode », *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 12, nº6, 1982, p. 735−742.

[FUK−86−01] T. FUKASAWA & Y. OZAWA, « Relationship between dissolution rate of uranium dioxide pellets in nitric acid solutions and their porosity », *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry − Letters*, vol. 106, nº6, 1986, p. 345−356.

[GRÉ−11−01] H. GRÉNMAN, T. SALMI & D. Y. MURZIN, « Solid−liquid reaction kinetics – experimental aspects and model development », *Reviews in Chemical Engineering*, vol. 27, n°1−2, 2011, p. 53−77.

[GRÉ−11−02] H. GRÉNMAN, M. INGVES, J. WÄRNA, J. CORANDER, D. Y. MURZIN & T. SALMI, « Common potholes in modeling solid−liquid reactions – methods for avoiding them », C*hemical Engineering Science*, vol. 66, n°20, 2011, p. 4459−4467.

[GUM−85−01] Y. M. GUMNITSKII, « Chemical boiling under conditions of free convection », *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, vol. 48, nº5, 1985, p. 574−577.

[GUM−87−01] Y. M. GUMNITSKII, V. I. KRIVOSHEEV & S. M. OREL, « Chemical dissolution with gas evolution in a stirred vessel », *Journal of applied chemistry of the USSR*, vol. 60, nº2, 1987, p. 280−283.

[GUM−02−01] Y. M. GUMNITSKII & I. N. MAISTRUK, « Dissolution of solid particles under vacuum : analogy with boiling heat transfer », *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, vol. 36, nº2, 2002, p. 136−140.

[HOM−93−01] S. HOMMA, J. KOGA, S. MATSUMOTO & T. KAWATA, « Dissolution rate equation of UO_2 pellet », *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 30, nº9, 1993, p. 959−961.

[IKE−95−01] Y. IKEDA, Y. YASUIKE, K. NISHIMURA, S. HASEGAWA & Y. TAKASHIMA, « Kinetic study on dissolution of UO_2 powders in nitric acid », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 224, nº3, 1995, p. 266−272.

[JAN−70−01] L. J. J. JANSSEN & J. G. HOOGLAND, « The effect of electrolytically evolved gas bubbles on the thickness of the diffusion layer », *Electrochimica Acta*, vol. 15, nº6, 1970, p. 1013−1023.

[JAN−73−01] L. J. J. JANSSEN & J. G. HOOGLAND, « The effect of electrolytically evolved gas bubbles on the thickness of the diffusion layer − II », *Electrochimica Acta*, vol. 18, nº8, 1973, p. 543−550.

[JAN−78−01] L. J. J. JANSSEN, « Mass transfer at gas evolving electrodes », *Electrochimica Acta*, vol. 23, nº2, 1978, p. 81−86.

[JAN−79−01] L. J. J. JANSSEN & E. BARENDRECHT, « The effect of electrolytic gas evolution on mass transfer at electrodes », *Electrochimica Acta*, vol. 23, nº2, 1978, p. 81−86.

[JAN−84−01] L. J. J. JANSSEN, S. J. D. VAN STRALLEN & E. BARENDRECHT, « Bubble behaviour on and mass transfer to an oxygen−evolving transparent nickel electrode in alkaline solution », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 9, n°10, 1984, p. 849−853.

[JAN−85−01] L. J. J. JANSSEN & E. BARENDRECHT, « Mechanism of mass transfer of indicator ions to an oxygen−evolving and a hydrogen−evolving electrode in alkaline solution », *Electrochimica Acta*, vol. 30, n°5, 1985, p. 683−694.

[JAN−85−02] L. J. J. JANSSEN & E. BARENDRECHT, « Mass transfer at gas evolving electrodes », *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 15, n°4, 1985, p. 549−555.

[JAN−87−01] L. J. J. JANSSEN, « Mass transfer at gas−evolving vertical electrodes », *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 17, n°6, 1987, p. 1177−1189.

[JAN−89−01] L. J. J. JANSSEN, « Behaviour of and mass transfer at gas−evolving electrodes », *Electrochimica Acta*, vol. 34, n°2, 1989, p. 161−169.

[LEU−85−01] A. LEUDET & A. MUGNIER, « Étude de la cinétique de dissolution des pastilles d'UO_2 non irradiées », *Document technique DEN*, Réf. NT SDP/85-03, juin 1985.

[LEV−98−01] O. LEVENSPIEL, *Chemical Reaction Engineering*, Troisième édition, John Wiley and Sons, 1998, 688 p.

[MAL−86−01] S. MALLIK & Y. M. GUMNITSKII, « Heat transfer during chemical boiling in the presence of free convection », *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, vol. 50, n°4, 1986, p. 461−464.

[MIN−04−01] H. MINEO, H. ISOGAI, Y. MORITA & G. UCHIYAMA, « An investigation into dissolution rate of spent nuclear fuel in aqueous reprocessing », *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 41, n°2, 2004, p. 126−134.

[OEH−10−01] T. OEHMICHEN, L. DATSEVICH & A. JESS, « Influence of bubble evolution on the effective kinetics of heterogeneously catalysed gas/liquid reactions. Part I: Reactions with gaseous products », *Chemical Engineering Technology*, vol. 33, n°6, 2010, p. 911−920.

[OEH−10−02] T. OEHMICHEN, L. DATSEVICH & A. JESS, « Influence of bubble evolution on the effective kinetics of heterogeneously catalysed gas/liquid reactions. Part II: Exothermic gas/liquid reactions », *Chemical Engineering Technology*, vol. 33, n°6, 2010, p. 921−931.

[SAL−11−01] T. SALMI, H. GRÉNMAN, J. WÄRNA & D. Y. MURZIN, « Revisiting shrinking particle and product layer models for fluid−solid reactions – From ideal surfaces to real surfaces », *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 50, n°10, 2011, p. 1076−1084.

[SHA−68−01] M. SHABBIR & R. G. ROBINS, « Kinetics of the dissolution of uranium dioxide in nitric acid. I. », *Journal of Applied Chemistry*, vol. 18, n°5, 1968, p. 129-134.

[STE−79−01] K. STEPHAN & H. VOGT, « A model for correlating mass transfer data at gas evolving electrodes », *Electrochimica Acta*, vol. 24, n°1, 1979, p. 11−18.

[URI−65−01] A. L. URIARTE & R. H. RAINEY, « Dissolution of high−density UO_2, PuO_2, and UO_2−PuO_2 pellets in inorganic acids », *Document technique ORNL*, Réf. ORNL−3695, avril 1965.

[VIL−85−01] J. VILLERMAUX, *Génie de la réaction chimique : conception et fonctionnement des réacteurs*, Technique et documentation – Lavoisier, Paris 1985, 401 p.

[VOG−78−01] H. VOGT, « Mass transfer at gas evolving electrodes with superposition of hydrodynamic flow », *Electrochimica Acta*, vol. 23, n°3, 1978, p. 203−205.

[VOG−78−02] H. VOGT, « Heat transfer at gas evolving electrodes », *Electrochimica Acta*, vol. 23, n°10, 1978, p. 1019−1022.

[VOG−80−01] H. VOGT, « On the supersaturation of gas in the concentration boundary layer of gas evolving electrodes », *Electrochimica Acta*, vol. 25, n°5, 1980, p. 527−531.

[VOG−87−01] H. VOGT, « Superposition of microconvective and macroconvective mass transfer at gas−evolving electrodes – A theoretical attempt », *Electrochimica Acta*, vol. 32, n°4, 1987, p. 633−636.

[VOG−89−01] H. VOGT, « The problem of the departure diameter of bubbles at gas−evolving electrodes », *Electrochimica Acta*, vol. 34, n°10, 1989, p. 1429−1432.

[VOG−89−02] H. VOGT, « Mechanisms of mass transfer of dissolved gas from a gas−evolving electrode and their effect on mass transfer coefficient and concentration overpotential », *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 19, n°5, 1989, p. 713−719.

[VOG−93−01] H. VOGT, « The role of single−phase free convection in mass transfer at gas evolving electrodes – I. Theoretical », *Electrochimica Acta*, vol. 38, n°10, 1993, p. 1421−1426.

[VOG−93−02] H. VOGT, « The role of single−phase free convection in mass transfer at gas evolving electrodes – II. Experimental verification », *Electrochimica Acta*, vol. 38, n°10, 1993, p. 1427−1431.

[VOG−93−03] H. VOGT, « Interfacial supersaturation at gas evolving electrodes », *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 23, n°12, 1993, p. 1323−1325.

[VOG−11−01] H. VOGT, « On the gas−evolution efficiency of electrodes I − Theoretical », *Electrochimica Acta*, vol. 56, n°3, 2011, p. 1409−1416.

[VOG−11−02] H. VOGT, « On the gas−evolution efficiency of electrodes II – Numerical analysis », *Electrochimica Acta*, vol. 56, n°5, 2011, p. 2404−2410.

[WEI−80−01] R. F. WEISS & B. A. PRICE, « Nitrous oxide solubility in water and seawater », *Marine Chemistry*, vol. 8, n°4, 1980, p. 347−359.

[ZAC−05−01] I. G. ZACHARIA & W. M. DEEN, « Diffusivity and solubility of nitric oxide in water and saline », *Annals of Biomedical Engineering*, vol. 33, nº2, 2005, p. 214−222.

[ZEW−11−01] T. M. ZEWAIL, A. A. ZATOUT & G. H. SEDAHMED, « Study of the rate of diffusion controlled liquid−solid reactions accompanied with gas generation in batch fixed bed reactor in relation to wastewater treatment », *Chemical Engineering Journal*, vol. 172, nº2−3, 2011, p. 609−614.

[ZHU−87−01] Y. M. ZHUKOVSKII, O. P. LUKSHA, E. A. NENAROKOMOV, A. A. POGORELYI & A. V. PRONIN, « Development of a mathematical model for the dissolution of uranium dioxide. 1. Mathematical model for the dissolution of powdered uranium dioxide in nitric acid », *Soviet Radiochemistry*, vol. 29, n°4, 1987, p. 483−488.

[ZHU−87−02] Y. M. ZHUKOVSKII, O. P. LUKSHA, E. A. NENAROKOMOV, A. A. POGORELYI & A. V. PRONIN, « Development of a mathematical model for the dissolution of uranium dioxide. 2. Statistical model for the dissolution of uranium dioxide tablets in nitric acid », *Soviet Radiochemistry*, vol. 29, n°4, 1987, p. 489−491.

Liste des figures du chapitre 5

Figure 5.1 – Modèle de la particule à cœur rétrécissant 208
Figure 5.2 – Modèle de la particule poreuse 208
Figure 5.3 – Modèle où la particule initialement dense devient poreuse 209
Figure 5.4 – Condition pour buller dans un pore [DAT−03−03] 212
Figure 5.5 – Vitesse de réaction normée dans un volume parfaitement confiné 215
Figure 5.6 – Géométrie de l'étude 216
Figure 5.7 – Vitesse de réaction normée à l'équilibre au fond de la faille pour différentes profondeurs 218
Figure 5.8 – Vitesse de réaction normée à différentes profondeurs dans une faille infinie 219
Figure 5.9 – Concentration en espèce catalytique à l'interface solide-liquide dans la faille 219
Figure 5.10 – Découpage du volume d'une faille en deux éléments distincts 220
Figure 5.11 – Impact du bullage sur la réactivité dans une faille 221
Figure 5.12 – Couches successives dans le cas d'une géométrie cylindrique 225
Figure 5.13 – Calcul de la surface réactive des failles 226
Figure 5.14 – Surface réactive totale dans une faille 229
Figure 5.15 – Concentrations en acide nitrique et nitrate d'uranyle au cours du temps 233
Figure 5.16 – Concentrations en gaz au cours du temps 233
Figure 5.17 – Réactivité dans les failles au cours du temps 234
Figure 5.18 – Comparaison des vitesses de dissolution avec les données de Shabbir et coll. [SHA−68−01] 235
Figure 5.19 – Influence de la concentration limite de gaz dans le milieu réactionnel dans le cas où gaz et espèce catalytique sont liés 236
Figure 5.20 – Fraction de solide restant à dissoudre et influence du débit d'alimentation dans le cas où les concentrations en gaz et en espèce catalytique ne sont pas liées 237
Figure 5.21 – Influence du débit d'alimentation dans le cas où les concentrations en gaz et en espèce catalytique sont liées 238
Figure 5.22 – Influence de la composition de l'alimentation dans le cas où gaz et espèce catalytique sont liés, ou pas 239

Liste des tableaux du chapitre 5

Tableau 5.1 – Paramètres géométriques standards 231
Tableau 5.2 – Paramètres physico-chimiques standards 232
Tableau 5.3 – Paramètres cinétiques standards 232
Tableau 5.4 – Paramètres standards du réacteur 232

Conclusions de l’étude

Conclusions de l'étude

L'état des connaissances concernant la réaction de dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique fait ressortir toute la complication de cette réaction. Celle-ci tient aux phénomènes ayant lieu à l'échelle microscopique (réaction triphasique, attaque non uniforme, complexité des milieux nitriques…), et dont il est difficile de découpler et de mesurer les effets indépendamment les uns des autres lors d'une étude macroscopique.

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit a pour objectifs d'améliorer la compréhension des mécanismes microscopiques chimiques et physico-chimiques de la réaction de dissolution, dans le but de proposer un modèle de la réaction reposant sur des bases scientifiques mieux établies.

L'étude de la bibliographie traitant de la compréhension des mécanismes, fait ressortir un nombre important de phénomènes dont l'identification et la démonstration sont presque toutes sujettes à questionnement. L'approche adoptée dans ce travail a consisté à repartir quasiment de zéro, et à reprendre l'étude des mécanismes de manière progressive. Des avancées ont ainsi pu être réalisées en associant les observations et les mesures réalisées à l'échelle microscopique à des simulations numériques permettant d'étudier le comportement des pores, éléments de volumes inaccessibles lors des expériences.

Ces avancées ciblent tout d'abord le déroulement de la réaction au niveau du solide. Il a été observé que le développement des sites préférentiels d'attaque entraîne un délitement du solide, et que les fragments délités se dissolvent dans le milieu réactionnel suivant une vitesse qui diffère de plusieurs ordres de grandeur de la vitesse de disparition visuelle du massif.

La physico-chimie de la réaction a également fait l'objet de progrès concernant la compréhension de ses mécanismes, même si les espèces en présences ne sont pas spécifiées. Ainsi, le travail à l'échelle microscopique sur des fragments déchaussés s'avère une méthode performante pour étudier les vitesses de la réaction chimique. Cette performance tient à plusieurs éléments :

- les fragments se dissolvent de manière uniforme et en l'absence de bullage,
- le problème de l'évolution rapide et importante de la surface réactive qui a lieu au cours de la réaction. Celle-ci impacte fortement les vitesses mesurées de manière macroscopique, par exemple par suivi de la concentration en nitrate d'uranyle dans le milieu réactionnel, mais pas les mesures par acquisition et traitement de séquences d'images par microscopie optique,
- du fait de la faible quantité de matière qu'ils représentent, il est facile de se placer dans des conditions de large excès volumique de solution. Ceci permet de considérer les concentrations des différentes espèces comme constantes au cours de l'expérience. Les vitesses de réaction mesurées correspondent aux vitesses de la réaction chimique dans les conditions fixées, à condition que le mécanisme soit en contrôle réactionnel.

Les vitesses mesurées ont permis d'appréhender le mécanisme chimique de la réaction :

- en mettant en évidence, sans doute possible, l'augmentation importante des vitesses de dissolution en présence des produits de la réaction, confirmant ainsi l'existence d'un mécanisme autocatalytique,
- en donnant accès, pour la première fois, à des vitesses « vraies » de la réaction chimique.

Ces mesures de vitesses de la réaction chimique, ont été réalisées en faisant varier certains paramètres : température, concentration en acide nitrique, et concentration en produits de la réaction.

Elles donnent accès à de premières estimations des paramètres des lois de vitesses de cette réaction :

- constantes de vitesses,
- ordres partiels des différents réactifs,
- énergie d'activation.

Les paramètres mesurés constituent des éléments essentiels pour alimenter les modèles de cette réaction. Il sera enfin souligné que cette méthode de mesure des vitesses est peu consommatrice de réactifs : quelques microgrammes de dioxyde d'uranium et quelques millilitres d'acide nitrique suffisent, contre plusieurs grammes et centaines de millilitres avec des méthodes macroscopiques, dont il a été démontré qu'elles ne sont pas adéquates pour mesurer les vitesses de la réaction chimique.

La liste des éléments intervenant dans le mécanisme de dissolution s'est également enrichie d'un nouveau phénomène : le bullage. Certains produits de la réaction de dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique sont à l'état gazeux dans les conditions standards de pression et de

température. Ces produits s'accumulent au-delà de leur solubilité en solution, jusqu'à atteindre des sursaturations suffisantes pour nucléer des bulles : les failles constituent des lieux privilégiés pour la nucléation de ces bulles de gaz de par les types de nucléation qui y sont possible et qui nécessitent des sursaturations plus faibles pour pouvoir nucléer des bulles.

La présence de ce bullage dans les failles améliore considérablement le transport de matière en leur sein, et permet d'assurer l'apport en réactifs nécessaire à leur développement : il a été démontré qu'en l'absence de bullage, le transport de matière par diffusion ne pouvait permettre d'alimenter suffisamment les failles en réactifs pour accompagner leur développement, et que celles-ci finissent alors par disparaître.

Les expériences développées pour mettre en évidence ce lien entre développement des failles et bullage ont également mis en évidence un lien complémentaire avec les vitesses globales de dissolution, puisqu'en l'absence des deux phénomènes précédents, ces dernières sont drastiquement réduites : le développement des sites préférentiels d'attaque est donc indispensable à l'atteinte de vitesses de dissolution élevée. Ce développement ne peut se faire qu'à condition de buller dans les failles, afin d'accompagner leur développement en y apportant un flux de réactifs suffisant.

Ces apports à la compréhension du mécanisme de la réaction de dissolution, qu'ils soient d'ordre phénoménologiques ou paramétriques, ont servi de base pour élaborer le modèle qui a été présenté dans le dernier chapitre de ce manuscrit.

Ce modèle a été développé en intégrant l'ensemble des phénomènes intervenant dans le mécanisme de la réaction de dissolution de la manière la plus rigoureuse possible. Les résultats des simulations se fondant sur ce modèle sont encourageants :

- les courbes de dissolution obtenues présentent une période d'induction caractéristique des courbes de dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique,
- les temps de dissolution obtenus ont un ordre de grandeur correct, confirmé par les comparaisons avec des résultats issus de la littérature.

Selon les hypothèses émises, le temps d'induction correspondrait au développement concomitant des failles, au démarrage du bullage dans ces dernières, et à l'accumulation de l'espèce catalytique dans le milieu réactionnel.

Enfin, les effets de certains de paramètre peuvent être reproduits, comme l'inversion des cinétiques avec l'augmentation de la turbulence, et de premières pistes pour un pilotage optimisé d'un procédé de dissolution continu ont été dégagées.

Bien qu'il ne revête pas encore suffisamment le caractère prédictif recherché au niveau quantitatif, ce modèle constitue donc une base de travail concrète reliant les vitesses globales de dissolution au couplage entre la physico-chimie du milieu réactionnel et les propriétés du solide.

Perspectives

Perspectives

Les résultats présentés dans cette étude ouvrent un certain nombre de perspectives pour :

- l'étude des propriétés de la réaction de dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique,
- l'évolution de la modélisation de cette réaction,
- l'étude et le développement de modèles d'autres réactions de dissolution.

Ces perspectives concernent à la fois des travaux expérimentaux de compréhension et d'acquisition de données à différentes échelles, et l'intégration des résultats de ces travaux dans les modèles.

Étude des mécanismes de la réaction de dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique

Il apparaît tout d'abord nécessaire de compléter le travail initié sur les paramètres des lois de vitesse des réactions chimiques de dissolution du dioxyde d'uranium dans l'acide nitrique, qui constituent une base indispensable pour alimenter les modèles :

- en poursuivant les mesures de vitesses de la réaction de dissolution du dioxyde d'uranium dans l'acide nitrique, afin de déterminer avec une précision satisfaisante les paramètres des lois de vitesses (ordres partiels, énergies d'activation). Ces éléments permettront de :
  - ✓ prédire la vitesse de la réaction chimique suivant les conditions considérées (température, concentrations en réactifs et produits de la réaction),
  - ✓ déterminer la valeur maximale de v/v_0 et connaître pour quelle fraction d'acide consommé cet optimum est atteint,
- en vérifiant également que les conditions de fabrication du dioxyde d'uranium (température de frittage, durée de frittage…) n'impactent pas les vitesses de la réaction chimique. Il n'a pas été tenu compte de ce point dans cette étude, mais il est

possible que celui-ci joue un rôle. Cela nécessiterait alors de prendre également en compte les conditions de fabrication dans les lois de vitesses des réactions chimiques.

L'accumulation des produits de la réaction dans les failles ne constitue vraisemblablement pas le seul mécanisme faisant grimper la réactivité dans les failles : comme il a été dit, la réaction de dissolution du dioxyde d'uranium par l'acide nitrique est fortement exothermique, et le flux de chaleur généré est également mieux confiné dans les failles. Cela résulte en une température plus élevée dans ces dernières par rapport au milieu réactionnel qui contribue à améliorer la réactivité en leur sein, et qui abaisse également la solubilité des gaz, favorisant l'atteinte des concentrations critiques de nucléation. Ce phénomène n'a pas été pris en compte dans la présente étude, mais pourrait jouer un rôle non-négligeable, et nécessite donc d'être regardé de plus près.

Les aspects liés au solide, comme l'origine et la propagation des failles devront également être approfondis sur plusieurs points :

- les simulations présentées au chapitre 3 laissent entendre que les failles n'évoluent pas uniquement en profondeur, mais également latéralement, en creusant les amas entre lesquels elles se propagent,
- l'impact des paramètres de fabrication des massifs (température et durée de frittage, granulométrie des poudres frittées), qui impactent fortement l'évolution de la surface des massifs et le nombre de failles, devront également être clarifiés,
- les joints de fragments, défauts cristallins, et des failles initialement présentes suite à la fabrication du matériau sont également des éléments qui peuvent être à l'origine des failles, et qu'il pourra s'avérer utile d'étudier,

Les différents types de nucléation entraînent des réactivités moyennes différentes. Actuellement, ces différences sont prises en compte au moyen d'un ratio entre nucléation de type II et nucléation de type III fixé arbitrairement. Cette méthode et son paramétrage mériteraient, au vu de leur importance sur la réactivité dans les failles, d'être étudiés plus avant.

Enfin, le lien entre bullage, failles et cinétiques global de dissolution pose la question de la liaison entre ces phénomènes :

- l'impact sur les cinétiques global est-il dû à un développement de la surface disponible pour l'attaque ?
- ou bien les failles jouent-elles un rôle de générateur d'espèce catalytique qui permet de « démarrer » la réaction ?

Ces deux mécanismes ne sont d'ailleurs pas exclusifs l'un de l'autre.

Comme il a été dit, le modèle proposé devra également être la source de travaux complémentaires. Ces travaux peuvent être classés suivant deux échelles de travail, et deux objectifs associés.

La première échelle se situe au niveau du massif, avec pour objectif d'améliorer le caractère prédictif du modèle à cette échelle.

L'atteinte de cet objectif nécessitera vraisemblablement des modifications dans les hypothèses et les choix qui ont été faits pour intégrer dans le modèle les effets des différents phénomènes :

- prise en compte du transport de matière lors de la dissolution des fragments déchaussés et à la surface extérieure du massif,
- prise en compte des différentes populations granulométriques des fragments,
- creusement des failles et lien réactivité-bullage dans les failles : cela permettrait de prendre en compte la consommation des fragments dans les failles ainsi que l'évolution de la géométrie de ces dernières,
- modélisation de l'évolution de la géométrie dans le fond des failles, qui permettrait de définir des critères de déchaussement plus réalistes pour les fragments.

Il s'agira également d'intégrer des phénomènes comme la thermique, dont l'effet, qui n'a pas été étudié, pourrait être important.

Le second objectif consiste quant à lui à s'appuyer sur les modélisations développées à l'échelle du massif pour remonter vers des échelles plus importantes, et proposer des modèles pour des réacteurs à l'échelle industrielle. Il s'agira tout à la fois de proposer des solutions pour améliorer la réalisation des dissolutions dans les équipements actuels, par exemple en définissant par la simulation des conditions optimales en fonctions des solides à dissoudre, mais également d'étudier des concepts de réacteurs innovants, permettant d'améliorer la réalisation de ces étapes.

Cet objectif nécessitera d'intégrer plusieurs phénomènes supplémentaires, qui influent sur la vitesse de dissolution :

- hydrodynamique du réacteur,
- chimie du réacteur : recombinaison des gaz, recyclage d'une partie de la solution dans l'alimentation…
- forme physique des solides à dissoudre : poudre, pastilles gainées plus ou moins pincées…

Étude et développement de modèles d'autres réactions de dissolution

Ces travaux de thèse peuvent également être appliqués à l'étude de dissolutions d'autres solides dans des milieux différents.

Sur le plan expérimental, les méthodes de mesure des vitesses de dissolution développées dans ce travail présentent des avantages par rapport aux méthodes utilisées traditionnellement :

- faibles quantités de liquides et de solides nécessaires pour réaliser les acquisitions,
- acquisition de vitesses linéaires, découplées de l'évolution de la surface d'attaque, notamment lors de réactions rapides.

Dans le domaine du recyclage des combustibles nucléaires, cette technique peut par exemple être appliquée à la mesure de vitesses de réactions d'oxydes mixtes $(U,Pu)O_2$. Les mesures réalisées permettraient d'alimenter les modélisations de la dissolution de composés modèles en lien avec le recyclage des combustibles nucléaires du futur et les étapes d'épuisement et de digestion.

Comme il a été dit en introduction, la réaction de dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique présente un niveau de complication élevé. Par exemple, la dissolution d'oxydes mixtes $(U,Pu)O_2$ est, au-delà d'une certaine teneur en plutonium dans le solide, plus lente et se déroule en l'absence de bullage.

Ainsi, les modèles développés pour la réaction de dissolution du dioxyde d'uranium dans l'acide nitrique devraient pouvoir être adaptés facilement à d'autres réactions de dissolution en supprimant la partie du modèle correspondant aux phénomènes absents.

Enfin, les effets de l'irradiation des combustibles nucléaires modifient de manière importante :

- leur composition, avec la formation de produits de fission, et donc peut-être les vitesses de la réaction de dissolution par rapport à des combustibles non-irradiés
- leur morphologie, avec la formation de fissures dues aux gradients thermiques et aux produits de fissions gazeux.

Ces effets impactent fortement leur aptitude à la dissolution, et devront être implémentés dans les modèles pour les faire évoluer des composés modèles vers les combustibles réels.

Annexes

Annexes

Ces annexes contiennent tout d'abord les données expérimentales présentées dans ce manuscrit sous la forme de tableau afin de faciliter une exploitation ultérieure.

À la suite de ces données, les plans des cellules présentées dans le chapitre 2 et utilisées pour réaliser les acquisitions de vitesses de la réaction chimique.

Enfin, les codes informatiques permettant de simuler la dissolution de massifs obtenus par frittage selon le modèle présenté au chapitre 5 sont présentés.

Plan des annexes

Plan des annexes **269**

Données des figures **271**

Plans des cellules **277**

Programme de simulation **278**

Programme principal 278

Gestion de la géométrie 286

Calcul de la réactivité moyenne dans les failles 288

Liste des figure des annexes **291**

Liste des tableaux des annexes **293**

Données des figures

Les tableaux suivants contiennent les données des graphes présentés dans ce manuscrit. Ces graphes ont été tracés avec le logiciel OriginPro 9.1. Lorsque les points expérimentaux sont reliés entre eux, la fonction « B-Spline » a été utilisée pour lisser le lien entre les points (sauf dans les cas où une régression linéaire est effectuée).

Tableau A.1 – Données de la figure 2.16

Masse de dioxyde d'uranium pré-dissout ($g.l^{-1}$)	**Vitesses mesurées ($nm.s^{-1}$)**	**Vitesses moyennes ($nm.s^{-1}$)**
0,1	{3,63 ; 2,11}	2,87
10	{58,44 ; 82,43}	70,435
50	{117,82 ; 107,9 ; 129,79}	118,5
100	{118,05 ; 157,94 ; 111,5}	129,16

Tableau A.2 – Données de la figure 2.17 (cellule)

Température (°C)	**C_{HNO3} ($mol.l^{-1}$)**	**Vitesses mesurées ($nm.s^{-1}$)**	**Vitesses moyennes ($nm.s^{-1}$)**
50	4,93	{0,0365 ; 0,0355 ; 0,06 ; 0,045}	0,04425
	7,91	{0,365 ; 0,13 ; 0,17 ; 0,23}	0,22375
70	4,93	{1,32 ; 0,575 ; 0,91 ; 0,485}	0,8225
	7,91	{4,92 ; 3,38 ; 2,48 ; 3,49}	3,5675
90	7,91	{3,845 ; 4,33 ; 3,8 ; 6,225}	4,55

Tableau A.3 – Données de la figure 2.17 (Peltier)

Température (°C)	C_{HNO3} (mol.l^{-1})	Vitesses mesurées (nm.s^{-1})	Vitesses moyennes (nm.s^{-1})
30	4,93	{0,029 ; 0,028}	0,029
	5,92	{0,05 ; 0,055 ; 0,015}	0,04
	6,97	{0,176 ; 0,144 ; 0,08 ; 0,087}	0,122
	7,91	{0,186 ; 0,112 ; 0,295 ; 0,154}	0,187
40	4,93	{0,057 ; 0,049 ; 0,037 ; 0,024}	0,042
	5,92	{0,045 ; 0,04 ; 0,07 ; 0,04}	0,049
	6,97	{0,226 ; 0,195 ; 0,172 ; 0,274}	0,217
	7,91	{0,303 ; 0,323 ; 0,212 ; 0,246}	0,271
50	4,93	{0,131 ; 0,171 ; 0,103 ; 0,202}	0,152
	5,92	{0,155 ; 0,092 ; 0,059 ; 0,109}	0,104
	6,97	{0,265 ; 0,279 ; 0,236}	0,26
	7,91	{1,95 ; 1,04 ; 0,748 ; 0,833}	1,143

Tableau A.4 – Données de la figure 4.12

Solide - Acide	Pourcentage dissout		
	Référence	Silfoam SRE	Silice hydrophobe
Cu - HNO_3	91,32569	1,29709	7,49078
Zn - HNO_3	87,2	65,8	81,6
Zn - HCl	26,3	1,7	-
Al - HCl	94,8	7	4,9
UO_2 - HNO_3	82,03	73,26	64,94

Tableau A.5 – Données de la figure 4.13

Temps (min)	Pourcentage dissout		
	Référence	**Silfoam SRE**	**Silice hydrophobe**
0	0	0	0
2	-	-	1,81068
5	2,16459	1,00705	2,16738
10	2,8789	0,96681	1,80163
20	4,30753	1,07329	2,51594
30	11,45788	1,05084	3,58514
45	23,57234	1,17034	4,64892
60	57,00077	1,29709	7,49078
90	91,32569	1,86424	10,67395

Tableau A.6 – Données de la figure 4.14

Temps (min)	Pourcentage dissout		
	Référence	**Silfoam SRE**	**Silice hydrophobe**
0	0	0	0
0,5	0,2	0,5	0,3
1	0,3	1	0,3
2	1,5	2	0,3
3	18	3	0,3
4	69,9	5	1,4
6	92,1	6	3,4
7	94,8	7	4,9

Tableau A.7 – Données de la figure 4.15

Temps (min)	Pourcentage dissout	
	Référence	Silfoam SRE
0	0	0
0,5	1,1	0,7
1	1,4	0,7
2	4,1	1
3	7,4	1,2
4	12	1,4
5	14,6	1,2
6	21,7	1,5
7	26,3	1,7

Tableau A.8 – Données de la figure 4.16

Temps (min)	Pourcentage dissout		
	Référence	Silfoam SRE	Silice hydrophobe
0	0	0	0
1	42,7	25,3	47,6
5	87,2	65,8	81,6

Tableau A.9 – Données de la figure 4.17

Temps (min)	Pourcentage dissout	
	$FeCl_3$ - HCl	**$FeCl_3$ - HCl - Silice silanisée**
0	0	0
2	12,95268	24,41671
5	30,931	29,69344
10	47,44567	50,13565
20	79,10202	63,24381
30	93,93284	73,55761
45	101,0309	90,81661
60	101,76921	100

Tableau A.10 – Données de la figure 4.18

Temps (min)	Pourcentage dissout	
	Silfoam SRE	**Silice hydrophobe**
0	0	0
0,5	1,6	1,7
1	3,5	4,1
2	9,6	11,4
3	17,8	21,7
4	26,7	33,7
5	37,3	52,1
6	39,4	59,3
7	39,9	69,1
8	40,4	77,7
9	40,8	85,9
10	40,4	92,9

Tableau A.11 – Données de la figure 4.22

Expérience	**$C_{Cu(NO3)2}$ (10^{-3} mol.l^{-1})**
Sans bulles - avant	1,94
Avec train de bulles	5,26
Sans bulles - après	1,99

Tableau A.12 – Données de la figure 4.23

Débits (Solution - Air) (ml.min^{-1})	**$C_{Cu(NO3)2}$ (g.l^{-1})**
10 - 0	5,71
10 - 10	0,83
10 - 0	6,12
5 - 5	4,04
10 - 0	6,08

Tableau A.13 – Données de la figure 4.24

Temps (min)	**Pourcentage dissout**		
	$FeCl_3$ - HCl	**$FeCl_3$ – HCl - Perrier**	**$FeCl_3$ – HCl – Perrier + Pluronic F127**
0	0	0	0
1	-	-	0,52008
2	0,25913	0,25841	0,77817
3	0,25848	0,51552	1,03496
4	0,51566	0,77133	-
5	0,77155	1,02585	1,2872
10	1,02613	1,27908	1,79752
20	1,27941	1,78617	2,30525

Plans des cellules

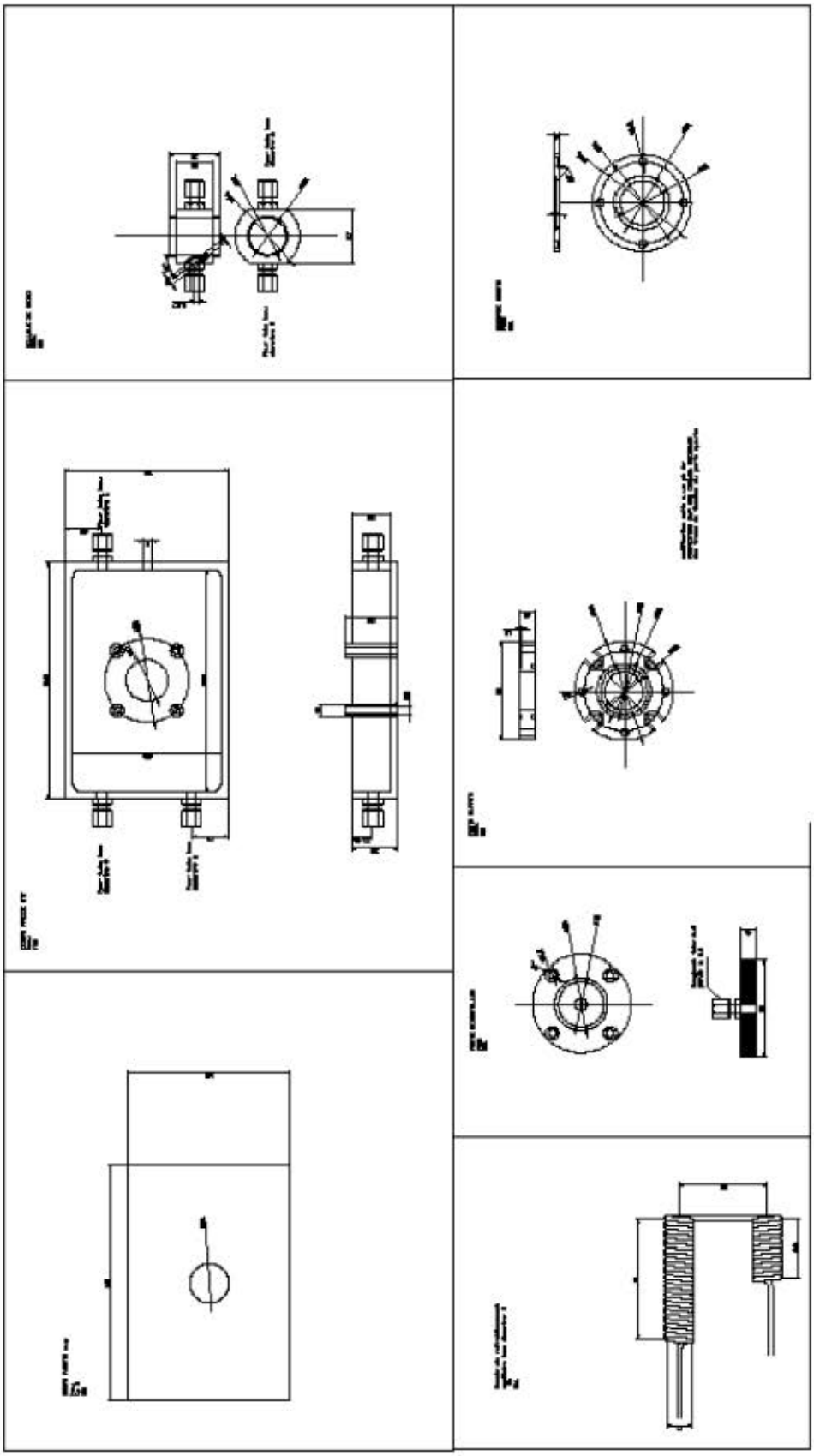


Figure A.1 – Plan de la cellule de dissolution en continu

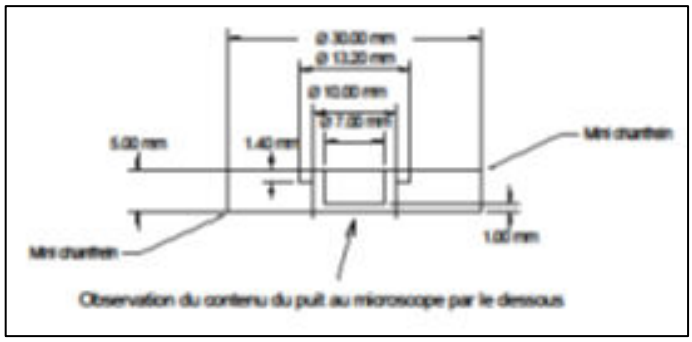


Figure A.2 – Plan de la cellule de dissolution en continu

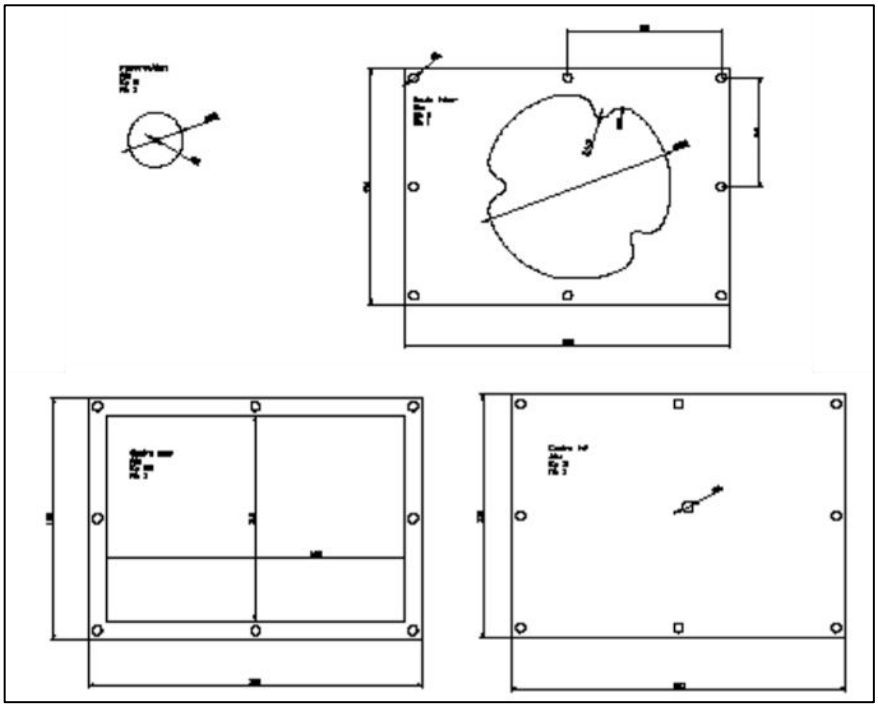


Figure A.3 – Plan du moule pour la réalisation de la coque en PDMS

Programme de simulation

Ce programme a été développé sous Scilab 5.5.0, et se compose de trois fichiers :

- un fichier contenant le programme principal,
- deux fichiers contenant des foncions appelées par le programmes principal au cours de la simulation.

Ces trois fichiers doivent être placés dans le même dossier, et être nommés selon les noms précisés pour chaque fichier.

Programme principal

Afin de pouvoir fonctionner, le code qui suit doit être écrit dans un fichier nommé « Programme principal.sce ».

```
// Température considérée : 70 °C

// On s'assure que toutes les variables précédemment créées soient effacées :

clear;

// On passe la valeur de la pile au max :

stacksize('max');

// Initialisation des variables de fonctionnement du programme :

Alerte1 = %f;
Lien_Catalyseur_Gaz = %t;

DeltaT = 1;
DeltaTSauv = 100;

// Proposition de sauvagarde des résultats :

SauvRes = messagebox("Souhaitez-vous sauvegarder les résultats de cette simulation ?", "modal", "info", ["Oui" "Non"]);

// On charge les fichiers des fonctions extérieures :

Dir = get_absolute_file_path('Programme principal.sce');

exec(Dir + '\ModeleFonctionsOignon.sci');
exec(Dir + '\Réactivité moyenne.sci');

// On prépare le fichier de sauvagarde des résultats :

if SauvRes == 1 then

    StrSauv = x_mdialog('Entrez un nom pour la sauvagarde des résultats :','Nom de la sauvagarde :','');

    text = strcat([Dir,'\Programme principal.sce']);
    text2 = strcat([Dir,'\',StrSauv,' - Fichier programme.sce']);

    copyfile(text,text2)

    fd1 = strcat([Dir,'\',StrSauv,' - Resultats1.csv']);
    fd2 = strcat([Dir,'\',StrSauv,' - Resultats2.csv']);

end

// On propose d'afficher les courbes à la fin de la simulation :

AffichCourbes = messagebox("Souhaitez-vous afficher les résultats une fois la simulation terminée ?", "modal", "info", ["Oui" "Non"]);

// Initialisation des variables :

    // Variables géométriques :

    Rg_0 = 1e-5; // Rayon d'un grain [m]
    Rc_0 = 2.5e-3; // Rayon du cylindre [m]
    Hc_0 = 1e-2; // Hauteur du cylindre [m]
    Pp_0 = 0; // Profondeur initiale des pores [m]
    Eps = 1e-1; // Taux de volume représenté par les joints intergranulaires

    // Paramètres physico-chimiques :

    M_UO2 = 0.2700277; // Masse molaire de l'UO2 [kg.mol^-1]
    Rho_UO2 = 10970; // Masse volumique de l'UO2 [kg.m^-3]
    SurSat_II = 500; // Sursaturation critique pour la nucléation de type II
    SurSat_III = 10; // Sursaturation critique pour la nucléation de type III
```

```
    SolubGaz = 2; // Solubilité du gaz [mol.m^-3.atm^-1]

    // Concentrations initiales dans la solution :

    C_UO2D_0 = 0; // Concentration initiale en UO2 dans la solution [mol/m^3]
    C_HNO3_0 = 5e3; // Concentration initiale en HNO3 dans la solution [mol/m^3]
    C_Cat_0 = 0; // Concentration initiale en espèce catalytique dans la solution [mol/m^3]
    C_Gaz_0 = 0; // Concentration initiale en espèce gazeuse dans la solution [mol/m^3]

    // Coefficients stoechiométriques :

    CoeffStoech_HNO3 = 8 / 3; // Coefficient stoechiométrique d'HNO3 pour la réaction non-catalysée [];
    CoeffStoech_Gaz = 2 / 3; // Coefficient stoechiométrique de l'espèce gazeuse pour la réaction non-catalysée [];
    CoeffStoech_Cat = 1; // Coefficient stoechiométrique de l'espèce catalytique pour la réaction non-catalysée [];
    CoeffStoech_UO2D = 1; // Coefficient stoechiométrique du nitrate d'uranyle pour la réaction non-catalysée [];

    // Variables cinétiques :

    k_NC = 1.16e-16; // Constante cinétique de la réaction non-catalysée [mol^i/m^j/s^k]
    k_C = 3000 * k_NC; // Constante cinétique de la réaction catalysée [mol^i/m^j/s^k]
    n_HNO3_NC = 3; // Ordre partiel de l'acide nitrique dans la réaction non-catalysée []
    n_HNO3_C = 2; // Ordre partiel de l'acide nitrique dans la réaction catalysée []
    n_Cat_C = 1; // Ordre partiel de l'espèce catalytique dans la réaction catalysée []

    // Paramètres réactionnels :

    Rapp_Gaz_Cat = 1; // Rapport entre la concentration du gaz et de l'espèce catalytique, si le lien est activé
    GazSursatMax = 9; // Sursaturation maximale du gaz dans le bulk
    CchesCreus = 0; // Nombre de couches à creuser en plus de la couche extérieure pour la déliter
    Vr = 5e-5; // Volume réactionnel [m^3]
    Q = 2e-7; // Débit volumique d'alimentation [m^3.s^-1] - 1e-7 ~= 5 ml/min
    C_HNO3_Alim = 5e3; // Concentration en HNO3 dans l'alimentation [mol.m^-3]
    C_Gaz_Alim = GazSursatMax * SolubGaz; // Concentration en gaz dans l'alimentation [mol.m^-3]
    if Lien_Catalyseur_Gaz == %t then

        C_Cat_Alim = GazSursatMax * SolubGaz; // Concentration en espèce catalytique dans l'alimentation [mol.m^-
3]

    else

        C_Cat_Alim = 0; // Concentration en espèce catalytique dans l'alimentation [mol.m^-3]

    end
    C_UO2D_Alim = 0; // Concentration en nitrate d'uranyle dans l'alimentation [mol.m^-3]
    C_NuclCrit_II = SurSat_II * SolubGaz; // Concentration critique de nucléation type II en gaz [mol.m^-3]
    C_NuclCrit_III = SurSat_III * SolubGaz; // Concentration critique de nucléation type III en gaz [mol.m^-3]



// On commence par calculer le nombre de grains dans chaque couche :

SurfAttaqueCouches = Oignon_Surfaces_Cyl();

NbreGrainsCouches = Oignon_Grains_Cyl();

NbreCouches = size(NbreGrainsCouches,'c');

CoucheEnCours = 1;

// Définition variable d'entrée x(), qui sert au suivi des paramètres de la réaction (sauf ceux liés aux grains, qui ont
une variable d'entrée à part, y):

    // x(1) => Concentration en HNO3 du bulk [Valeur initiale : C_HNO3_0]
    // x(2) => Concentration en espèce catalytique du bulk [Valeur initiale : C_Cat_0]
    // x(3) => Concentration en nitrate d'uranyle du bulk [Valeur initiale : C_UO2D_0]
    // x(4) => Concentration en espèce gazeuse du bulk [Valeur initiale : C_Gaz_0]
    // x(5) => Rayon de la pastille [Valeur initiale : Rp_0]
```

```
    // x(6) => Profondeur des pores [Valeur initale : 0 m]

// Définition de la variable d'entrée y(), qui sert au suivi des paramètres liés aux grains :

    // y(i = 1,1) -> y(i = NbreCouches,1) => Rayons des grains de la couche i [Valeur initiale : Rg_0]
    // y(i = 1,2) -> y(i = NbreCouches,2) => Nombre de grains de la couche [Valeur : NbreGrainsCouches(i)]
    // y(i = 1,3) -> y(i = NbreCouches,3) => Couche de grains libérée 0 = non, 1 = oui dissolution en cours , 2 = oui totalement dissout[Valeur initiale : 0]


// Initialisation de x :

x = [C_HNO3_0;C_Cat_0;C_UO2D_0;C_Gaz_0;Rc_0;Pp_0];

// Initialisation de y :

y = zeros(NbreCouches,3);

for i = 1 : NbreCouches

    y (i,1) = Rg_0;
    y (i,2) = NbreGrainsCouches(i);

end

// Initialisation de m :

m = Rho_UO2 * Hc_0 * %pi * Rc_0 ^ 2;

// Initialisation variables résultats :

Rx = x;
Ry1 = y(20,1);
Rz = [];
Rm = [m];

xInit = x;
yInit = y;

V_cons = 0;

Compteur1 = 0; // Compteur du nombre d'itérations

ProgBin = progressionbar('Calcul en cours...');

while y(NbreCouches,3) <> 2 & x(5) > 0

    disp(Compteur1);
    disp(x(5));

    ContribGrains_HNO3 = 0; // Consommation d'HNO3 dans le bulk par les grains
    ContribGrains_Cat = 0; // Production d'espèce catalytique dans le bulk par les grains
    ContribGrains_UO2D = 0; // Production d'UO2 dissout dans le bulk par les grains
    ContribGrains_Gaz = 0; // Production d'espèce gazeuse dans le bulk par les grains

    // Gestion des grains :

    for i = 1 : (CoucheEnCours - 1)

        // On vérifie pour chaque couche de grain si elle a été libérée et si elle est encore en cours de dissolution :

        if y(i,3) == 1 then

            // Si le rayon est positif, les grains libérés contribuent à la réaction :

            ContribGrains_HNO3 = ContribGrains_HNO3 + 4 * %pi * yInit(i,1) ^ 2 * yInit(i,2) * CoeffStoech_HNO3 * (k_NC * xInit(1) ^ n_HNO3_NC + k_C * xInit(1) ^ n_HNO3_C * xInit(2) ^ n_Cat_C);
```

```
            ContribGrains_Cat = ContribGrains_Cat + 4 * %pi * yInit(i,1) ^ 2 * yInit(i,2) * CoeffStoech_Cat * (k_NC *
xInit(1) ^ n_HNO3_NC + k_C * xInit(1) ^ n_HNO3_C * xInit(2) ^ n_Cat_C);

            ContribGrains_UO2D = ContribGrains_UO2D + 4 * %pi * yInit(i,1) ^ 2 * yInit(i,2) * CoeffStoech_UO2D *
(k_NC * xInit(1) ^ n_HNO3_NC + k_C * xInit(1) ^ n_HNO3_C * xInit(2) ^ n_Cat_C);

            ContribGrains_Gaz = ContribGrains_Gaz + 4 * %pi * yInit(i,1) ^ 2 * yInit(i,2) * CoeffStoech_Gaz * (k_NC *
xInit(1) ^ n_HNO3_NC + k_C * xInit(1) ^ n_HNO3_C * xInit(2) ^ n_Cat_C);

            // On prend en compte la réduction du rayon des grains de la couche i du fait de leur dissolution :

            y(i,1) = yInit(i,1) - (M_UO2 / Rho_UO2) * (k_NC * xInit(1) ^ n_HNO3_NC + k_C * xInit(1) ^ n_HNO3_C *
xInit(2) ^ n_Cat_C) * DeltaT;

            // Si la valeur du rayon passe négative ou nulle, on la ramène à 0 et on signal que cette couche de grains a été
totalement dissoute :

            if y(i,1) <= 0 then

               y(i,1) = 0;
               y(i,3) = 2;

            end

         end

      end

      // Evolution de la profondeur des pores et du rayon du massif :

      if xInit(5) > 0 then

         ReactMoy = Calc_ReactMoy() * (1 + Calc_SurfGrainsFaille() / SurfAttaqueCouches(CoucheEnCours));

         Rz = [Rz ReactMoy];

         x(6) = xInit(6) + (M_UO2 / Rho_UO2) * ReactMoy * DeltaT;

         // Alerte et proposition d'arrêt du calcul si la profondeur des pores augmente de plus de 10 % sur le pas de
temps :

         //if Compteur1 <> 0 & x(6)/xInit(10) >= 1.1 then

            //if Alerte1 == %f then

            //messagebox(["Attention! La profondeur des pores a augmenté de 10 % ou plus sur le pas de temps!
Reconsidérez peut-être le pas de temps."], "modal", "info", ["Ok"]);

            //Choix1 = x_choose(['Arrêter et redéfinir un pas de temps';'Poursuivre le calcul avec ce pas de temps'],['']);

            //Alerte1 = %t

            //end

            //if Choix1 == 1 then

               //messagebox(["Calcul interrompu."], "modal", "info", ["Ok"]);

               //abort

            //end

         //end

         // La prodondeur des pores ne peut pas dépasser (1 + Nombre de couches à déliter en plus de la couche
extérieure) * 2 * Rg_0 ) (la couche de grains est alors libérée) :
```

```
        Compteur2 = 0;
        if x(6) >= (CchesCreus + 1) * 2 * Rg_0 then
            // Si c'est le cas, on la ramène à une valeur inférieure :
            while x(6) >= (CchesCreus + 1) * 2 * Rg_0
                Compteur2 = Compteur2 + 1;
                x(6) = x(6) - 2 * Rg_0;
            end
            // On réduit la rayon du massif du nombre de couches libérées :
            x(5) = xInit(5) - 2 * Rg_0 * Compteur2;
            if x(5) < 0 then
                x(5) = 0;
            end
            // On s'assure que le nombre de couches à creuser reste inférieur ou égal au rayon du massif :
            while (CchesCreus + 1) >= x(5) / (2 * Rg_0)
                CchesCreus = CchesCreus - 1;
            end
            // Et on enregistre les nouvelles couches libérées, en modifiant leur rayon pour prendre en compte le volume de grain consommé dans les failles :
            for i = CoucheEnCours : (CoucheEnCours + Compteur2 - 1)
                y(i,3) = 1;
            end
            CoucheEnCours = CoucheEnCours + Compteur2;
        end
    end
    // Evolution des concentrations dans le bulk :
    if x(5) > 0 then
        // Evolution de la concentration en HNO3 dans le bulk :
        x(1) = xInit(1) + (Q * (C_HNO3_Alim - xInit(1)) - CoeffStoech_HNO3 * SurfAttaqueCouches(CoucheEnCours) * ReactMoy - ContribGrains_HNO3) * DeltaT / Vr;
        // Evolution de la concentration en UO2 dans le bulk :
        x(3) = xInit(3) + (Q * (C_UO2D_Alim - xInit(3)) + CoeffStoech_UO2D * SurfAttaqueCouches(CoucheEnCours) * ReactMoy + ContribGrains_UO2D) * DeltaT / Vr;
        // Evolution de la concentration en gaz dans le bulk :
        x(4) = xInit(4) + (Q * (C_Gaz_Alim - xInit(4)) + CoeffStoech_Gaz * SurfAttaqueCouches(CoucheEnCours)* ReactMoy + ContribGrains_Gaz) * DeltaT / Vr;
```

```
        if x(4) > GazSursatMax * SolubGaz then

            x(4) = SolubGaz;

        end

        if Lien_Catalyseur_Gaz == %t then

            x(2) = Rapp_Gaz_Cat * x(4);

        else

            x(2) = xInit(2) + (Q * (C_Cat_Alim - xInit(2)) + CoeffStoech_Cat * SurfAttaqueCouches(CoucheEnCours) *
ReactMoy + ContribGrains_Cat) * DeltaT / Vr;

        end

    else

        // Evolution de la concentration en HNO3 dans le bulk :

        x(1) = xInit(1) + (Q * (C_HNO3_Alim - xInit(1))  - ContribGrains_HNO3) * DeltaT / Vr;

        // Evolution de la concentration en UO2 dans le bulk :

        x(3) = xInit(3) + (Q * (C_UO2D_Alim - xInit(3)) + ContribGrains_UO2D) * DeltaT / Vr;

        // Evolution de la concentration en gaz dans le bulk :

        x(4) = xInit(4) + (Q * (C_Gaz_Alim - xInit(4)) + ContribGrains_Gaz) * DeltaT / Vr;


        if x(4) > GazSursatMax * SolubGaz then

            x(4) = SolubGaz

        end

        if Lien_Catalyseur_Gaz == %t then

            x(2) = Rapp_Gaz_Cat * x(4);

        else

            x(2) = xInit(2) + (Q * (C_Cat_Alim - xInit(2)) + ContribGrains_Cat) * DeltaT / Vr;

        end

    end

    // Fin de l'itération, sauvagarde des résultats et préparation de la boucle suivante :

    Compteur1 = Compteur1 + 1;

    if round(Compteur1 * DeltaT / DeltaTSauv) == (Compteur1 * DeltaT / DeltaTSauv) then

        Rx = [Rx x];
        Ry1 = [Ry1 y(20,1)];

        m = Rho_UO2 * (((Hc_0 - 4 * Rg_0 * (CoucheEnCours - 1)) * %pi * (Rc_0 - 2 * Rg_0 * (CoucheEnCours - 1))
^ 2) - x(6) * SurfAttaqueCouches(CoucheEnCours));

        for i = 1 : (CoucheEnCours - 1)

            if y(i,3) == 1 then

                m = m + y(i,2) * Rho_UO2 * ((4 * %pi * y(i,1) ^ 3) / 3);
```

```
            end

        end

        Rm = [Rm m];

    end

    xInit = x;
    yInit = y;

end

close(ProgBin);

// Bilan de matière (vérification):

if Q ==0 then

    BilanUO2 = 100 * (x(3) * Vr) / ((Hc_0 * %pi * Rc_0^2) * (Rho_UO2 / M_UO2));

    StrBilanUO2 = string(BilanUO2);

    RappUO2Verif = strcat(['Bilan (vérification) : ',StrBilanUO2, ' % de l''UO2 engagé est présent en solution']);

    messagebox([RappUO2Verif], "modal", "info", ["Ok"]);

end

ProgBin = progressionbar('Sauvegarde des résultats...');

// Traitement et affichage des résultats

if SauvRes == 1 then

    StrCompteur1 = string(Compteur1 * DeltaT);

    commentaires = strcat(['Duree totale de dissolution : ',StrCompteur1,' s.'])

    text = ['t','HNO3','Catalyseur','UO2 dissout','Gaz','Rayon massif','Profondeur pores','Masse UO2 non-dissout'];

    for i = 1 : size(Rx,'c')

        t = DeltaTSauv * (i - 1);
        Strt = string(t);

        res = [Strt];

        for j = 1 : 6

            Strx = string(Rx(j,i));

            res = [res Strx];

        end

        Strm = string(Rm(i));

        res = [res Strm]

        text = [text(1:i,:) ; res ; text(1+i:$,:)];

    end

    csvWrite(text,fd1,[";"],["."],[],commentaires);
```

```
    text = ['t','Reactivite failles'];

    for i = 1 : Compteur1

        t = DeltaT * (i - 1);

        Strt = string(t);

        res = [Strt];

        Strz = string(Rz(i));

        res = [res Strz];

        text = [text(1:i,:) ; res ; text(1+i:$,:)];
    end

    csvWrite(text,fd2,[";"],["","],[],commentaires);

end

close(ProgBin);

if AffichCourbes == 1 then

    TempsFinal = DeltaT * Compteur1;

    t = [0 : DeltaTSauv : (size(Rx,'c') - 1) * DeltaTSauv];

    scf(1);
    plot2d(t,Rx(1,:),leg = "Concentration en acide nitrique dans le bulk")
    xtitle("Concentration en HNO3 dans le bulk","Temps (s)","[HNO3] (mol.m^-3)");

    scf(2)
    plot2d(t,Rx(2,:),leg = "Concentration en espèce catalytique dans le bulk")
    xtitle("Concentration en espèce catalytique dans le bulk","Temps (s)","[Cat] (mol.m^-3)");

    scf(3)
    plot2d(t,Rx(3,:),leg = "Concentration en nitrate d"uranyle dans le bulk")
    xtitle("Concentration en nitrate d"uranyle dans le bulk","Temps (s)","[UO2D] (mol.m^-3)");

    scf(4)
    plot2d(t,Rx(4,:),leg = "Concentration en gaz dans le bulk")
    xtitle("Concentration en gaz dans le bulk","Temps (s)","[Gaz] (mol.m^-3)");

    scf(5)
    plot2d(t,Rx(5,:),leg = "Rayon de la pastille")
    xtitle("Rayon de la pastille","Temps (s)","Rayon (m)");

    scf(6)
    plot2d(t,Rx(6,:),leg = "Profondeur pores")
    xtitle("Profondeur des pores","Temps (s)","Profondeur (m)");

end
```

Gestion de la géométrie

Afin de pouvoir fonctionner avec le programme principal, le code qui suit doit être écrit dans un fichier nommé « ModeleFonctionsOignon.sci » et placé dans le même dossier que le programme principal.

```
// Calcul de la surface d'attaque par couche dans le cas d'une géométrie cylindrique :
```

```
function SurfAttaqueCouches=Oignon_Surfaces_Cyl();

   SurfAttaqueCouches = [];

   if Rc_0 < Hc_0/2 then

      n = floor(Rc_0 / (2 * Rg_0)) + 1;

      Rc = Rc_0;

      Hc = Hc_0;

      for i = 1 : n

         // On calcul et on stocke la surface d'attaque dans la couche i :

         SurfAttaqueCouches = [SurfAttaqueCouches,((%pi * Rc ^ 2 * Hc )-(%pi * (Rc - 2 * Rg_0) ^ 2 * (Hc - 4 *
Rg_0))) * Eps / (2 * Rg_0)];

         Rc = Rc - 2 * Rg_0;

         Hc = Hc - 4 * Rg_0;

      end

   else

      n = floor(Hc_0 / (4 * Rg_0)) + 1;

      Rc = Rc_0;

      Hc = Hc_0

      for i = 1 : n

         // On calcul et on stocke la surface d'attaque dans la couche i :

         SurfAttaqueCouches = [SurfAttaqueCouches,((%pi * Rc ^ 2 * Hc )-(%pi * (Rc - 2 * Rg_0) ^ 2 * (Hc - 4 *
Rg_0))) * Eps / (2 * Rg_0)];

         Rc = Rc - 2 * Rg_0;

         Hc = Hc - 4 * Rg_0;

      end

   end

endfunction

// Calcul du nombre de grains par couche dans le cas d'une géométrie cylindrique:

function NbreGrainsCouches=Oignon_Grains_Cyl();

   NbreGrainsCouches = [];

   if Rc_0 < Hc_0/2 then

      n = floor(Rc_0 / (2 * Rg_0)) + 1;

      Rc = Rc_0;

      Hc = Hc_0;

      for i = 1 : n

         // On calcul et on stocke le nombre de grains dans la couche i :
```

```
        NbreGrainsCouches = [NbreGrainsCouches,((%pi * Rc ^ 2 * Hc )-(%pi * (Rc - 2 * Rg_0) ^ 2 * (Hc - 4 * Rg_0))) * (1 - Eps) / (4 * %pi * Rg_0 ^ 3 / 3)];

        Rc = Rc - 2 * Rg_0;

        Hc = Hc - 4 * Rg_0;

      end

    else

      n = floor(Hc_0 / (4 * Rg_0)) + 1;

      Rc = Rc_0;

      Hc = Hc_0

      for i = 1 : n

        // On calcul et on stocke le nombre de grains dans la couche i :

        NbreGrainsCouches = [NbreGrainsCouches,((%pi * Rc ^ 2 * Hc )-(%pi * (Rc - 2 * Rg_0) ^ 2 * (Hc - 4 * Rg_0))) * (1 - Eps) / (4 * %pi * Rg_0 ^ 3 / 3)];

        Rc = Rc - 2 * Rg_0;

        Hc = Hc - 4 * Rg_0;

      end

    end

endfunction

function k=Calc_SurfGrainsFaille();

    k = y(CoucheEnCours,2) * 4 * (4 * %pi * Rg_0^3 / 3)^(2/3) * (x(6) / (2 * Rg_0));

endfunction
```

Calcul de la réactivité moyenne dans les failles

Afin de pouvoir fonctionner avec le programme principal, le code qui suit doit être écrit dans un fichier nommé « Réactivité moyenne.sci » et placé dans le même dossier que le programme principal.

```
// Calcul de la réactivité moyenne dans une faille :

// C_Crit_HNO3 = Concentration en HNO3 pour l'atteinte de la concentration critique de nucléation (en fonction des conditions initiales)

function y=Calc_ReactMoy();

    C_CritIII_HNO3 = x(1) - (CoeffStoech_HNO3 / CoeffStoech_Gaz) * (C_NuclCrit_III - x(4));

    C_CritII_HNO3 = x(1) - (CoeffStoech_HNO3 / CoeffStoech_Gaz) * (C_NuclCrit_II - x(4));

    II_III = 3; // Nombre de nucléation de type III pour une nucléation de type II

    function Rct=f(p)
```

```
    Rct = 1/(k_NC * p^n_HNO3_NC + k_C * p^n_HNO3_C * (x(2) + (x(1) - p) * CoeffStoech_Cat /
CoeffStoech_HNO3)^n_Cat_C);

  endfunction

  IntegIII = integrate("f(p)","p",x(1),C_CritIII_HNO3);

  rIII = (C_CritIII_HNO3 - x(1)) / IntegIII;

  IntegII = integrate("f(p)","p",x(1),C_CritII_HNO3);

  rII = (C_CritII_HNO3 - x(1)) / IntegII;

  y = (rII + II_III * rIII) / (1 + II_III);

  disp(y);

endfunction
```

Liste des figure des annexes

Figure A.1 – Plan de la cellule de dissolution en continu 277
Figure A.2 – Plan de la cellule de dissolution en continu 278
Figure A.3 – Plan du moule pour la réalisation de la coque en PDMS 278

Liste des tableaux des annexes

Tableau A.1 – Données de la figure 2.16 271
Tableau A.2 – Données de la figure 2.17 (cellule) 271
Tableau A.3 – Données de la figure 2.17 (Peltier) 272
Tableau A.4 – Données de la figure 4.12 272
Tableau A.5 – Données de la figure 4.13 273
Tableau A.6 – Données de la figure 4.14 273
Tableau A.7 – Données de la figure 4.15 274
Tableau A.8 – Données de la figure 4.16 274
Tableau A.9 – Données de la figure 4.17 275
Tableau A.10 – Données de la figure 4.18 275
Tableau A.11 – Données de la figure 4.22 276
Tableau A.12 – Données de la figure 4.23 276
Tableau A.13 – Données de la figure 4.24 276

Résumé

Opération de tête des procédés hydrométallurgiques de recyclage des combustibles nucléaires usés, la dissolution est une étape importante : la mise en solution des éléments chimiques est indispensable avant la réalisation des étapes d'extraction liquide-liquide permettant de faire le tri entre matière valorisable et déchets ultimes. Cette étude a pour objectif de mieux appréhender les phénomènes chimiques, physico-chimiques et hydrodynamiques de la réaction de dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique. Elle s'inscrit dans une démarche de modélisation du procédé par l'expression des vitesses intrinsèques de réaction et la description des phénomènes physico-chimiques aux interfaces. Une approche par microscopie optique a permis de confirmer le caractère fortement autocatalytique de la réaction et de mesurer, pour la première fois, les vitesses « vraies » de la réaction chimique. L'attaque des massifs, obtenus par frittage, se fait par des sites préférentiels d'attaque et entraîne le développement de failles dans les massifs qui peuvent aller jusqu'à déliter le massif. Cette attaque non uniforme est rendue possible par l'établissement d'un bullage dans ces failles qui permet un renouvellement périodiquement des réactifs et entretient la réaction en leur sein. Ce point constitue un élément clef du mécanisme : un lien fort entre développement des failles, bullage dans les failles, et vitesses de dissolution globales est mis en évidence dans ce travail. Enfin, un modèle intégrant les bilans couplés de matière liés à l'évolution structurelle du solide et des compositions en phase liquide, et tenant compte du transport aux interfaces, est proposé. Les simulations fondées sur ce modèle sont proches des observations expérimentales, et permettent de reproduire pour la première fois l'effet de différents paramètres réactionnels, comme celui de la diminution des cinétiques lors d'une augmentation de la turbulence.

Mots clefs : acide nitrique, autocatalyse, bulles, cinétique chimique, couplage transport-réaction, dioxyde d'uranium, dissolution, modélisation, réactions solide-liquide

Abstract

Dissolution is a milestone of the head-end of hydrometallurgical processes used for recycling spent nuclear fuel. The solubilization of the chemical elements is essential before performing the liquid-liquid extraction steps to separate reusable material and final waste. This study aims at better understanding the chemical, physico-chemical and hydrodynamic phenomena of uranium dioxide dissolution reactions in nitric medium. This study is also part of a modeling approach aiming at expressing the intrinsic reaction rates and describing of the physico-chemical phenomena at interfaces. Optical microscopy confirmed the highly autocatalytic nature of the reaction and led to measurements, for the very first time, of "true" chemical kinetics of the reaction. The acid attack of sintering-manufactured solids occurs through preferential attack sites. It develops cracks in the solids that can lead to the cleavage of the solid. This inhomogeneous attack is made possible by the establishment of bubbling in the cracks which allows periodic renewal of the reagents and thus maintains the reaction within the cracks. This point is a key component of the mechanism: a strong link between the development of cracks, bubbling through the cracks, and overall dissolution kinetics is demonstrated in this work. Finally, a model coupling material balance to the structural evolution of the solid and liquid phase compositions, and taking into account the interfacial transport is proposed. The simulations based on this model are close to the experimental observations, and allow to reproduce for the very the first time the effect of various reaction parameters, such as the reduction of overall kinetics when turbulence increases.

Key words : autocatalysis, bubbles, dissolution, chemical kinetics, modeling, nitric acid, solid-liquid reactions, transport-reaction coupling, uranium dioxide