THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :

Génie des Procédés et de l'Environnement

Présentée et soutenue par :

Mme AZIZA CHAIRAT

le lundi 16 mars 2015

Titre :

ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION POUR LE TRAITEMENT THERMIQUE DU SYSTEME "DIOXYDE D'URANIUM-RESINE EPOXYDIQUE"

Ecole doctorale :

Mécanique, Energétique, Génie civil, Procédés (MEGeP)

Unité de recherche :

Laboratoire de Génie Chimique (L.G.C.)

Directeur(s) de Thèse :

M. XAVIER JOULIA

M. PASCAL FLOQUET

Rapporteurs :

M. FRÉDÉRIC MARIAS, UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE L ADOUR

M. PATRICK BAUSSAND, UNIVERSITE GRENOBLE 1

Membre(s) du jury :

M. PATRICK BAUSSAND, UNIVERSITE GRENOBLE 1, Président

M. DOMINIQUE POUYAT, CEA CADARACHE, Membre

M. JEAN-HENRY FERRASSE, AIX-MARSEILLE UNIVERSITE, Membre

Mme CARINE ABLITZER, CEA CADARACHE, Membre

M. OLIVIER FIQUET, CEA CADARACHE, Membre

M. PASCAL FLOQUET, INP TOULOUSE, Membre

M. XAVIER JOULIA, INP TOULOUSE, Membre

Un bon travail n'est pas le travail rapide et parfait, c'est le travail qui est devenu bon au fil du temps et reste bon par la vigilance du cœur !

La Folie, c’est de faire tout le temps la même chose et de s’Attendre à un Résultat Différent!

Si chacun apprenait à réellement se connecter à son ressenti intérieur, à la vibration de la vie, il vivrait en harmonie avec le monde qui l’entoure, ses rapports avec les autres seraient plus profonds, plus vrais, et il ne serait plus dirigé par son mental qui l’emmène vers toujours plus d’insatisfaction.

Si chacun apprenait à réellement vivre sa vie au lieu de la penser, il serait plus en mesure d’apprécier la beauté de chaque instant, et il se remplirait en permanence d’énergie positive, énergie qu’il cherche bien souvent à tort dans des acquisitions matérielles ou des relations de surface."

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à la concrétisation de ce travail de thèse de doctorat. J'exprime une sincère gratitude envers eux tous et je m'excuse par avance des oublis éventuels.

J'exprime tout d'abord mes remerciements au Pr. Patrick Baussand et au Pr. Frédéric Marias pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse et pour leurs observations et leurs discussions constructives. Je tiens à leur exprimer mes remerciements pour l'honneur qu'ils m'ont fait en participant à ce jury. J'adresse également de chaleureux remerciements à l'ensemble des membres du jury : Dominique Pouyat et Jean-Henry Ferrasse pour avoir évalué mon travail.

J'exprime tous mes remerciements à mon adorable directeur de thèse, le Pr. Xavier Joulia qui fut pour moi un directeur attentif et disponible malgré ses nombreuses charges. Sa compétence, sa rigueur scientifique et ses conseils m'ont beaucoup appris. Ils ont été et resteront des moteurs de mon travail de chercheur.

Je tiens également à remercier le Pr. Pascal Floquet pour m'avoir encadré. Il m'a appris à être appliquée et organisée dans mon travail. J'ai beaucoup appris et repars enrichi scientifiquement, pour mes prochaines travaux de recherche : rigueur, précision et soin s'imposent.

Je suis très reconnaissante à Hugues Vergnes d'avoir accepté de m'aider dans la réalisation de ce travail. Merci pour son support quotidien, pour ses encouragements et pour son investissement dans ce projet de recherche. Ses grandes qualités professionnelles, mais aussi humaines, m'ont aidé à aller au bout de ce travail dans la confiance et la reconnaissance.

Je trouve difficilement les mots qui vont contribuer à remercier Carine Ablitzer. Grâce à sa disponibilité quotidienne, son soutien au plan scientifique et humain, j'ai pu développer ma confiance en moi-même. Elle m'a inspiré comment garder son sang-froid lorsque des difficultés et problèmes nous traversent.

Cette aventure n'aurait pas eu lieu sans Olivier Fiquet qui m'a donné l'opportunité de suivre ces travaux sur ce sujet bien intéressant. Merci de m'avoir fait confiance et de m'avoir permis d'aller plus loin. Son humour et sa joie de vivre, ainsi que son aide quotidienne sur le plan scientifique m'ont permis de bien aimer ce que je fais.

Je ne sais pas comment exprimer ma reconnaissance et ma profonde gratitude à Meryl Brothier : le moteur du LCU. J'ai énormément appris à ses côtés ; comment être près des personnels, comment les pousser à donner de leur mieux dans une bonne ambiance et dans de bonnes conditions et surtout comment être passionné et « s'éclater » dans son travail.

Nombreux sont ceux à avoir au fil de ma thèse apporté leur contribution scientifique voire leur secours. Je tiens à remercier Laurent Cassayre, Joel Reynal, Nicolas Tarisien et Tiphaine Hamel.

Ce travail a bien sûr été facilité par les bonnes ambiances qui règnent aux laboratoires LGC et LCU. Je remercie l'ensemble des membres des deux laboratoires, collègues des bureaux, thésards et stagiaires pour leur accueil, leur convivialité et leur aide. On ne peut pas passer sans spécifier un grand merci à « Nicole » pour son soutien quotidien pour tout le monde.

Je ne pourrai jamais oublier le soutien et l'aide des personnes chères de ma nombreuse et merveilleuse famille. Je remercie mes parents « Habboub et Dila » qui ont su croire en moi et qui m'ont apporté toute leur aide quand j'en ai eu besoin. Je remercie aussi toute ma famille (mes sœurs, mon frère, ma belle-sœur, mes beaux-frères, mes neveux et mes nièces) qui a contribué de près ou de loin à ce que je suis devenue. Je remercie également mon cher mari pour son soutien quotidien et de m'avoir bien supporté pendant cette dernière période. Je souhaite également remercier tous mes proches et amis d'être à l'écoute à tous les moments et surtout mon aimable Yosra.

Je n'oublie pas de remercier le lecteur qui par essence justifie la rédaction de ce document.

Bien entendu, cette liste n'est pas exhaustive et je remercie tous ceux et celles qui me connaissent et à qui ma réussite tient à cœur.

Merci à toutes et à tous !

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE 8
CHAPITRE I. CONTEXTE, POSITIONNEMENT DE L'ETUDE ET DEFINITION DU SYSTEME ETUDIE 10
I.1. INTRODUCTION 11
I.2. PRODUITS ARALDITES 11
I.2.1. Dioxyde d'uranium 12
I.2.1.1. Combustible UO_2 vierge 12
I.2.1.2. Combustible UO_2 irradié 13
I.2.2. Résine époxy 14
I.2.2.1. Chimie des résines époxy 14
I.2.2.2. Propriétés générales des résines époxy 16
I.3. LA PROBLEMATIQUE DES PRODUITS ARALDITES 16
I.3.1. Entreposage 16
I.3.2. Inventaire des produits araldités 17
I.3.3. Projet CURXD 17
I.3.4. Différentes voies envisageables et choix du procédé thermique 18
I.3.5. Oxydation d'UO_2 20
I.4. POSITIONNEMENT DE L'ETUDE 22
I.4.1. Travaux antérieurs 22
I.4.2. Dégradation thermique des résines époxy 24
I.4.2.1. Dégradation sous atmosphère inerte 25
I.4.2.2. Dégradation sous air 26
I.4.2.3. Influence de la teneur en oxygène sur la dégradation de la résine 27
I.4.2.4. Influence de la vitesse de chauffe 29
I.4.3. Effet de la pyrolyse et de l'oxydation sur la structure d'UO_2 33
I.4.4. Etude thermodynamique 34
I.4.4.1. Potentiel d'oxygène dans la phase solide 34
I.4.4.2. Potentiel d'oxygène dans la phase gaz 37
I.5. CONCLUSION 37
CHAPITRE II. METHODOLOGIE ET APPROCHES EXPERIMENTALES ET NUMERIQUES 40
II.1. INTRODUCTION 41
II.2. METHODOLOGIE GLOBALE 41
II.3. DONNEES ANALYTIQUES AVANT ET APRES TRAITEMENT THERMIQUE 43
II.3.1. Les entrées du système 43
II.3.2. Les sorties du système 46
II.3.2.1. Les gaz permanents 46
II.3.2.2. Les goudrons 47
II.3.2.3. Le résidu carboné 52
II.4. EQUIPEMENTS EXPERIMENTAUX DE TRAITEMENT THERMIQUE ET ACQUISITION DES DONNEES 52
II.4.1. Thermo-balance 52
II.4.2. Four d'essai 54
II.5. OUTILS NUMERIQUES 57
II.5.1. COMSOL Multiphysics® 57
II.5.2. MATLAB® 58
II.6. CONCLUSION 58
CHAPITRE III. ETUDE DE LA PYROLYSE 60

III.1. INTRODUCTION 61
III.2. CINETIQUE GLOBALE DE DEGRADATION DE LA RESINE EPOXY 62
III.2.1. Conditions expérimentales 63
III.2.2. Analyses thermogravimétriques 64
III.2.3. Modèle cinétique 67
III.2.4. Estimation des paramètres cinétiques 68
III.2.4.1. Méthode de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) 69
III.2.4.2. Méthode de Friedman 71
III.2.4.3. Méthode de Kissinger 72
III.2.4.4. Méthode d'estimation des moindres carrés (LSQ et NLSQ) 73
III.2.4.5. Comparaison et discussion 75
III.2.5. Influence de la masse de l'échantillon 77
III.2.6. Influence de la présence d'UO_2 78
III.3. CARACTERISATION ET CINETIQUES DE FORMATION DES DIFFERENTS PRODUITS DE DEGRADATION 82
III.3.1. ESSAIS PRELIMINAIRES 83
III.3.2. CONDITIONS EXPERIMENTALES 86
III.3.3. GAZ PERMANENTS 86
III.3.3.1. Aspect qualitatif 86
III.3.3.2. Quantification 89
III.3.3.3. Influence de la présence d'UO_2 sur la cinétique de dégradation 89
III.3.3.4. Modélisation 91
III.3.4. GOUDRONS 92
III.3.4.1. Espèces générées : aspect qualitatif 92
III.3.4.2. Définition du protocole analytique 98
III.3.4.1. Cinétique des émissions 109
III.3.4.2. Modélisation 120
III.3.5. RESIDU CARBONE 121
III.3.5.1. Quantification 121
III.3.5.2. Influence de la présence d'UO_2 122
III.3.6. Exploitation des bilans sur les éléments atomiques 123
III.3.7. Conclusion 125
CHAPITRE IV. ETUDE DU TRAITEMENT DES RESIDUS DE PYROLYSE 128
IV.1. INTRODUCTION 129
IV.2. PROCEDE DE REFERENCE 129
IV.3. LES DIFFERENTES ALTERNATIVES DE TRAITEMENT 131
IV.3.1. Pyrolyse oxydante 131
IV.3.2. Gazéification 131
IV.3.2.1. Gazéification du résidu carboné 132
IV.3.2.2. Effet d'un traitement de gazéification sur les dioxydes d'uranium 134
IV.3.3. Essais exploratoires 135
IV.4. RESULTATS EXPERIMENTAUX 137
IV.4.1. Oxydation en présence d'oxygène 137
IV.4.1.1. Résidu carboné seul 137
IV.4.1.2. Résidu carboné + UO_2 143
IV.4.1.3. Résidu carboné + UO_2 + Graphite 145
IV.4.2. Gazéification en présence de CO_2 146
IV.4.2.1. Résidu carboné seul 147
IV.4.2.2. Résidu carboné + UO_2 149
IV.5. CONCLUSION 150
CHAPITRE V. SIMULATION ET OPTIMISATION DU FOUR D'ESSAI 152
V.1. INTRODUCTION 153
V.2. GEOMETRIE DU SYSTEME 153
V.3. PHENOMENES PHYSIQUES MIS EN JEU 154

V.4. MODELE THERMIQUE/HYDRODYNAMIQUE 155
V.4.1. Equations du modèle 155
V.4.1.1. Conservation de la masse et de quantité de mouvement 155
V.4.1.2. Conservation de l'énergie 156
V.4.2. Premiers résultats 162
V.4.3. Optimisation 167
V.5. COUPLAGE DU MODELE CHIMIQUE 170
V.5.1. Equations du modèle 170
V.5.2. Résultats du modèle chimique 174
V.5.2.1. Premiers résultats 174
V.5.2.1. Influence de la position de prélèvement 178
V.5.2.2. Application à un goudron : dodécanol 180
V.6. CONCLUSIONS 181
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES 184
NOMENCLATURE 188
NOTATIONS 189
ABREVIATIONS 191
BIBLIOGRAPHIE 200
ANNEXES 208
ANNEXE I.1. Inventaire des procédés de désenrobage et leurs avantages / inconvénients 209
ANNEXE I.2. Logiciel FactSage 214
ANNEXE I.3. Sonde Lambda 215
ANNEXE II.1. Protocole d'analyse de thermodésorption 216
ANNEXE II.2. Méthode Soprane sur le chromatographe A-3000 217
ANNEXE II.3. Propriétés des adsorbants 219
ANNEXE II.4 : Différentes classes des goudrons selon le Tar Protocol 221
ANNEXE II.5 : Procédure post-prélèvement du Tar Protocol pour l'analyse des goudrons 222
ANNEXE II.6 : Four 223
ANNEXE II.7 : Détermination de la position de prélèvement 228
ANNEXE III.1. Calcul des quantités des gaz permanents 234
ANNEXE III.2 : Essais Tar Protocol 237
ANNEXE III.3. Spectres des prélèvements Tar Protocol 238
ANNEXE III.4. Premiers résultats SPA/SPME 240
ANNEXE III.5. Essais Four Ecometrix 244
ANNEXE III.6. Système de Prélèvement Automatique Compact (SyPAC) 247
ANNEXE III.7. Détermination des composés à suivre 248
ANNEXE III.8. Comparaison de l'évolution des différentes familles de composés lors des différentes expériences four (SPA). 261
ANNEXE III.9. Conditions de prélèvements 262
ANNEXE IV.1. Conditions opératoires des essais exploratoires (procédés d'oxydation) 262
Annexe V.1. Propriétés physico-chimiques des différents matériaux 265
Annexe V.2. Dimensions des nouvelles bride et nacelle 268
Annexe V.3. Tableaux de prédiction des propriétés de transport [BIRDR 1924] 270
Annexe V.4. Paramètres mis en jeu dans le modèle chimique 271

INTRODUCTION GENERALE

Cette étude s'inscrit dans un plan global d'assainissement des centres CEA et concerne en particulier un projet dit de « reprise des combustibles sans emploi ». Impliqué depuis sa création dans le cycle du combustible nucléaire, le centre du CEA de Cadarache exploite des Installations Nucléaires de Base (INB) qui peuvent être des réacteurs expérimentaux, des laboratoires ou des installations de traitement ou d'entreposage de matériaux radioactifs. Les combustibles irradiés issus de ces activités, et qui ne suivront pas la voie du retraitement, sont entreposés sur le site et sont dénommés « Combustibles Sans Emploi » ou CSE. Une des règles fondamentales de la sûreté de cet entreposage impose l'absence de radiolyse dans les conditions mises en œuvre. En effet, toute matière organique, à moyen terme, du fait de l'intense irradiation, va subir une dégradation conduisant notamment à la création de gaz. Ceci entraine au moins deux conséquences majeures : l'augmentation de la pression dans les conditionnements étanches de ces CSE et potentiellement la création d'une atmosphère explosive. On impose donc une séparation stricte des matières hydrogénées (eau, polymères, huile…) des éléments irradiants.

A des fins d'études de compréhension et/ou d'amélioration des performances en réacteur, après irradiation, les combustibles nucléaires font l'objet de nombreuses caractérisations et en particulier d'examens microstructuraux. Pour ces derniers, afin de réaliser une préparation métallographique de qualité en imagerie optique et électronique, il est indispensable d'utiliser une résine polymère d'enrobage. De la résine a aussi été mise en œuvre en quantité significative afin de figer des dispositifs d'essais instrumentés utilisés lors d'irradiations analytiques dans des réacteurs de recherche. La résine employée dans la plupart des cas est une résine de type époxyde, dont une marque commerciale bien connue est l'Araldite®. Ces préparations ont généré deux types de produits : des enrobages de tronçons mais aussi des sous-produits de polissage. Ces produits sont appelés CSE « araldités ». Du fait de l'obligation de la séparation totale des produits hydrogénés et des produits irradiants, ces CSE « araldités » devront être repris et reconditionnés de manière à les rendre conformes aux conditions d'entreposage par une opération dénommée « dés-aralditage ». Un projet interne au CEA vise à la mise en place, en cellule blindée, d'un moyen de traitement et de reconditionnement de ces produits enrobés. Parmi l'ensemble des solutions envisageables, du fait de la nécessité de se conformer aux règles d'exploitation particulières d'une installation de haute activité (dans notre cas l'INB 55 STAR), le choix s'est porté sur la définition d'un procédé de destruction thermique de la résine d'enrobage. Ce choix est motivé par le caractère universel de cette solution devant la variété possible de résines et de types de combustibles impliqués. L'objectif de nos travaux est, alors, de définir les paramètres les mieux adaptés pour un traitement thermique tout en garantissant la sûreté du procédé.

Le cycle proposé est constitué de deux étapes. La première étape est une pyrolyse lente sous azote et à basse température (650 °C) afin de garantir la sûreté d'exploitation lors de l'émission de gaz combustibles. A l'issue de la pyrolyse, le résidu carboné contient malheureusement encore une fraction importante en hydrogène. Une étape complémentaire d'oxydation ménagée est alors indispensable pour débarrasser le résidu de l'hydrogène résiduel. Un tel traitement n'est pas sans conséquences sur le combustible, car une oxydation brutale et complète entrainerait la destruction de ce combustible, le foisonnement de poudres et l'émission de gaz radioactifs occlus dans la structure. Pour limiter ces conséquences, l'étude d'un tel procédé nécessite une maîtrise à différentes échelles : d'une part, à un niveau global, des conditions de mise en œuvre du procédé et d'autre part, à un niveau plus local, des conditions au voisinage du combustible impliquant ainsi une identification des gaz générés. Au cours du traitement thermique, pendant lequel se produisent des réactions chimiques gaz-

solide, les caractéristiques de l'atmosphère évoluent et peuvent rendre celle-ci localement oxydante vis-à-vis du combustible, du fait de la production ou de la consommation d'espèces gazeuses, et sortir du domaine prédéfini d'une manière non maîtrisée. Une oxydation du combustible peut alors se produire et s'accompagner d'importantes modifications structurales entrainant le relâchement de la quasi-totalité des gaz occlus au sein du matériau et en particulier des produits de fission comme le Krypton-85.

Afin de définir un procédé thermique adéquat, la première étape de notre étude sera basée sur la définition du système chimique à étudier ainsi que la gestion des différentes entrées/sorties du système. Une difficulté de cette partie réside dans le manque de données concernant la résine elle-même et ses produits de dégradation et sur l'influence possible de la présence du combustible nucléaire.

Reprenant l'ensemble de cette problématique, ce manuscrit est structuré en cinq chapitres.

Le contexte de l'étude est développé dans le premier chapitre. Nous exposons la problématique des produits « araldités » : leur inventaire physique, le projet de traitement, les différentes voies envisageables, ainsi que les motivations pour le choix d'un procédé thermique. Un état de l'art des problématiques existantes hors nucléaires a été réalisé pour positionner cette étude. Une définition du système chimique à traiter et de son comportement lors d'un traitement thermique sont également décrits et analysés.

Le deuxième chapitre expose la méthodologie mise en œuvre lors des travaux réalisés dans le cadre de la thèse permettant d'atteindre les objectifs fixés. Les données analytiques avant et après traitement thermique sont présentées, en décrivant les différentes techniques d'analyses et les méthodes d'échantillonnage utilisées. Les trois familles de constituants qui interviennent dans le système, à savoir les gaz incondensables, les goudrons et le résidu carboné, sont prises en compte. Les moyens expérimentaux, ainsi que les différents outils numériques mis en œuvre sont décrits.

Le troisième chapitre, dédié à l'analyse et à l'exploitation des données expérimentales, est constitué de deux sous-parties. Après une comparaison des différentes méthodes de détermination des paramètres cinétiques, la première partie caractérise la cinétique globale de la pyrolyse de la résine époxy et analyse l'influence de la présence du combustible, simulé par l'oxyde UO_2. La deuxième partie décrit l'ensemble des sorties du système qualitativement et quantitativement. Une méthodologie pour la modélisation de l'émission des gaz permanents et des goudrons est mise en œuvre et l'éventuel effet catalytique de la présence du combustible est analysé.

Au cours du quatrième chapitre, différentes méthodes d'oxydation ménagée du résidu de pyrolyse sont proposées, afin d'éliminer la quantité résiduelle d'hydrogène. Une étude thermodynamique et expérimentale est réalisée afin de comparer les différentes solutions envisagées.

Dans le cinquième et dernier chapitre, la modélisation du système à l'échelle macroscopique est présentée. Ce travail permet de définir un modèle représentatif d'un four de pyrolyse. Les cinétiques déterminées au cours du troisième chapitre sont utilisées et implantées dans le code développé pour la simulation du modèle chimique. Cette modélisation est validée par comparaison des résultats avec des données issues d'expérimentations effectuées sur des quantités significatives en utilisant un four de traitement thermique.

Enfin, une conclusion synthétise ces travaux et donne les perspectives envisageables pour la poursuite du développement du procédé.

Chapitre I. Contexte, positionnement de l'étude et définition du système étudié

I.1. INTRODUCTION

Cette étude s'inscrit dans le cadre de la mise au point d'un traitement thermique des combustibles nucléaires usés et enrobés dans la résine. Pour réaliser ce traitement, nous nous sommes fixés un double objectif : d'une part éliminer la résine pour maîtriser le risque de radiolyse au cours de l'entreposage et conserver d'autre part l'intégrité du matériau céramique pour réduire le risque de dissémination associé à la mise en œuvre de poudre et aussi diminuer la libération de la quantité de gaz de fission inclus dans le combustible. Le présent chapitre décrit la problématique des produits à traiter et les différents axes de réflexions menées tout en précisant notamment les objectifs et la définition du système à traiter à savoir l'ensemble « combustible uranium-résine époxy ».

I.2. PRODUITS ARALDITES

Les produits dits « araldités » sont des éléments de combustibles ayant subi un enrobage dans une résine polymère. Par extension, on désigne par « Araldite® » l'ensemble des résines polymères utilisées pour l'enrobage. En effet, pour des études de compréhension et/ou d'amélioration des performances en réacteur, les combustibles nucléaires font l'objet après irradiation, de nombreuses caractérisations, dont des examens microstructuraux. La résine est également utilisée en quantité afin de figer des dispositifs d'essais instrumentés lors d'expériences d'irradiation analytiques dans des réacteurs de recherche (par exemple : expériences intéressant la sûreté effectuées dans le réacteur PHEBUS à Cadarache).

On distingue trois familles d'objets contenant des résines polymères :

- des combustibles métalliques de différentes géométries issus de la filière Uranium Naturel Graphite-Gaz (UNGG). Ces objets peuvent contenir des éléments de gaine en magnésium et en graphite [BASTI 1993] ;
- des combustibles oxydes issus des filières REP et RNR : ils sont principalement constitués par les oxydes d'uranium (UO_2) [MONEY 1990] ;
- des boues de polissage (dénommées « caviar ») : la préparation métallographique d'un échantillon de combustible préalablement enrobé dans une résine, génère des boues de polissage. Ces boues sont séchées en cellule (cellule blindée de haute activité permettant d'accueillir et traiter des combustibles) puis placées dans des boites désignées [DO586 2012] [MILLE 2008].

En effet, l'enrobage de combustible ne se fait pas uniquement avec un seul type de résine, il en existe plusieurs. Nous distinguons trois familles de résines d'enrobage :

- Des résines époxydes ou « Araldites » : Elles désignent une grande variété de prépolymères comportant un ou plusieurs motifs époxydiques qui, après polycondensation avec un durcisseur, conduisant à des produits thermodurcis [BARDO 1992] ;
- Des résines acryliques. Il s'agit d'un homopolymère (polymérisation du même monomère). Ces résines se polymérisent par initiation de radicaux libres qui induisent une polymérisation en chaîne [BREND 1985] ;
- Des résines d'enrobage à chaud : un mélange de résines phénoliques et de résines allyliques. Les résines phénoliques définissent la famille des phénoplastes [GARDZ 1990]. Elles sont obtenues par polycondensation d'un mélange phénol-formol. Les résines allyliques sont utilisées essentiellement dans les applications électroniques du fait de leurs fortes résistances au claquage et leurs faibles pertes diélectriques. Elles sont généralement renforcées par de la fibre de verre [CHENG 1954]. Ce polymère possède une stabilité dimensionnelle

exceptionnelle et de bonnes résistances chimique et thermique. Il s'agit d'un matériau coûteux réservé à des applications particulières.

Afin de s'affranchir en première approche de toutes les contraintes et de la complexité dues à la variabilité de la composition des combustibles araldités à traiter, nous avons choisi de travailler sur un échantillon modèle qui doit être le plus représentatif d'un combustible nucléaire araldité.

Comme combustible, nous avons choisi le dioxyde d'uranium vierge (non irradié) car il représente le principal combustible utilisé en France dans la filière des réacteurs à eau pressurisée (REP). En ce qui concerne la résine, le choix s'est porté sur la résine époxy « EpoFix™ » de Struers car elle est très majoritairement utilisée lors des préparations métallographiques. La figure I.1 donne un exemple des enrobages réalisés au Laboratoire d'Examens des Combustibles Actifs au CEA Cadarache (LECA).

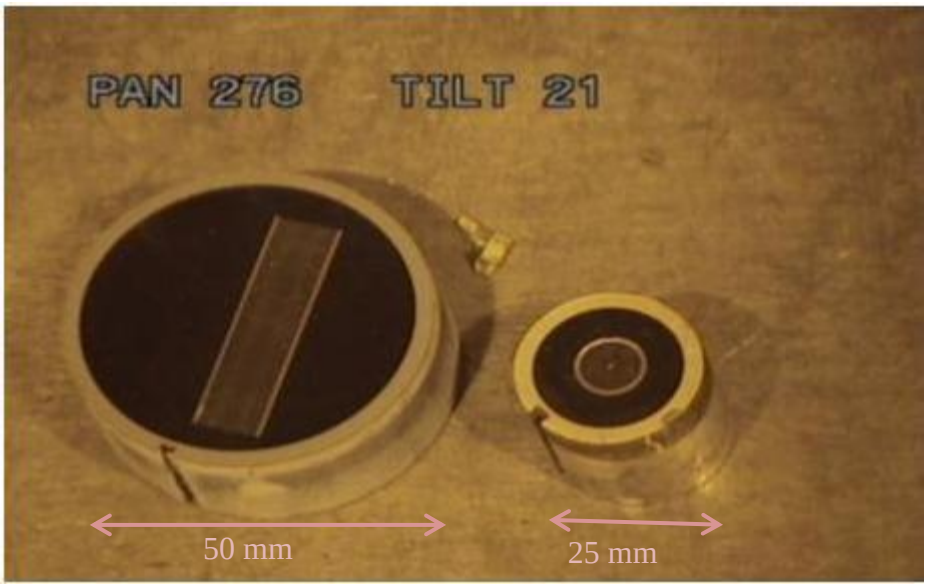


Figure I.1. Exemple d'enrobages d'un tronçon REP dans la résine époxy réalisés au LECA

I.2.1. Dioxyde d'uranium

I.2.1.1. Combustible UO_2 vierge

Un crayon de combustible UO_2 [SANTA 2008] se compose de pastilles de combustible cylindriques empilées dans une gaine. Ces pastilles sont maintenues axialement par des ressorts en Inconel, pour limiter les variations de précontrainte liées à l'évolution de la température (cf. Figure I.2). Le rôle principal de la gaine est d'assurer le confinement de la matière nucléaire ainsi que des produits de fission PF (les produits de fission sont des corps chimiques résultant de la fission du combustible). La fission est le phénomène par lequel le noyau d'un atome lourd, tel le noyau d'uranium et de plutonium, est divisé en plusieurs nucléides plus légers [KUROS 2011]).

L'alliage à base de zirconium, appelé Zircaloy est le matériau constituant la gaine. Il répond le mieux aux contraintes technologiques imposées. L'étain, le fer, le chrome, l'oxygène et le carbone sont les principaux éléments d'addition. Leur ajout a pour but d'améliorer les caractéristiques mécaniques de la gaine ou sa résistance à la corrosion en milieu primaire.

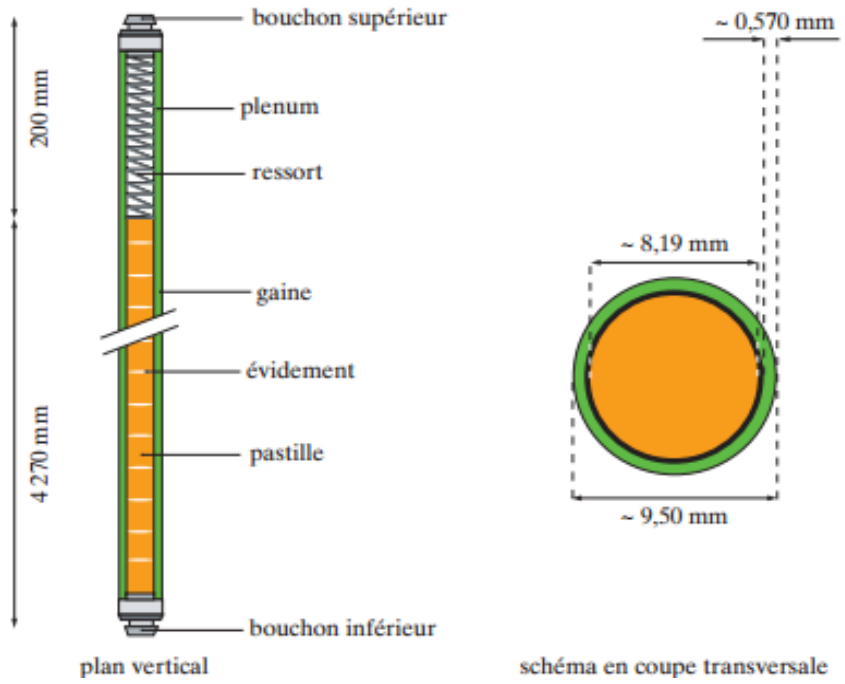


Figure I.2. Schéma représentatif d'un crayon combustible, plan vertical et coupe transversale [SANTA 2008]

Les pastilles sont des ortho-cylindres (cf. figure I.3). En réacteur, elles prennent la forme d'un diabolo en subissant un fort gradient thermique [SAUTE 2000] (Figure I.4.a et I.5.b). Etant composées d'une céramique fragile, les pastilles subissent une fracturation lors de la première montée en puissance.

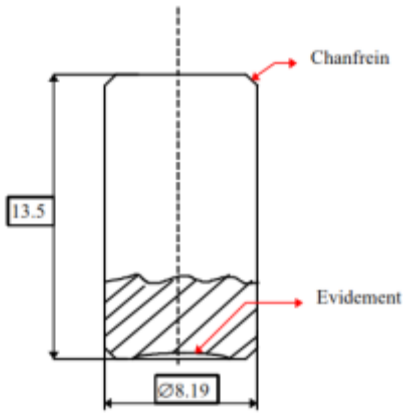
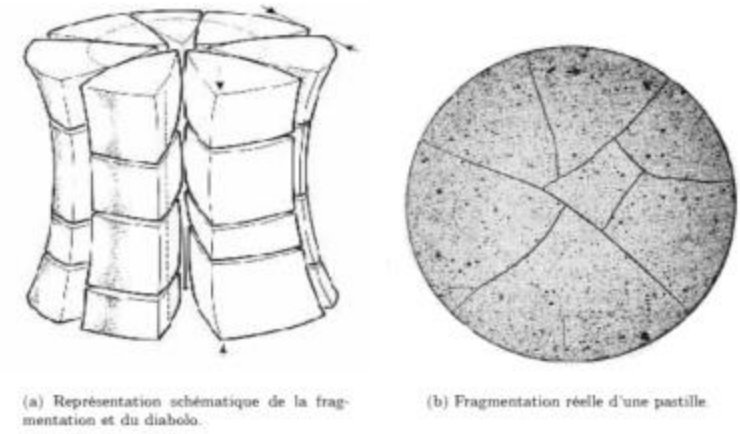


Figure I.3. Représentation d'une pastille vierge

I.2.1.2. Combustible UO_2 irradié

Les figures I.4a et I.4b représentent respectivement une fracturation schématisée et la fragmentation réelle d'une pastille. Dans le cas réel, les fragments ne sont pas des secteurs angulaires réguliers. Le diamètre apparent de la pastille peut être alors augmenté à cause de déplacements et de repositionnements des fragments et à l'existence d'un jeu initial entre la pastille et la gaine. Par ailleurs, le matériau combustible commence à gonfler sous l'action de produits de fission solides ou gazeux, après une densification due à un frittage. En effet, immédiatement après la fission, les produits de fission se trouvent majoritairement à l'état d'oxyde solide (césium 137, strontium 90), mais peuvent également être à l'état gazeux (par exemple les xénons 133, 134 ou 136, ou le krypton 85 ou l'iode

131) [GRIME 1639]. A cause de la différence entre la pression du fluide caloporteur (155 bar) et celle de l'Hélium (produit lors de fission) à l'intérieur de la gaine (25 bar à froid, 60 bar à chaud), la gaine flue vers l'axe du crayon.



(a) Représentation schématique de la fragmentation et du diabolo.

(b) Fragmentation réelle d'une pastille.

Figure I.4. Fragmentation de la pastille du fait du gradient thermique [SAUTE 2000]

En fin de premier cycle d'irradiation, le contact pastille-gaine est établi et le combustible est fortement fracturé. La figure I.5 représente la chronologie du contact pastille gaine.

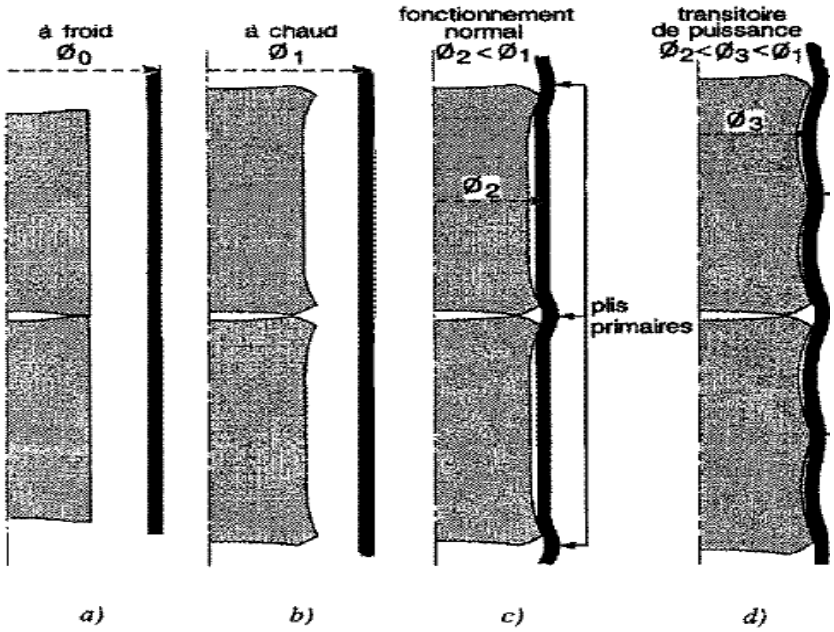


Figure I.5. Représentation de la chronologie du contact pastille gaine [SAUTE 2000]

I.2.2. Résine époxy

I.2.2.1. Chimie des résines époxy

Les résines Epoxy sont largement utilisées dans de nombreux domaines, tels que les revêtements de surface, adhésifs, matériaux d'enrobage, peinture, composites ... [LEHNK 1957] [ZHANG 2011] [HOTSY 2006] [SAADA 2011] [KINJO 1989] [MESSE 1994]. Elles désignent un groupe de produits

ayant en commun des monomères comportant un ou plusieurs motifs époxydiques : un atome d'oxygène lié sur deux carbones consécutifs (cf. figure I.6).

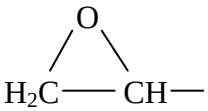


Figure I.6. Groupe époxydique

Les résines les plus anciennes et les plus répandues (95% des résines époxy) sont à base de bisphénol A (A ≡ acétone) et d'épichlorhydrine ; elles sont connues sous le nom de résine Epoxy DGEBA (diglycidyléther du bisphénol A). La réaction de synthèse de cette résine met en jeu les réactifs suivants : soude, bisphénol A et épichloridrine. Elle conduit à la formation de la résine DGEBA accompagnée de sel de sodium et d'eau (cf. figure I.7).

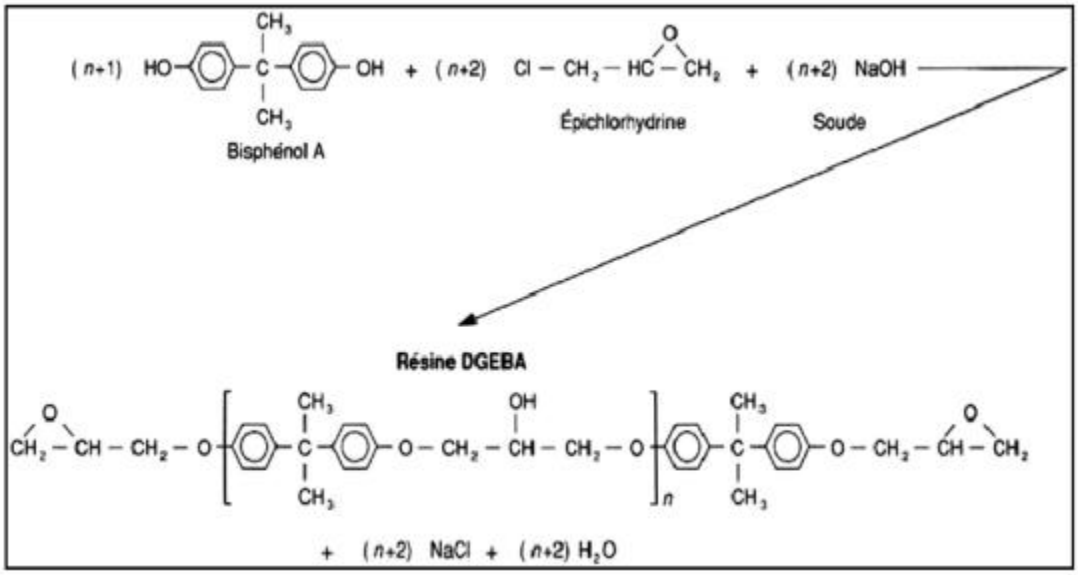


Figure I.7. Réaction schématique de formation de la résine DGEBA [FIQJV 2006]

Suivant la valeur moyenne de l'indice *n*, la macromolécule est plus ou moins longue.

- $0 < n \leq 1$: résine liquide ;
- $1 < n \leq 1{,}5$: résine visqueuse ;
- $n > 1{,}5$: résine solide.

Dans la plupart des cas, on fait réagir un durcisseur sur la résine liquide pour former un réseau tri dimensionnel. Les groupes époxydiques sont très réactifs et peuvent réagir avec :

- des amines dont les polyamines aliphatiques (la plus courante est la triéthylènetétramine) ;
- des anhydrides d'acides.

Notre système de référence est le système « Epofix » distribué par la société Struers. Ce type de résine est le plus utilisé pour l'enrobage du combustible. Il met en œuvre (d'après les informations contenues dans les fiches de sécurité fournies par le fabricant) :

- une résine comportant une base époxy DGEBA avec 10 à 40% massique d'oxiranne (oxyde d'éthylène) ;
- un durcisseur en triéthylènetétramine (dénommée TETA).

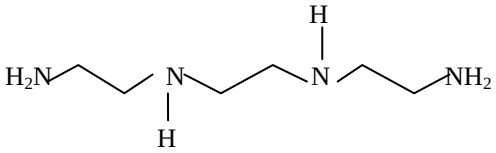


Figure I.8. Triéthylènetétramine (TETA)

I.2.2.2. Propriétés générales des résines époxy

La résine Epoxy est un produit amorphe qui ne présente pas de point de fusion, mais un domaine de transition vitreuse. Sa température de transition vitreuse se situe entre 57 et 250 °C [NGUYE 2008] [MOUNI 2008] [BARDO 1992], sa masse volumique est de l'ordre de 1200 kg/m^3, sa capacité calorifique est voisine de 1,2 kJ/(kg.K), et sa conductivité thermique est de l'ordre de 0,2 W/ (m.K).

I.3. LA PROBLEMATIQUE DES PRODUITS ARALDITES

I.3.1. Entreposage

Après la campagne d'analyse, les préparations métallographiques sont devenues sans intérêt. Les échantillons ainsi générés sont provisoirement entreposés, soit sur place dans des puits à sec, soit dans des installations nucléaires de base (INB) d'entreposage dédiées aux Combustibles Sans Emploi (CSE). L'entreposage désigne « le placement de déchets dans une installation avec l'intention de les reprendre. Par définition, l'entreposage a un caractère provisoire». Pour mieux comprendre, le stockage est, lui, destiné à devenir définitif. Alors que l'entreposage vise le demi-siècle, le stockage est supposé rester stable pour des durées multi-millénaires. A titre d'exemple, sur le centre de Cadarache, la plupart des combustibles araldités sont entreposés soit à la Station de Traitement, d'Assainissement et de Reconditionnement du LECA (STAR), soit sous eau dans une installation affectée à l'entreposage de combustibles irradiés et déchets irradiants (piscine d'entreposage PEGASE) [DO590 2012]. Un exemple des produits araldités d'un conteneur d'entreposage est illustré en figure I.9.



Figure I.9. Exemple des produits araldités

I.3.2. Inventaire des produits araldités

Des combustibles oxydes ou métalliques provenant de différentes filières de réacteur mélangés à de la résine sont présents sur tous les sites du CEA. Cependant les quantités les plus importantes sont localisées soit à Cadarache en entreposage sec (STAR) ou sous eau en piscine (PEGASE) et à Saclay dans une station d'entreposage des combustibles et déchets (INB72).

- L'inventaire du LECA/STAR recense des combustibles dits « araldités » de différentes origines :
  - anciennes campagnes de traitement des combustibles UNGG (Uranium Naturel Graphite-Gaz) : une vingtaine d'étuis contenant environ 150 kg de combustibles métalliques mélangés à des résines ;
  - résidus de préparations métallographiques rassemblés dans une quarantaine de boîtes métalliques;
  - restes de dispositifs expérimentaux ayant servi pour les expériences PHEBUS.
- L'INB 72 à Saclay recèle une soixantaine de conteneurs, constitués de mélanges d'oxydes ou de combustibles métalliques.
- L'inventaire de l'INB PEGASE [MILLE 2008], fait état de plus de 100 conteneurs « araldités ».

Cet inventaire comptabilise environ 1,8 tonnes de noyaux lourds (U, Pu). La quantité de résine présente dans les conteneurs est une donnée rarement renseignée. La séparation entre la résine et le combustible était pratiquée sur les échantillons quand cela était possible.

I.3.3. Projet CURXD

D'une part, les atomes radioactifs qui sont dotés d'un surplus d'énergie se désintègrent naturellement en émettant des rayonnements invisibles qui diffèrent par leur nature et leur pouvoir de pénétration dans l'air ou la matière. Il existe principalement trois types de rayonnements : alpha, bêta ou gamma (α, β, γ). D'autre part, la résine est une colle organique constituée principalement de carbone, d'oxygène et d'hydrogène avec une possibilité de présence de chlore, soufre et azote en faible quantité. En conditions d'entreposage, ces polymères soumis à de fortes irradiations de type (α, β, γ) à des débits de dose importants au cours du temps en présence d'oxygène, vont subir des phénomènes de radiooxydation modifiant leurs propriétés et aboutissant à la formation de produits de dégradation radiolytique sous forme gazeuse, liquide et solide (phénomènes de radiolyse) [AUDOU 2012] [DO590 2012]. Les gaz de radiolyse peuvent être riches en hydrogène.

Dans un système fermé, ce phénomène engendre des risques de surpression et d'explosion. Pour des raisons de sûreté, ce type de CSE nécessite donc un prétraitement avant d'être reconditionné et dirigé vers les lieux d'entreposage à sec dédiés [DO590 2012]. C'est dans ce contexte que l'INB STAR devra se doter des équipements permettant d'éliminer la résine, afin de pouvoir respecter les critères d'acceptation d'entreposage des combustibles concernés. On appelle cette action le « désaralditage ».

STAR est une installation conçue pour assainir, traiter et reconditionner dans des étuis des combustibles usés. Toutes ces opérations se réalisent dans trois cellules blindées de haute activité. De 1994 à 2004, le laboratoire STAR a retraité les combustibles UNGG issus des piscines d'entreposage [QUANT 2003].

Après 2004, le projet CURXD (traitement des Combustibles Usés issus des Réacteurs eXpérimentaux et Divers) utilise l'installation STAR pour traiter d'autres types de combustibles et en priorité ceux entreposés dans la piscine de PEGASE.

Devant la complexité de la définition des traitements, le CEA reprend à son compte la définition des procédés. Le CEA ne disposant pas de livre de procédé pour le désaralditage, il a été convenu que les spécifications techniques de l'équipement à réaliser seraient fournies, la responsabilité de la qualification du procédé revenant au CEA (DEC/SLS/LPS).

La mise en œuvre de la R&D et la définition d'un procédé ont été initiées. Elles nécessitent tout d'abord la définition précise des spécifications attendues des produits après traitement. L'objectif technique du traitement de désaralditage des CSE est de réduire les quantités d'hydrogène à des valeurs aussi faibles que possible et de les rendre compatibles avec les spécifications du site d'entreposage CASCAD (INB 22). Cette installation, futur lieu d'entreposage à sec des CSE après traitement de désaralditage, exige que le risque d'explosion hydrogène soit intrinsèquement exclu. Cette exigence a été traduite par l'impossibilité de formation d'une atmosphère explosive sous l'effet de la radiolyse des produits hydrogénés pour chaque étui. On prend comme données pour les calculs, l'hypothèse de la radiolyse totale des composés hydrogénés et la transformation en gaz H_2.

La limite inférieure d'explosivité (LIE) de l'hydrogène est de 4,1 % volumique dans l'air. Cette valeur a été prise comme teneur supérieure à ne pas dépasser dans l'étui, bien que le conditionnement se fasse sous atmosphère Argon/azote [FIQFV 2007].

I.3.4. Différentes voies envisageables et choix du procédé thermique

Pour le traitement des combustibles sans emploi araldités, plusieurs voies, chimique, mécanique, thermique, sont envisageables [QUANT 2003] [FIQSP 2008] [TRANB 2006] :

Parmi les traitements chimiques, dont citer notamment :

- L'attaque par des acides minéraux (nitrique, sulfurique) : la dissolution par les acides minéraux est envisageable (par exemple HNO_3 concentré et chaud) pour l'attaque des époxy. Le rendement pour les autres types de résine n'est pas bien connu. Les inconvénients que l'on peut prévoir est la dissolution simultanée du combustible qui va nécessiter le traitement d'effluent de haute activité.

- L'utilisation de solvants organiques : un solvant chimique (mélange dichlorométhane-méthanol) est utilisé pour le dés-enrobage des échantillons récemment enrobés (LECA). L'action des solvants diminue avec l'ancienneté des échantillons et ne convient pas aux résines d'enrobage à chaud.

- La dégradation par voie humide (OVH) (procédé à l'argent II, eau oxygéné, oxydation hydrothermale) : le principe de cette dégradation est la mise en contact de l'échantillon au sein d'un réacteur pressurisé avec un agent oxydant (air, eau, oxygène). Ces procédés sont peu connus (encore en développement).

Pour les traitements mécaniques

- La fracturation par choc ou par poinçonnage : après refroidissement dans l'azote liquide pour rendre la rupture mécanique fragile les échantillons sont brisés par masselotte ou presse.

L'inconvénient de telles méthodes réside dans la difficulté d'apprécier la masse résiduelle de résine après traitement.

- L'emploi des ondes pulsées : les puissances pulsées sont des techniques qui mettent en œuvre de très fortes puissances électriques sous forme impulsionnelles (décharges électriques). Un solide placé dans un milieu conducteur va subir des densités d'énergie importantes pendant quelques micro-secondes. Aux interfaces, de hautes températures et pressions vont s'exercer sur le solide et vont le fragmenter. Cette technique oblige à concevoir une alimentation électrique externe à la cellule. Cette configuration est pénalisante car les pertes de puissances dépendent de la longueur des câbles électriques.

Pour les traitements thermiques

- La combustion sous air : la combustion est une réaction exothermique d'oxydoréduction. Lorsque la combustion est vive, elle se traduit par une flamme dans le cas d'une combustion ou par une explosion, si le front de flamme dépasse la vitesse du son.

- La pyrolyse/incinération : si on chauffe une matière organique en l'absence d'oxygène, on aura affaire à une simple décomposition thermique du déchet. On parle alors de pyrolyse du déchet dont les produits sont un mélange de gaz légers incondensables, d'hydrocarbures lourds (Tar) et de char (carbone fixe et d'inertes résiduels), leur proportion relative dépendant des conditions de traitement. L'incinération quant à elle, est une technique de transformation par l'action du feu.

- Les traitements par bains fondus (verre ou métaux) : la fonction première des procédés de vitrification de déchets, par exemple, est de détruire les composants organiques et les nitrates, et d'immobiliser la partie restante sous forme d'un verre géologiquement stable. Selon la nature des composants à traiter, il est souvent nécessaire d'ajouter des composants minéraux afin de former le verre proprement dit. Cette addition de matière (silicates, aluminates, carbonates...) doit être dosée en fonction de la composition des déchets.

- Le chauffage micro-onde, lasers, plasma d'arc : les déchets peuvent être traités par un moyen thermique haute température comme la torche à plasma (un gaz plus ou moins ionisé).

Une comparaison (Voir annexe I.1) a été effectuée [FIQAV 2007] entre les différents procédés selon les critères suivants :

- les contraintes d'exploitation de l'installation STAR
- la difficulté à implanter en cellule blindée ;
- la maitrise du déroulement du traitement ;
- la sûreté du procédé ;
- le stade du développement du procédé ;
- les effluents et déchets : la gestion d'effluents liquides secondaires ou la nécessité de prévoir un exutoire ;
- l'efficacité du procédé : indique si celui-ci doit être complété par une autre étape et son caractère universel ;
- les inconvénients particuliers (difficultés de réalisation).

Selon ces critères de choix, la méthode qui pourrait être la plus efficace sur l'ensemble des résines et des combustibles est la méthode d'ondes pulsées. Néanmoins, cette méthode nécessite la réalisation

d'un matériel complexe et coûteux avec des exigences pouvant nuire au bon fonctionnement du système en cellule. Par ailleurs elle est encore une technique peu répandue qui nécessite des développements importants.

La méthode la plus facile à mettre en œuvre est la dégradation des résines dans un bain de dichlorométhane/éthanol. Néanmoins, pour cette méthode, l'action des solvants diminue avec l'ancienneté des échantillons et ne convient pas à tous les types de résines.

La méthode intermédiaire traitant toutes les résines et nécessitant un matériel moins complexe et moins coûteux, est le traitement thermique. Cette méthode a donc été choisie pour sa simplicité de mise en œuvre et le caractère universel du traitement.
Les éléments chimiques majoritairement présents dans les résines d'enrobage sont C, H, O, N. Les sous-produits de la dégradation thermique des résines polymères sont :

- des gaz légers permanents (H_2, CH_4, CO, CO_2 …) ;
- des gaz condensables à température ambiante (eau, goudrons…) ;
- des liquides (huiles, poly-phénols ...).
- des solides (résidus carbonés).

Effectuée directement sous air, cette dégradation s'accompagnerait d'une combustion rapide avec un risque non négligeable d'emballement thermique et d'apparition de flammes (explosion) [FIQSP 2005].

Pour garantir la sûreté du traitement, une dégradation thermique par pyrolyse sous gaz inerte a été proposée. Ce traitement permet la dégradation des résines d'enrobage en gaz combustibles sans risque d'emballement thermique et d'explosion.

Si le cahier des charges des conditions d'entreposage le permettait, le procédé s'arrêterait à l'étape de pyrolyse. Néanmoins, les CSE conserveraient alors un résidu organique (que l'on nomme résidu de pyrolyse) contenant entre autre de l'hydrogène et du carbone. Cependant l'exigence actuelle pour l'installation d'entreposage CASCAD d'exclure tous risques liés à l'hydrogène dans les puits a été transcrite dans un cahier des charges spécifique pour le procédé de désaralditage [FIQFV 2007]. Traduite en performances pour le procédé, cette exigence implique une teneur maximale en résidu accompagnant le combustible de 0,2 % massique pour une teneur en hydrogène dans le résidu inférieure à 1,3 % massique. Sachant que le traitement par pyrolyse permet d'obtenir une teneur en résidu de l'ordre de 7 % massique par rapport au combustible, il apparaît qu'une étape d'oxydation du résidu devient obligatoire pour réduire les teneurs en hydrogène à un niveau satisfaisant. Cependant, elle provoquera a priori, en même temps, l'oxydation du combustible nucléaire.

I.3.5. Oxydation d'UO_2

La pastille de combustible est un solide partiellement ionique de structure fluorine. Le dioxyde d'uranium est constitué d'ions U^{4+} et O^{2-}. Les ions oxygènes constituent un réseau cubique et les ions uranium un sous-réseau cubique à faces centrées (cfc) [SAUTE 2000] [GEVON 2013].

Les oxydes d'uranium ont plusieurs degrés d'oxydation (+III, +IV, +V ou +VI) ce qui fait la complexité du système U-O. Plusieurs composés ou phases pourraient être donc identifiés dès que la teneur en oxygène augmente, à savoir UO_2, UO_{2+x}, $U_4O_{9-\delta}$, U_3O_7 et U_3O_{8-z} [CHOLL 2013]. La figure I.10 représente pour des températures comprises entre 0 et 1800°C, et des stœchiométries (ratio O/U) comprises entre 2 et 8/3, les domaines d'existence de ces différentes phases.

Nous allons rappeler les principales caractéristiques de l'oxydation de l'UO_2, notamment les transformations conduisant de la phase UO_2 cubique à faces centrées à la phase orthorhombique U_3O_8. L'oxydation d'une pastille d'UO_2 va conduire à sa fragmentation lors de la transformation en U_3O_8 : ce comportement est à mettre en parallèle avec critère d'intégrité de la céramique combustible qui est recherché.

Comme schématisé en figure I.11, le dioxyde d'uranium UO_2 de stœchiométrie 2,00 cristallise dans une structure cubique à faces centrées, sa masse volumique théorique est de 10,96 g/cm^3. L'insertion d'atomes d'oxygène supplémentaires conduit dans un premier temps à une légère contraction volumique de la maille tout en maintenant la structure cubique. Ainsi U_4O_9 a une densité théorique de 11,20 contre 10,96 pour UO_2. Ensuite la maille se distord pour devenir quadratique, cas de l'U_3O_7, tout en conservant la même densité. Cette phase est une phase métastable: dans des conditions d'équilibre thermodynamique sans contraintes, U_3O_7 se transforme en un mélange de U_4O_9 et U_3O_8 [DESGR 2010]. Par contre la transformation en U_3O_8 s'accompagne d'une profonde modification structurale avec le passage à une structure orthorhombique nettement moins dense : 8,38. Il y a donc au changement de phase un fort accroissement volumique +36,6 % que le matériau céramique, fragile, ne peut accommoder : une importante fissuration et un gonflement significatif apparaissent. En pratique le passage d'une pastille frittée d'UO_2 en U_3O_8 se traduit par la pulvérisation de l'échantillon.

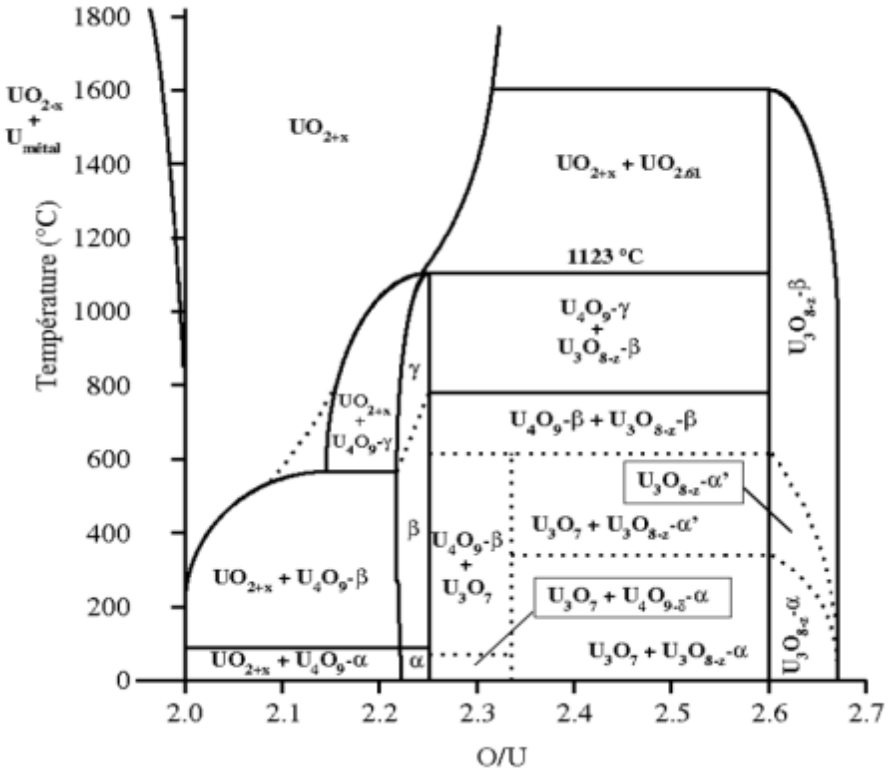


Figure I.10. Diagramme des phases du système U-O dans le domaine UO_2 - U_3O_8 [SAUTE 2000]

Cette oxydation va donc entraîner la ruine mécanique des pastilles en poudre (U_3O_8), l'éclatement des tronçons sous l'effet de l'augmentation de volume lors de la transition et la libération de l'ensemble (ou partiellement) des gaz occlus au sein du matériau et en particulier le Krypton ^{85}Kr.

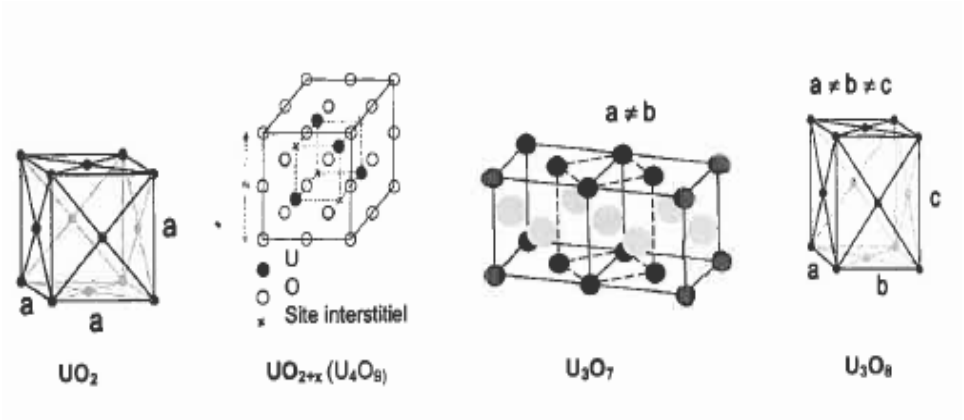


Figure I.11. Evolution de la structure cristallographique d'UO_2 lors de son oxydation [ROUSS 2007]

En résumé, le procédé thermique proposé en deux étapes, comporte une étape de pyrolyse qui dégrade la résine et conduit à la formation d'un mélange gazeux qui est susceptible de rendre l'atmosphère localement oxydante et une étape d'oxydation du combustible qui peut s'accompagner d'une importante modification structurale et entrainer le relâchement de la quasi-totalité des gaz occlus au sein du matériau et en particulier des produits de fission comme le Krypton-85 (^{85}Kr). Ceci nécessiterait une étude d'impact sur le fonctionnement de l'installation. Deux points doivent être évalués : la transformation des pastilles en produits pulvérulents (réduction du risque de contamination associé à la mise en œuvre de poudre de combustible) et le relâchement de gaz de fission pendant le traitement. Une estimation de la quantité à rejeter au cours du traitement des déchets réels a fait l'objet d'une note technique [FIQUE 2008]. La confrontation de ces rejets avec les autorisations de l'INB montre qu'il faut prévoir au minimum 2 ans de traitement pour respecter les rejets annuels en 85Kr si le traitement est effectué sous air. La maîtrise des conditions de traitement doit donc permettre la réalisation d'un traitement progressif épargnant la structure du combustible tout en limitant, voire excluant les relâchements de produits de fission.

Les objectifs de ce travail sont donc de :

- concevoir un procédé de traitement thermique pour désaralditer le combustible, ceci afin d'éliminer la quantité d'hydrogène présente dans les étuis d'entreposage tout en conservant l'intégrité du combustible;
- maîtriser les performances du procédé à différentes échelles, à un niveau global avec la maîtrise des conditions de mise en œuvre du procédé et surtout à un niveau plus local avec la maîtrise des conditions locales au voisinage du combustible ;
- identifier les différents gaz générés au cours du traitement thermique et maîtriser la sûreté du procédé par la gestion du risque explosion.

I.4. POSITIONNEMENT DE L'ETUDE

I.4.1. Travaux antérieurs

Différentes configurations de traitement thermique (sous air, sous atmosphère inerte, sous vide) ont été évaluées afin de définir les conditions de traitement optimales pour chaque type de CSE araldité [FIQSP 2005]. Le procédé doit idéalement pouvoir s'appliquer aux différents types de combustibles (métallique, oxyde …) y compris sous forme de caviars et à toutes les variétés de résines d'enrobage utilisées (époxy, acrylique, phénolique).

Un premier traitement par pyrolyse a été choisi pour éviter l'oxydation des produits pyrophoriques ou/et l'inflammation incontrôlée des produits combustibles. L'argon a été choisi de préférence à l'azote pour éviter tout risque de nitruration des combustibles métalliques.

Nous rappelons que le système « résine époxy-combustible uranium » a été choisi comme système de référence afin de s'affranchir de la multiplicité des échantillons à traiter.

Les paramètres les plus importants de l'étape de pyrolyse sont : la température, le temps de traitement et la vitesse de chauffe.

La température de pyrolyse est un facteur important jusqu'à des températures de l'ordre de 550-650°C (selon le type de résine). Si la température est trop basse, le résidu est incomplètement traité et il subsiste une teneur importante en hydrogène. Au-delà d'une température de 660°C, la composition chimique du résidu évolue plus faiblement avec la température. La figure I.12 donne l'évolution de la teneur résiduelle en hydrogène (en % massique) en fonction de la température de pyrolyse de la résine époxy.

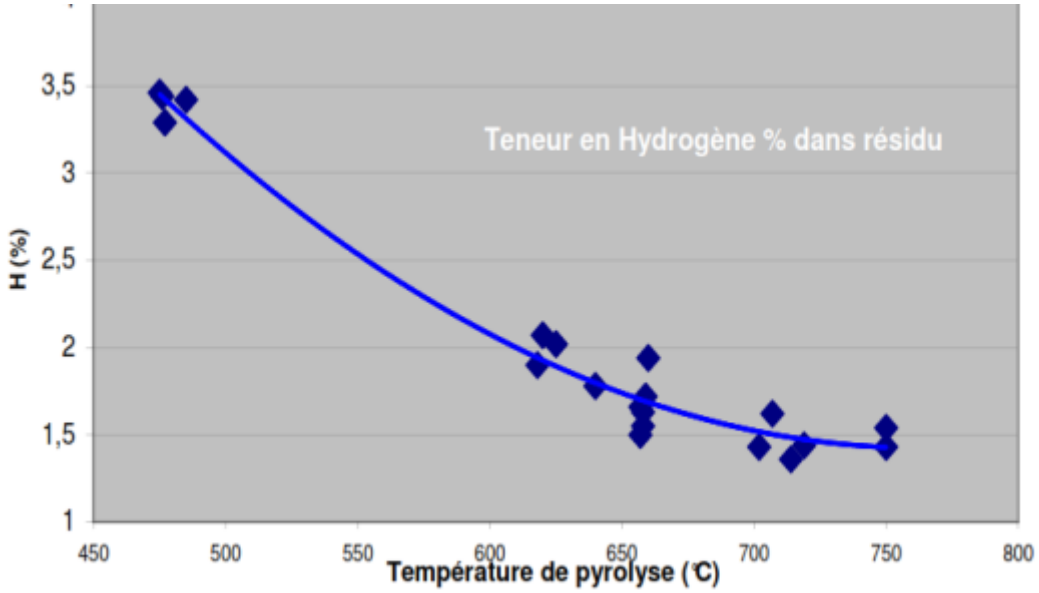


Figure I.12. Evolution de la teneur en hydrogène (% massique) dans le résidu [FIQTR 2007]

Cette limite de 650-660 °C pour la température de pyrolyse permet par ailleurs d'éviter la fusion de l'aluminium et du magnésium. En effet, l'aluminium est le matériau de constitution des porte-échantillons métallographiques, souvent associés au combustible. Les gaines en magnésium sont celles des combustibles UNGG. Si on atteint la fusion de ses deux métaux, les éléments risquent de coller à la pelle (outil utilisé pour récupérer le combustible une fois traité) de chargement du four. Cet aspect n'est pas gênant si on propose une pelle perdue. Par contre, le magnésium est inflammable en présence d'oxygène à ces températures ce qui pourrait par exemple impacter un principe de sureté et provoquer des problèmes de maitrise du système et de colmatage des filtres (oxydes de magnésium et aluminium pulvérulents).

Des études préexistantes au CEA [FIQMR 2007] ont également montré qu'une durée du palier de température au-delà de deux heures avait une faible influence sur la composition chimique du résidu. Un plan d'expériences a été réalisé pour connaître l'évolution des caractéristiques des résidus en fonction du traitement de pyrolyse suivi. Trois valeurs de température de pyrolyse ont été choisies (610, 660 et 710 °C) et les durées de palier sont prises égales à 2, 3 et 4 h. Avec les résultats

expérimentaux, un modèle empirique a été construit en utilisant le logiciel de construction et de traitement MEMROD®. La figure I.13 représente les résultats trouvés. La figure I.13a donne l'évolution du pourcentage de résidu en fonction de la température et de la durée du palier. Plus la température de pyrolyse est élevée plus la masse de résidu diminue. La durée de palier n'a pas donc (dans le domaine étudié) d'influence notable. L'analyse représentée sur la figure I.13b confirme bien la décroissance de la teneur en hydrogène en fonction de la température de pyrolyse. La durée du palier a une influence négligeable. La décroissance de la teneur en hydrogène s'atténue en fonction de la température. On peut considérer qu'elle est négligeable à partir de 650 °C. Augmenter la température de pyrolyse au-delà de 650 °C présente donc peu d'intérêt.

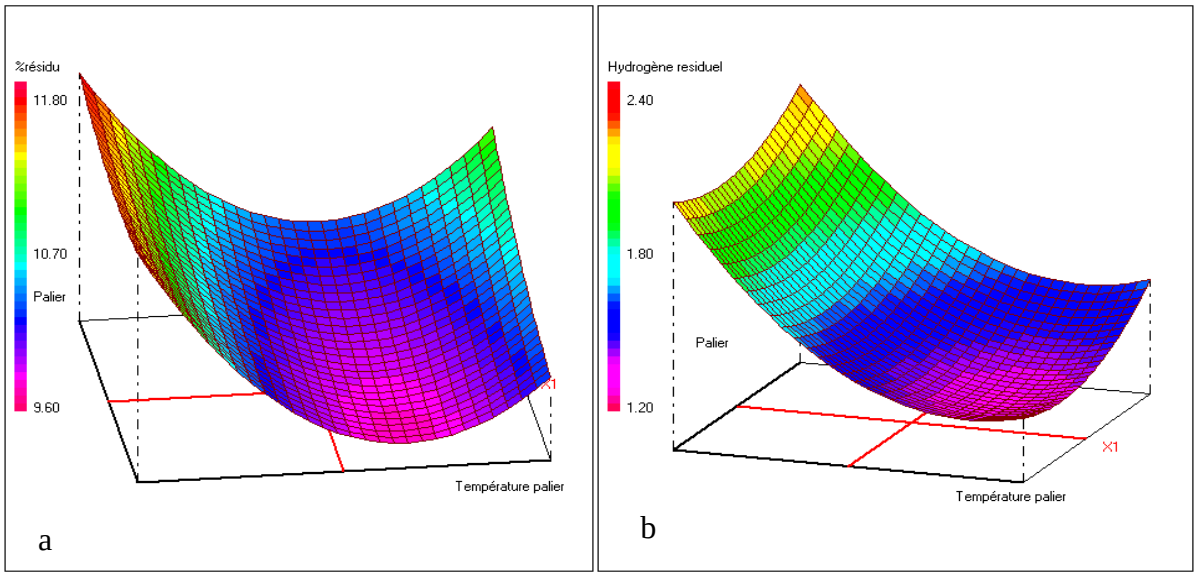


Figure I.13. a. % résidu en fonction de la température et de la durée du palier.
b. Teneur en hydrogène résiduel en fonction des conditions de pyrolyse [FIQMR 2007]

Généralement, la vitesse de chauffe a une influence non négligeable sur la dégradation thermique des polymères en général. Plus elle est élevée, plus la teneur en résidu est faible. Ces vitesses seront limitées à quelques centaines de degrés par heure pour rester compatible avec une technologie d'un four à effet Joule standard [CHENK 1996] [FIQTR 2007].

I.4.2. Dégradation thermique des résines époxy

La stabilité thermique et l'inflammabilité des résines époxy sont les inconvénients majeurs dans leurs applications. Les techniques d'analyse thermique comme la thermogravimétrie (TG, DTG), l'analyse thermique différentielle (DTA) ont été largement utilisées pour mesurer la stabilité thermique et le comportement de pyrolyse des polymères dans différentes conditions [ARORA 2011] [CHIAN 2007] [MESSE 1994]. Il est important d'estimer les paramètres cinétiques pour déterminer les mécanismes de réaction et simuler le processus de pyrolyse. Il existe de nombreuses études sur la cinétique de dégradation de matériaux polymères. Certaines de celles-ci ont également mis l'accent sur les mécanismes de réaction de dégradation de la résine époxy polymérisée ou non [MONTS 1998 1999] [PARKJ 2012] [GULIA 2003] [CARRA 1993].

Les conditions isothermes ont été parfois utilisées pour modéliser les réactions sur un large panel de température. Cela nécessite la réalisation d'une série d'expériences à différentes températures. Alors, qu'en conditions non isothermes, une seule expérience est théoriquement suffisante pour identifier le modèle cinétique. L'étude en condition non isotherme a pour but de rendre compte des modèles de

transformation lorsque la température varie au cours de la réaction. Les avantages de faire varier la température au cours de la réaction sont nombreux comme le souligne Carrasco [CARRA 1993]. Tout d'abord ces expériences permettent d'étudier et de modéliser la réaction sur un large domaine de température. Une expérience suffit pour connaître l'évolution des grandeurs cinétiques en fonction de la température alors qu'en condition isotherme, il faut réaliser toute une série d'expériences à différentes températures pour balayer le même domaine. Ensuite, dans le cas d'échantillons présentant de grandes hétérogénéités, il est évident que l'utilisation d'un seul échantillon pour étudier tout un domaine de température simplifie l'étude. Enfin un dernier avantage réside dans la difficulté, dans le cas d'une analyse isotherme, d'amener l'échantillon en température de palier sans transformation. La modélisation et l'étude en conditions non isothermes apparaissent donc bien plus rapides. Toutes ces raisons ont rendu les expériences en conditions non isothermes très utilisées [DIXIT 2010] [WANGJ 2012] [CHENK 1996] [SHAOY 2011] [JELEN 2006] [LEEJY 2001] [JIMEN 2009] [GRONL 2002].

Il convient de noter que des valeurs élevées de vitesse de chauffe ne peuvent pas conduire à des résultats cinétiques satisfaisants, car les transferts de masse et thermiques peuvent alors devenir les phénomènes prépondérants. Ainsi, la décomposition thermique doit être effectuée à des vitesses de chauffe faibles ou modérées pour maintenir l'effet des transferts de masse et de chaleur à des niveaux faibles. Par ailleurs, il est connu que les analyses cinétiques basées sur des méthodes n'exploitant qu'une seule vitesse de chauffe ne sont pas fiables [BURNH 2000] [VYAZO 2000]. Les méthodes utilisant différentes vitesses de chauffe sont alors préférées.

Le processus de dégradation des polymères est très complexe et influencé à la fois par la nature des matériaux et les paramètres opératoires. Cette complexité génère une grande variation dans les paramètres cinétiques trouvés dans la littérature. Ainsi les valeurs des énergies d'activation de résines époxy publiées sont comprises entre 80 et 230 kJ mol^{-1}, avec un facteur pré-exponentiel entre 10^{12} et 10^{18} s^{-1} et un ordre de réaction entre 0,4 et 1,8. Cette variabilité peut être expliquée par différents mécanismes de dégradation des résines époxy. La dégradation thermique pourrait être affectée par la structure de la résine, ainsi que le type d'agents de durcissement et d'autres additifs utilisés. Il est également clair que le type d'atmosphère joue un rôle important dans le mécanisme de la dégradation des résines époxy [BUCHX 2000] [BARDO 1992] [LINST 1997].

I.4.2.1. Dégradation sous atmosphère inerte

La dégradation des résines sous atmosphère inerte en thermo-balance montre toujours l'existence de résidus carbonés [SANAR 1999] [KIMYM 2013] [DIXIT 2010]. La pyrolyse de la résine époxy sous atmosphère azote [CHENK 1996] a donné des pourcentages massiques entre 12 et 18 % pour des vitesses de chauffe de 2, 5, 10, et 20 °C/min. La fraction de résidu obtenue dans cette étude diminue légèrement avec l'augmentation de la vitesse de chauffe.

Soit α le degré d'avancement, le rapport entre la masse dégradée à un instant t (w_0-w) et la masse totale dégradée (w_0-w_f) :

$$\alpha = (w_0-w) / (w_0-w_f)$$

La figure I.14 donne la variation de 1-α et de la dérivée de α par rapport à la température, dα/dt, pour les différentes vitesses de chauffes indiquées précédemment. Les courbes sont superposées verticalement pour les différentes vitesses. Quelle que soit la vitesse de chauffe, la pyrolyse ne présente qu'une seule étape de décomposition apparente, un seul pic de perte de masse ayant été détecté pour une température entre 400 et 450 °C. Les températures de réaction augmentent avec

l'augmentation de la vitesse de chauffe. Les résultats montrent un décalage de la température T_{max}, pour laquelle la vitesse de dégradation est maximale vers les valeurs plus élevées.

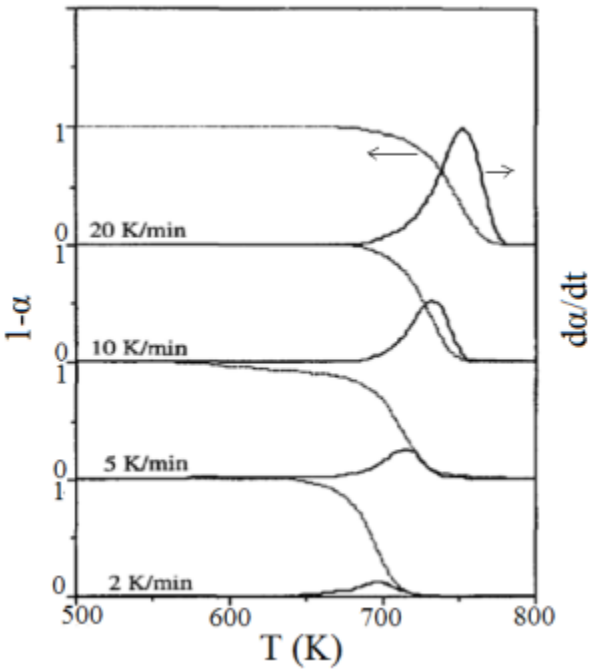


Figure I.14: Résultats de pyrolyse de résine époxy sous atmosphère azote pour différentes vitesses de chauffe [CHENK 1996]

I.4.2.2. Dégradation sous air

Une dégradation thermique d'un adhésif époxyde sous air [BUCHX 2000] montre la disparition totale de la résine organique (cf. Figure I.15).

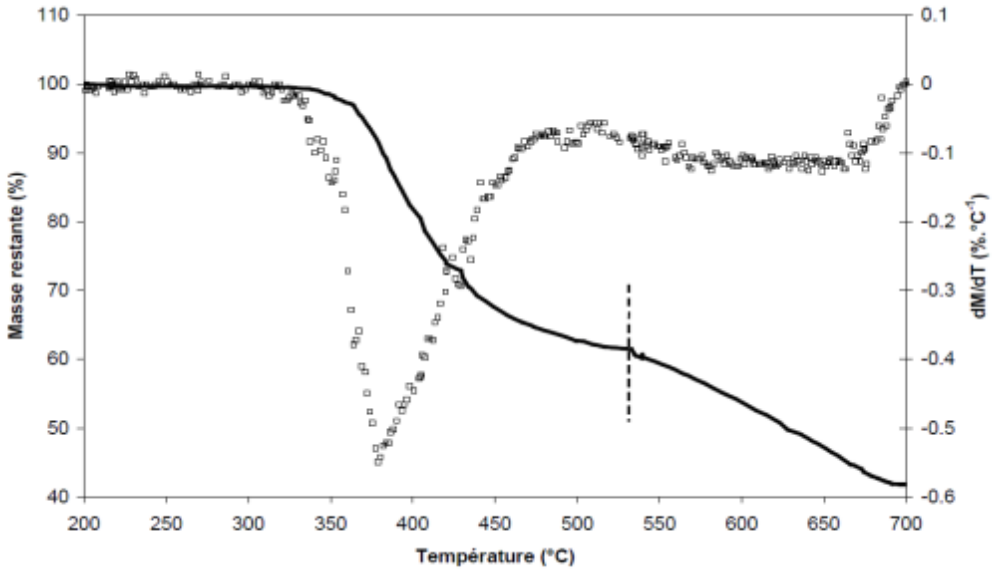


Figure I.15. Evolution de la masse d'un échantillon d'adhésif (ligne continue) et dérivée de la variation de masse par rapport à la température (points), en fonction de la température avec une vitesse de chauffe de 9 °C/min [BUCHX 2000]

Cette dégradation semble se faire en deux étapes principales, la première s'achevant par un pseudo palier vers 530 °C, la seconde conduisant à la dégradation totale de la résine. L'évaluation de la vitesse de dégradation passe par un maximum (pour une température T_m d'environ 380 °C) lors de la première étape. Il faut noter que le reliquat de 40 % en masse est constitué de charges minérales. Ces charges peuvent intervenir avec des taux très importants. Il s'agit généralement de particules de silice mais on trouve aussi des charges à base d'aluminium (Al pur, Al_2O_3, $Al(OH)_3$), de magnésium…

Des essais ont également été entrepris au CEA sur des échantillons de résine EpoFix sous air avec différentes vitesses de chauffe. Les résultats ont montré, identiquement à ceux trouvés par Buch, l'existence de deux étapes de dégradation. Pour les différentes vitesses de chauffe, une masse résiduelle nulle a été détectée. La dégradation thermique de la résine Epoxy est complète sous air pour des températures supérieures à 600 °C. La figure I.16 donne la variation de la perte de masse pour différentes vitesses de chauffe.

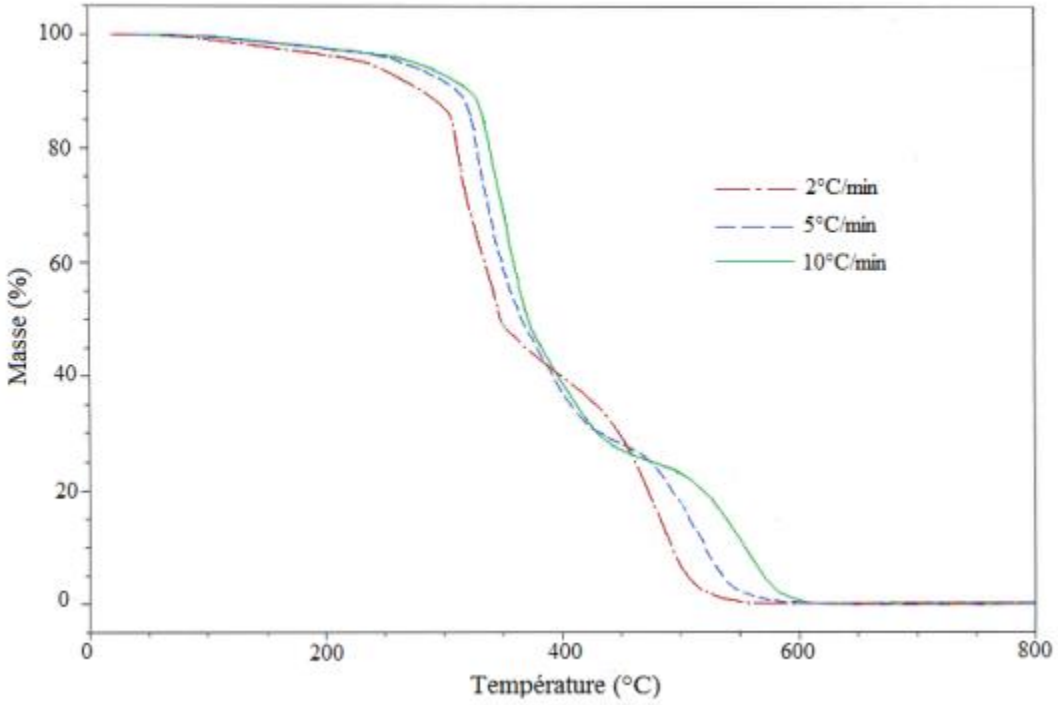


Figure I.16. Comparaison du comportement thermique de la résine Epoxy sous air pour différentes rampes de température [FIQUT 2007]

I.4.2.3. Influence de la teneur en oxygène sur la dégradation de la résine

La littérature fournit des analyses thermiques de résines époxy réalisées avec l'objectif de montrer l'efficacité de produits retardateurs de flamme. Conformément aux résultats précédents, le comportement de la résine époxy Epikote 1001 [LINST 1997] (voir figure I.17) montre une dégradation complète sous air pour une température au-delà de 620 °C environ pour une vitesse de chauffe de 10 °C/min. La masse résiduelle sous air est quasi nulle. Une analyse identique réalisée sous atmosphère azote, correspondant donc à la pyrolyse de la résine, montre que la dégradation est moins importante et décalée vers un domaine de températures un peu plus élevées.

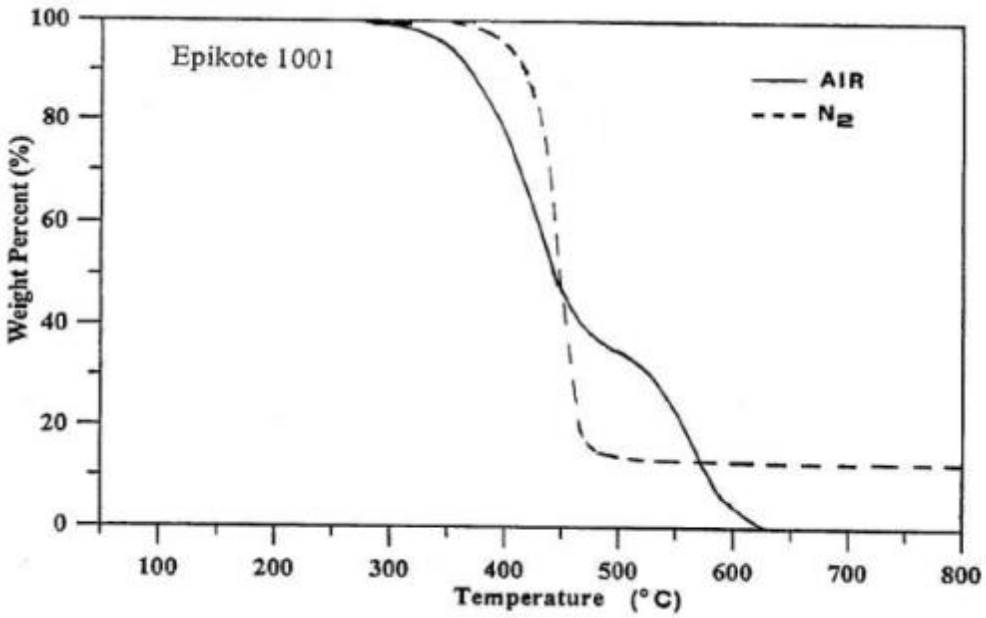


Figure I.17. Analyse thermique (10 °C/min) de la résine époxy Epikote 1001 de Shell Oil (résine DGEBA) – courbes sous air et sous azote [LINST 1997]

De même, dans le cas de l'étude réalisée par Buch [BUCHX 2000], le suivi de l'évolution de la masse restante en fonction de la température pour une vitesse de chauffe de 9 °C/min sous air et sous azote montre que sous azote seule la première étape de dégradation est observée (figure I.18). Ceci indique donc que la seconde étape nécessite de l'oxygène. Les deux courbes sont superposables au cours de la première étape, ce qui indique une dégradation purement thermique. Le résidu obtenu pour des températures supérieures à 700 °C sous air est constitué uniquement de charges minérales.

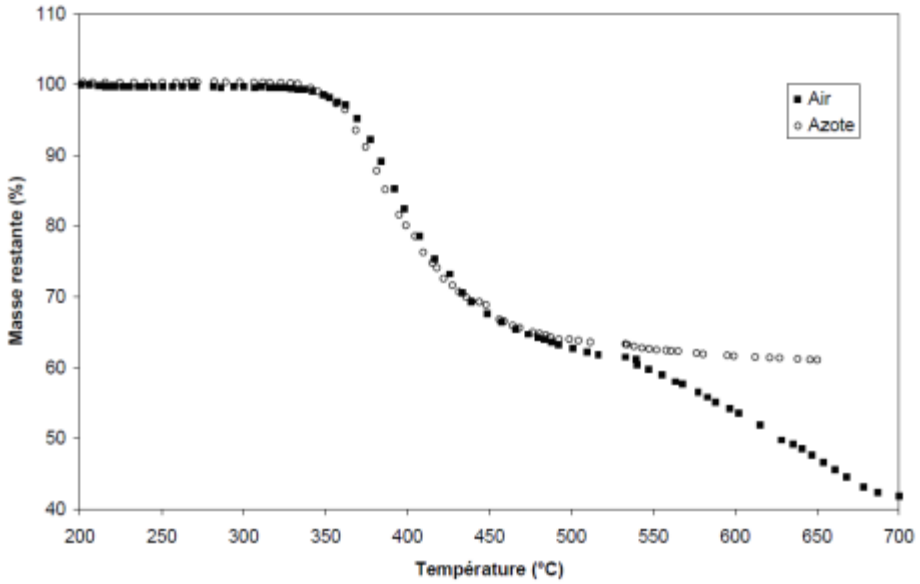


Figure I.18. Evolution de la masse restante d'adhésif en fonction de la température sous air et sous azote [BUCHX 2000]

De plus, les Techniques de l'Ingénieur [BARDO 1992] rapportent qu'il est difficile de faire brûler sous air un objet volumineux en résine époxy. Les couches superficielles qui ont déjà brûlé forment une croûte qui empêche l'oxygène d'alimenter aisément la combustion. Cela pourrait être dû à la présence du chlore. En effet, les services de l'Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS) ont montré que les composés chlorés ou bromés des matériaux ignifugés conduisent, en empêchant certaines réactions avec l'oxygène, à la formation d'une plus grande quantité de suies et de noir de carbone. Ils permettent ainsi de réduire la quantité totale de fumées en limitant ou même en arrêtant la combustion [TAYLO 1975] [MAIRE 1999].

Ces divers résultats permettent de proposer un processus de dégradation en deux étapes :

- une première étape qui ne semble pas influencée par la présence d'oxygène ;
- une seconde étape qui nécessite l'ajout d'un oxydant. Cette étape est induite à la fois par l'effet de la chaleur et de l'oxydant. C'est un mécanisme de type thermo-oxydation. Cette étape peut conduire à la dégradation totale de la résine.

Résistance à l'inflammation

La résistance à l'inflammation peut être caractérisée par l'index LOI (Limiting Oxygen Index) ou indice d'oxygène défini selon le test ASTM D 2863. Cette valeur représente la proportion d'oxygène minimale nécessaire dans un mélange oxygène-azote pour maintenir la combustion (flamme) du matériau une fois initiée. Cet indice permet de classer les matériaux et de connaître leur mode de combustion.

Résine	LOI %vol.
Epikote 1001 de Shell Oil [LINST 1997]	23,1
époxy [FLHPL 1998]	19,0

Les matériaux ayant un index LOI compris entre 21 et 28 sont considérés comme brûlant modérément dans l'air sans apport d'énergie thermique extérieure.

Dans le cas de la résine époxy, l'indice d'oxygène indique une combustion soutenue dans l'air après inflammation. Ainsi, si les conditions sont réunies (température, apport d'oxygène, délai d'inflammation), une combustion vive (flammes) des produits sera observée lors d'un traitement sous air.

I.4.2.4. Influence de la vitesse de chauffe

L'influence de la vitesse de chauffe sur la dégradation thermique de la résine époxy a fait l'objet de différentes études. Des analyses thermogravimétriques dynamiques sous air et à différentes vitesses de chauffe (2 à 10 °C/min) (cf. Figure I.19) montrent qu'une augmentation de la vitesse de chauffe provoque un décalage des phénomènes vers les valeurs plus élevées de température. Ce phénomène pourrait être dû à la faible valeur de la conductivité thermique de la résine qui entraine un retard dans l'élévation de température de l'échantillon (résistance au transfert thermique) et illustre donc que la vitesse de montée en température de la résine est un paramètre à considérer. Il est intéressant de noter que la masse restante au niveau du pseudo-plateau est très semblable quelle que soit la vitesse de chauffe considérée. Les mêmes résultats ont été trouvés dans le cas de la dégradation par pyrolyse sous atmosphère azote (paragraphe I.4.2.1)

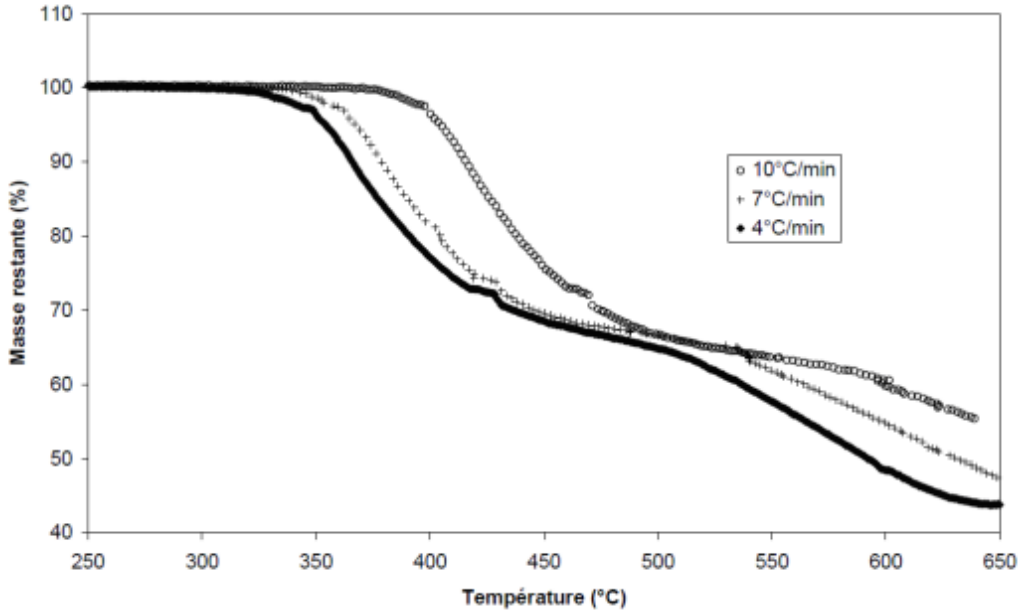


Figure I.19. Effet de la vitesse de chauffe sur les courbes d'évolution de masse en fonction de la température sous air [BUCHX 2000]

I.4.2.5. Produits émis lors de la dégradation thermique

Zhang *et al.* ont proposé [ZHANG 2011] un schéma réactionnel simplifié de dégradation de la résine époxy sous atmosphère inerte (Figure I.20).

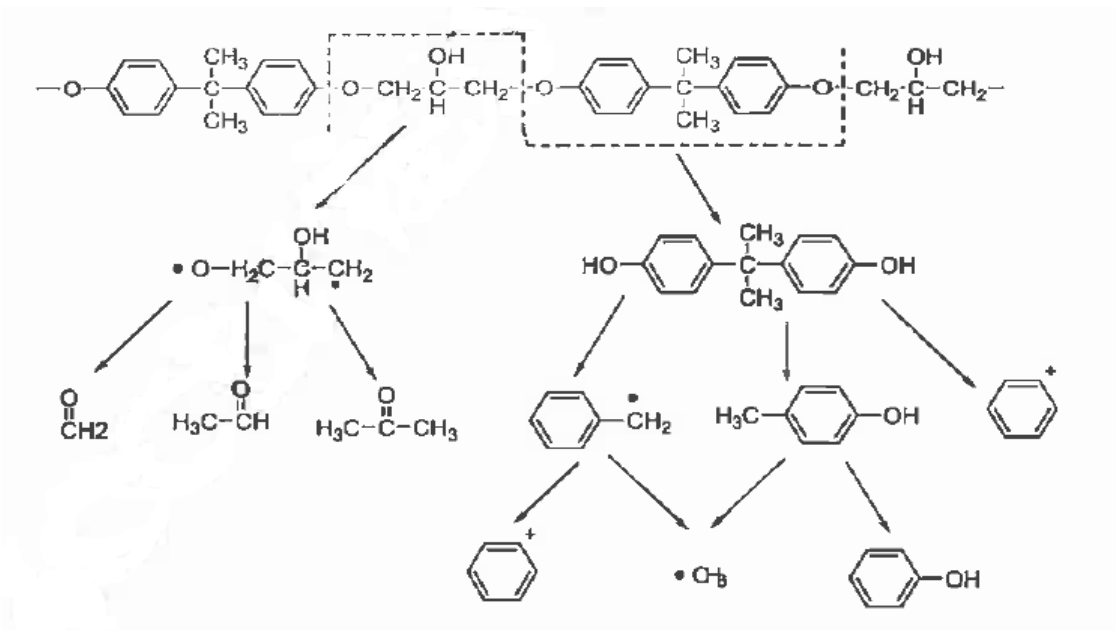
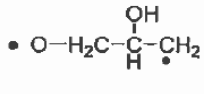
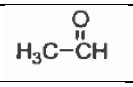
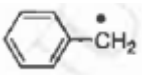
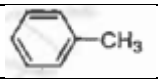
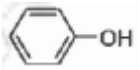
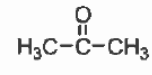
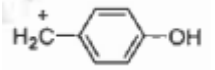
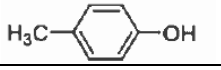


Figure I.20. Schéma réactionnel simplifié de dégradation de la résine époxy [ZHANG 2011]

Ils se sont basés sur des résultats d'analyse en spectromètre de masse couplé à une thermobalance. Les différents composés de dégradation possibles sont représentés dans le tableau suivant.

Tableau I.1. Liste des composés de dégradation de la résine époxy [ZHANG 2011]

m/z	Composé	m/z	Composé
15	$\bullet CH_3$	66	HO_2P^+
28	CO	74	
28	$CH_2{=}CH_2$	77	
30		78	
44	CO_2	91	
44		92	
46	$CH_3\text{-}CH_2\text{-}OH$ ou $H_3C\text{-}O\text{-}CH_3$	94	
47	OP^+		
51		107	
58			
63	O_2P^+	108	

Les composés contenant du phosphore proviennent du retardant phosphaté utilisé pour cette étude.

D'autres études [WANGX 2010], effectuées sur spectromètre infrarouge à transformée de Fourier, ont montré que les principaux produits de décomposition de la résine sont des molécules contenant les groupements -OH (comme H_2O, phénol ; 3500-3600 cm^{-1}), CO_2 (2360 cm^{-1}), des éthers aromatiques (1260 cm^{-1}), des hydrocarbures (C-H étirement à 1172 cm^{-1}), des composés contenant des cycles aromatiques (1607, 1510 cm^{-1}), etc.

La figure suivante (figure I.21) donne un exemple d'analyse IRTF dynamique employé pour évaluer l'évolution de la composition de la résine lors de la pyrolyse.

On peut voir que les pics à 3392 (élongation O-H de l'eau et du phénol), 2930 (élongation $-CH_3$, $-CH_2$), 1607, 1513, 1458 (élongation C-C de cycles aromatiques), 1240, 1035 (C-H de $-C_6H_4\text{-}O\text{-}CH_2-$) et 1177 cm^{-1} (élongation C-O) sont les caractéristiques d'absorption de la résine. La bande à 3392 cm^{-1} a presque disparue à une température de 250 °C, ce qui peut être expliqué par le départ de l'eau. Les intensités relatives des autres pics caractéristiques ne changent pas avant 350 °C. Tandis que la température monte jusqu'à 380 ° C, les pics d'absorption à 2930, 1607, 1458, 1240 et 1035 cm^{-1} disparaissent, indiquant que la principale décomposition a lieu avant cette température.

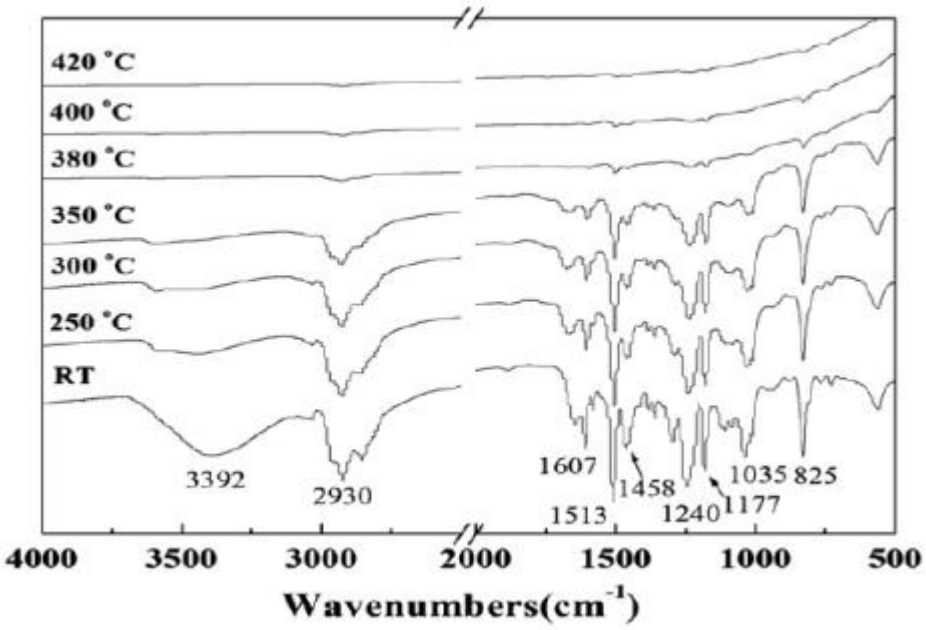


Figure I.21. FTIR dynamique de l'époxy pour différentes températures de pyrolyse [WANGX 2010]

L'INRS [MAIRE 1999] indique que les principaux gaz formés lors de la combustion ou de la pyrolyse des polyépoxydes sont :

- le monoxyde de carbone (CO), le dioxyde de carbone (CO_2), la vapeur d'eau ;
- des hydrocarbures aliphatiques (méthane, éthylène…) ;
- des hydrocarbures aromatiques (toluène…) ;
- des aldéhydes (formaldéhyde…) ;
- l'acide formique.

I.4.2.6. Analyse des résidus de pyrolyse

Les résidus de traitements pour notre application devront présenter, dans le cas d'une pyrolyse, les taux les plus faibles possibles en hydrogène. La littérature fournit des analyses de résidus correspondant à des préparations particulières (ajouts de retardants par exemple) à base de résines DGEBA. Ces analyses, illustrées dans le tableau I.2, donnent cependant des tendances sur l'évolution des résidus en fonction de la température.

Tableau I.2. Analyse élémentaire des résidus de résines époxy avec un ajout M-DEA/BAMPO= 3:2 (ratio massique) [LEVCH 1996] sous azote pour différentes températures de pyrolyse

T (°C)	Pourcentage massique (%)	Analyse élémentaire (% massique)				
		C	H	N	O	P
25	100	72.7	7.6	5.5	11.3	1.5
395	75	77.2	7.2	6.1	6.8	1.9
420	50	80.0	6.4	7.0	4.3	2.6
485	25	81.6	4.8	6.9	4.1	2.3
595	20	79.0	3.2	6.4	5.1	0.9

Les teneurs en phosphore et azote dans le résidu proviennent du retardant phosphaté utilisé pour cette étude (BAMPO) [LEVCH 1996].

On observe en fonction de la température une diminution de la teneur relative en hydrogène et oxygène. Cette observation est générale lors du traitement thermique des plastiques et correspond à l'élimination préférentielle de O et H avec formation de vapeur d'eau. Le résidu évolue progressivement vers un résidu carboné. Cependant la teneur en hydrogène résiduelle n'est pas négligeable, même à des températures de l'ordre de 600 °C.

Du fait de la perte de masse et de la diminution de la teneur relative en hydrogène dans le résidu, la quantité d'hydrogène a été réduite de plus de 90 % après traitement thermique.

La figure I.22 présente les résultats d'analyse du résidu de pyrolyse repris en analyse thermique par thermo-balance sous air avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min. Aucune transformation n'est mise en évidence aux températures inférieures à 350 °C. La vitesse maximale de dégradation est constatée à la température de 523 °C. L'intervalle de décomposition sous air est compris entre 350 et 600 °C. La masse de résidu est nulle après traitement sous air à 600 °C.

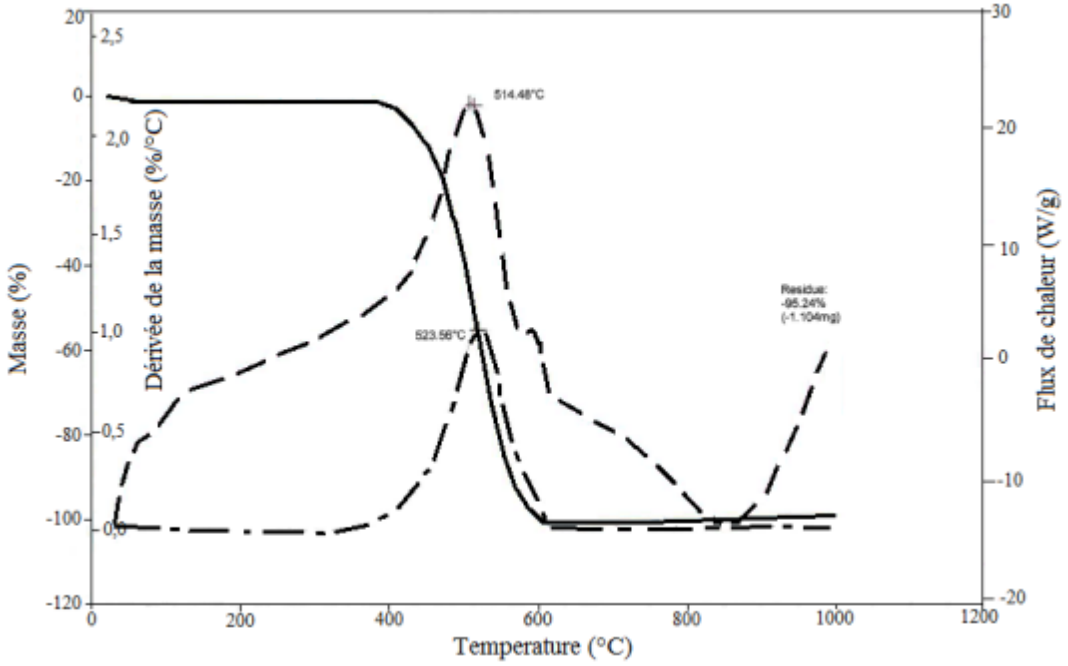


Figure I.22. Traitement de résidu de pyrolyse (résine époxy sous azote) sous air [FIQTR 2007]

L'analyse bibliographique (cf. paragraphe I.4.2.3) a confirmé l'intérêt de procéder avec un traitement thermique en deux étapes, la première permettant la dégradation de la résine en toute sûreté (pyrolyse) et l'autre consistant à éliminer la quantité résiduelle d'hydrogène. Cette deuxième étape nécessite l'utilisation d'un oxydant. L'oxygène pourrait être un bon oxydant pour se débarrasser de la quantité restante de résidu carboné, mais il a aussi un fort caractère oxydant pour le combustible UO_2.

I.4.3. Effet de la pyrolyse et de l'oxydation sur la structure d'UO_2

Des études préexistantes au CEA ont permis d'évaluer l'effet de la pyrolyse du combustible vierge UO_2 sous gaz inerte. Deux essais de balayage sous argon (Ar-N55) ont été réalisés avec une vitesse de chauffe de 5 °C/min jusqu'à une température de 550 et 600 °C. Il ressort des résultats, qu'à l'échelle macroscopique, la pastille n'a pas été significativement altérée par le traitement de pyrolyse (cf. Figure I.23). Aucune évolution de poids des échantillons n'a été détectée.

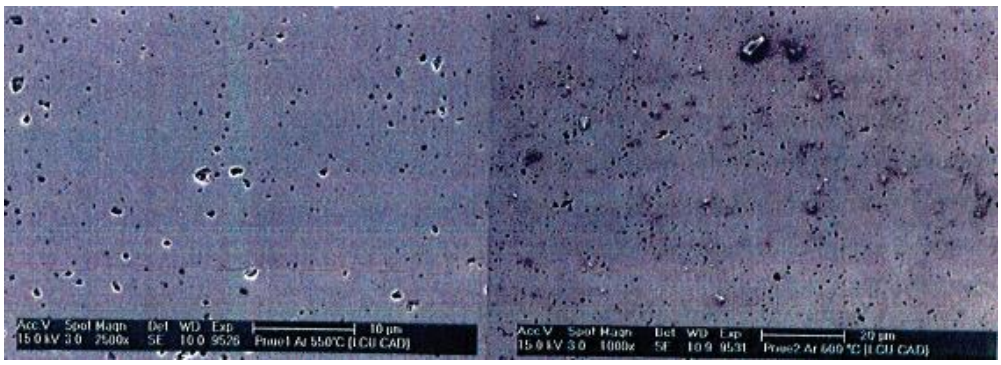


Figure I.23. Observation au MEB des pastilles UO_2 après cycle de pyrolyse sous Ar-N55 à 550 °C (gauche) et 600 °C (droite) [HANUS 2007]

Par contre, un traitement sous air (montée à 10 °C/min, paliers à 500 °C pendant 3h puis 900°C durant 1h) montre que l'oxydation devient notable aux environs de 450 °C, qu'elle est rapide et se termine lors du premier plateau à 500 °C (cf. Figure I.24).

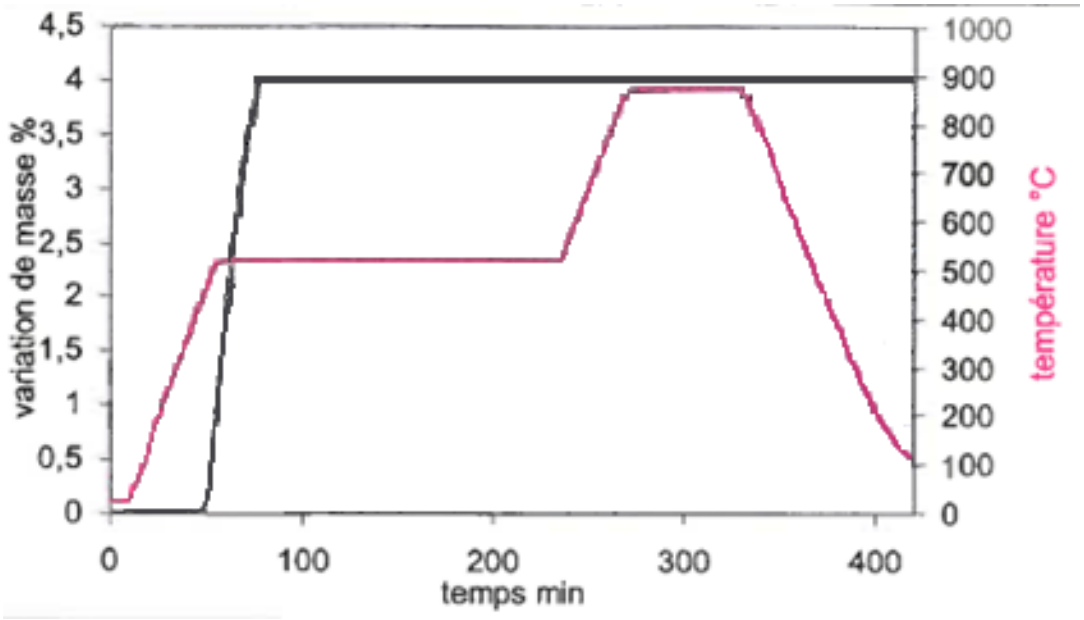


Figure I.24. Oxydation sous air de l'UO_2 [HANUS 2007]

Au cours de cet essai, les 1,7 g initiaux d'UO_2 se sont transformés en 30 min dans la plage de température utile de [450 ; 520 °C], soit en moyenne 55 mg/min.

Cette partie de l'étude fera l'objet de travaux complémentaires (chapitre 4) pour mieux assurer la réalisation de l'un des principaux objectifs de la thèse : la conservation de l'intégrité du combustible.

I.4.4. Etude thermodynamique

I.4.4.1. Potentiel d'oxygène dans la phase solide

Chaque oxyde UO_{2+x} est caractérisé, pour une température définie, par une pression partielle d'oxygène en équilibre thermodynamique avec le solide. L'équilibre thermodynamique entre l'oxygène dans l'atmosphère et l'oxyde solide peut être schématisé par la figure I.25 et les équations 1 et 2.

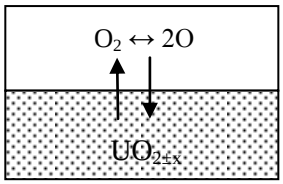


Figure I.25. Schéma de l'équilibre thermodynamique entre l'oxygène de l'atmosphère et l'oxyde solide [VAUCH 2012]

$$\tfrac{1}{2}\, O_2(g) \leftrightarrow O(g) \qquad \text{Eq.I.1}$$

$$O(g) \leftrightarrow O(sol) \qquad \text{Eq.I.2}$$

L'équilibre chimique est atteint quand les potentiels chimiques (μ) des réactifs sont égaux à ceux des produits :

$$\mu_{O2(g)} = 2\mu_{O(g)} \qquad \text{Eq.I.3}$$

$$\mu_{O(g)} = \mu_{O(sol)} \qquad \text{Eq.I.4}$$

Comme $\mu_{O2}(g) = \mu°_{O2} + RTLn(P_{O2}/P°)$ et en notant $\Delta\overline{G_{O_2}} = RTLn(P_{O2}/P°)$, nous obtenons (avec P° = 1 bar) :

$$\Delta\overline{G_{O_2}} = RTLn(P_{O2}) = 2\mu_{O(sol)} - \mu°_{O2} \qquad \text{Eq.I.5}$$

$\mu°_{O2}$ est le potentiel chimique d'oxygène pur, décrit par le modèle du gaz parfait, à la température T et sous la pression de référence P°. μ_{O2} est l'enthalpie libre molaire partielle de l'oxygène dans le solide, ou encore le potentiel d'oxygène dans le solide, et P_{O2} la pression partielle d'oxygène.

Dans la solution solide UO_{2+x}, le potentiel d'oxygène dépend de la température et de l'écart à la stœchiométrie (rapport O/U = 2 ± x). La relation entre x et P_{O2} a fait l'objet de nombreuses études expérimentales et théoriques. Lindermer et Besmann [LINDE 1985], par exemple, proposent une représentation mathématique des solutions solides UO_{2+x} et UO_{2-x}, basée sur la reproduction des données expérimentales disponibles.

L'expression du potentiel d'oxygène est ainsi déterminée en fonction de la température T et de la sur-stœchiométrie *x* par la relation valable pour $T \in [400, 1400\ K]$ et $x \in [0{,}01, 0{,}33]$:

$$RT\ Ln\ (P_{O2}),\ J/mol = -312800 + 126\ T + 2RT\ Ln\ (x(1-2x)^2/(1-3x)^3) \qquad \text{Eq.I.6}$$

Cette équation, combinée aux équations définissant les frontières de phases UO_{2+x}/U_4O_9 et U_4O_9/U_3O_8, permet d'établir le diagramme de stabilité du système O-U en fonction du potentiel d'oxygène et de la température, présenté sur la figure I.26.

Comme signalé au paragraphe I.3.5, la phase U_3O_7 est une phase métastable : son domaine de stabilité ne peut être calculé ni apparaître sur le diagramme de la figure I.26.

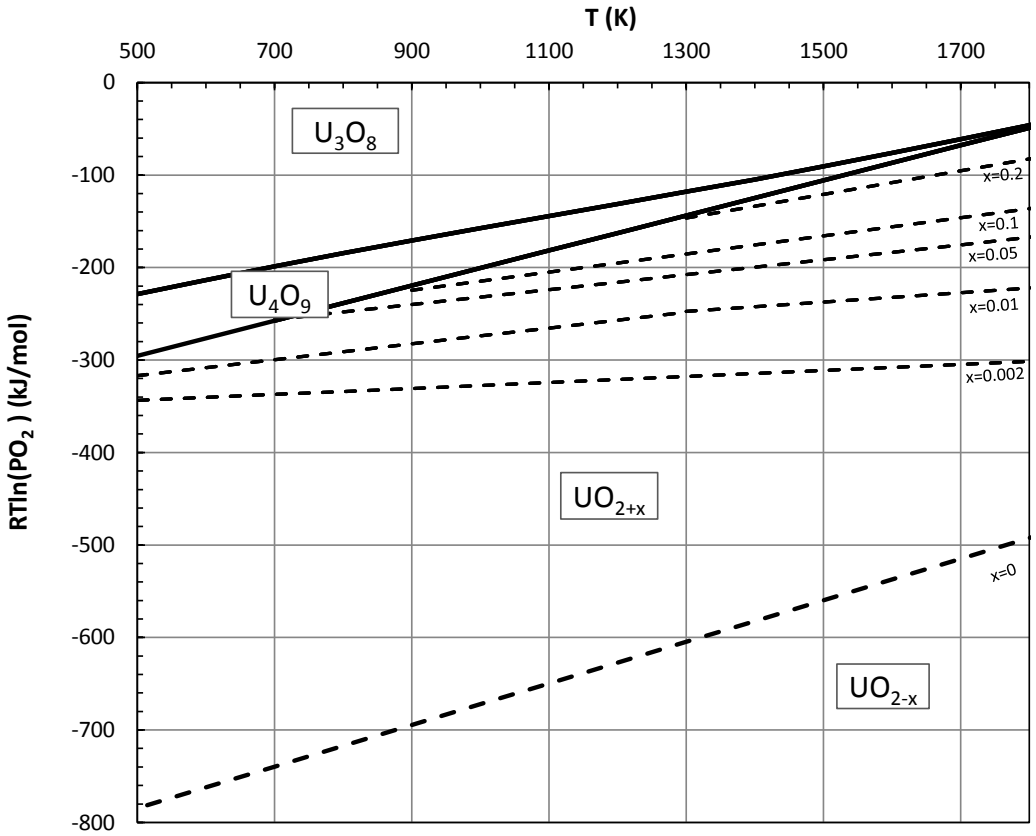


Figure I.26. Diagramme de stabilité du système U-O, incluant la description de la solution solide UO_{2+x}

Ce diagramme (Figure I.26) est en accord avec le récent modèle de Guéneau [GUENE 2002], dont la validation est notamment démontrée par la détermination de la pression partielle d'oxygène dans la phase UO_{2+x} en fonction de la température, présentée sur la figure I.27.

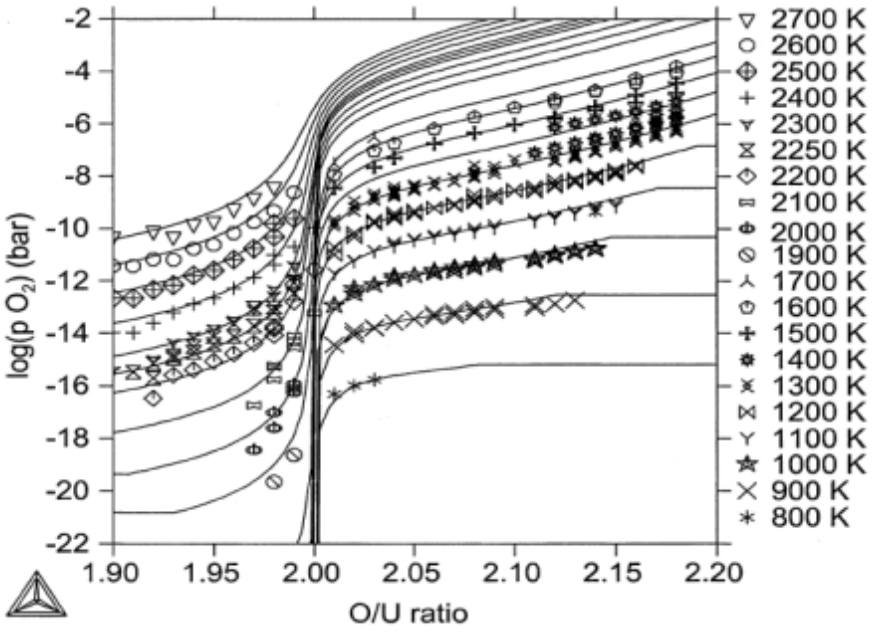


Figure I.27. Valeurs de log(P_{O2}) calculées et expérimentales dans UO_{2+x} [GUENE 2002]

Du fait du caractère métastable de la phase U_3O_7, celle-ci peut être considérée comme phase limite acceptable pour conserver l'intégrité du combustible d'un point de vue expérimental. Cependant, dans le cas d'une approche par le calcul d'équilibre thermodynamique, c'est la phase U_4O_9 qui est prise en compte. Le critère thermodynamique est donc plus drastique que le critère expérimental.

I.4.4.2. Potentiel d'oxygène dans la phase gaz

Dans un mélange gazeux à l'équilibre, la pression partielle en oxygène peut être déterminée par la thermodynamique. Cette pression dépend de la composition des gaz et des conditions de traitement.

Pour la pyrolyse en présence de la résine, la génération des gaz au cours du processus influe sur le potentiel d'oxygène. Les principales espèces générées sont des espèces contenant le groupe fonctionnel -OH (comme H_2O, phénol), CO_2, des éthers aromatiques, des hydrocarbures (C-H), des composés contenant des cycles aromatiques, etc. Nous travaillons sous atmosphère inerte, donc la teneur en oxygène dans les gaz initiaux est entièrement négligée. Cependant, la complexité de la réaction de pyrolyse et la grande diversité des gaz dégagés rendent complexe la détermination de la pression partielle d'oxygène. Le recours au module Equilib du logiciel FactSage permet de s'affranchir de cette complexité (Annexe I.2). A l'aide de ce logiciel d'analyse thermochimique, des calculs d'équilibre thermodynamique dans des systèmes polyphasés et multi constituants peuvent être réalisés [LAMIN 2008] [BALEC 2002]. Ces calculs n'ont pu être réalisés dans le cadre de ces travaux et constituent une perspective.

La pression partielle d'oxygène en équilibre avec l'échantillon d'oxyde peut également être mesurée directement en utilisant une sonde de type Lambda (Annexe I.3). A noter que l'usage de ce type de sonde in-situ nécessite une température minimale d'utilisation (environ 450 °C). En connaissant la pression partielle de référence et en mesurant la tension E ainsi que la température T, on détermine la pression partielle en O_2 que l'on souhaite mesurer. Au cours de la thèse, une sonde à oxygène de type MicroPoas de marque SETNAG a été approvisionnée. Cet équipement réalise des suivis ou des analyses de la teneur en oxygène à haute température (> 500 °C). Il est destiné à la mesure de la pression partielle d'oxygène dans l'équipement de « désaralditage » et à la validation des résultats numériques de FactSage.

I.5. CONCLUSION

Au cours de ce chapitre, la problématique du traitement des combustibles nucléaires araldités a été posée avec la nécessité de réduire fortement la quantité d'hydrogène présente dans les étuis d'entreposage. Un état de l'art sur les traitements de « désaralditage » a été fait et le choix d'un traitement thermique en deux étapes se trouve justifié. La première étape consiste à désaralditer les combustibles sous atmosphère inerte. Cette première étape permet d'éliminer la majeure partie de la résine sans risque d'inflammation ni d'emballement thermique. La deuxième étape nécessite l'apport d'un oxydant. La présence de l'élément oxygène dans les résines d'enrobage au cours de l'étape de pyrolyse, et la présence d'un élément oxydant au cours de la deuxième étape, rendent l'atmosphère localement oxydante. Du fait de la complexité du système U-O, qui autorise une large gamme de sur et de sous-stœchiométrie, de nombreuses phases oxydes d'uranium peuvent se former suivant la température et le potentiel d'oxygène du combustible (rapport O/U). Cette complexité rend la conservation de l'intégrité d'un combustible nucléaire au cours d'un traitement de désaralditage difficile à assurer. La maîtrise des conditions locales, et du potentiel oxygène au voisinage du combustible, est donc un aspect essentiel du procédé de désaralditage. D'où l'intérêt de la

modélisation, en complément de l'expérimentation. L'étude cinétique des réactions de dégradation permet la détermination de la quantité d'oxygène générée ainsi que celles des autres composés. La modélisation CFD, couplée aux modèles cinétiques, permet de donner les concentrations des gaz au voisinage du combustible. Cette information est nécessaire pour la détermination du potentiel d'oxygène en utilisant le logiciel FactSage. Les différents outils expérimentaux, logiciels et méthodes de calcul sont présentés dans le chapitre suivant ainsi que la méthodologie du travail qui repose sur leur utilisation.

Chapitre II. Méthodologie et approches expérimentales et numériques

II.1. INTRODUCTION

La résine d'enrobage est majoritairement constituée de carbone, d'oxygène et d'hydrogène. Ce type de composé est susceptible de libérer des gaz inflammables et potentiellement explosifs sous l'effet de phénomènes de radiolyse induits par les combustibles nucléaires. Pour exclure ce type de risque, un désaralditage des combustibles par traitement thermique est étudié dans le cadre de cette thèse. Le présent chapitre décrit la méthodologie suivie et les différents outils expérimentaux et numériques utilisés pour l'étude du traitement de pyrolyse et de l'oxydation du résidu.

II.2. METHODOLOGIE GLOBALE

Le procédé thermique étudié comporte une première étape de pyrolyse qui dégrade la résine, suivie d'une étape d'oxydation du résidu carboné. Les deux étapes sont susceptibles d'oxyder le combustible lui-même. En effet, la première étape de pyrolyse conduit à la formation d'un mélange gazeux qui peut rendre l'atmosphère localement oxydante. La seconde étape est oxydante par définition. Cependant, une oxydation massive du combustible est à éviter car elle s'accompagnerait d'une importante modification structurale et pourrait entrainer le relâchement de la quasi-totalité des gaz occlus au sein du matériau et en particulier des produits de fission comme le Krypton-85. La maîtrise des conditions de traitement doit permettre d'éliminer l'hydrogène de la résine tout en épargnant la structure du combustible, ceci afin de limiter, voire exclure, les relâchements de produits de fission.

Les différents objectifs de cette étude consistent à :

a- définir un procédé de traitement thermique permettant de séparer le combustible de la partie organique, ceci afin d'éliminer la majeure partie de l'hydrogène tout en conservant l'intégrité du combustible ;

b- maîtriser les performances du procédé à différentes échelles, au niveau global avec la maîtrise des conditions de mise en œuvre du procédé et surtout au niveau local avec la maîtrise des conditions, plus particulièrement du potentiel oxygène, au voisinage du combustible ;

c- identifier les différents gaz générés au cours du traitement thermique et maîtriser la sûreté du procédé par la gestion du risque explosion.

La définition du procédé de traitement thermique (a) présentait, au début de l'étude, des niveaux d'avancement différents suivant que l'on considère la première ou la seconde étape. Il est d'ores et déjà acquis que la première étape est une pyrolyse sous argon, alors que la seconde étape est un traitement thermique non encore défini. D'autre part, la maîtrise des conditions locales dans (b) et les problématiques de sûreté dans (c) sont surtout associées à l'étape de pyrolyse qui correspond à la majorité des dégagements gazeux. Pour ces deux raisons, les points (b) et (c) ont été abordés uniquement sous l'angle de la pyrolyse. La seconde étape a, quant à elle, fait l'objet d'essais prospectifs de différents types de traitements. Elle sera présentée dans le chapitre 4 consacré à la recherche des conditions d'oxydation adaptées pour éliminer le résidu de pyrolyse.

La pyrolyse a été choisie (cf. critères de choix énoncés au chapitre 1) comme première étape du traitement thermique, ce qui permet la dégradation de la résine en toute sécurité. En effet, l'émission de gaz combustibles dans une atmosphère sans oxygène permet d'éliminer le risque « explosion ». La figure II.1 présente la méthodologie proposée pour étudier cette étape de pyrolyse.

La première phase vise à identifier le comportement des différents composés lors de la pyrolyse d'un enrobage ainsi que les cinétiques de dégradation. Elle se base d'une part sur des études préexistantes

au CEA et l'analyse bibliographique et d'autre part sur des essais expérimentaux. La détermination des paramètres cinétiques et thermochimiques de dégradation nous permet de mieux comprendre le mécanisme de dégradation de la résine époxy. A cette fin, des études complémentaires en termes de calculs et d'essais expérimentaux ont été réalisées sur des faibles quantités au moyen d'une thermo-balance couplée à des analyseurs de gaz.

Un four est utilisé pour effectuer des expérimentations sur des quantités significatives (jusqu'à 100 g) afin d'aborder la problématique du changement d'échelle et de valider les conditions de traitement. Une modélisation des flux de matière et de chaleur à toutes les échelles au sein de l'ensemble de ce four permet d'évaluer l'impact d'une modification des paramètres opératoires sur le produit. Cette modélisation est effectuée en utilisant le logiciel COMSOL Multiphysics® et a pour objectif de déterminer la relation entre paramètres globaux et conditions locales. Le modèle est validé en comparant les résultats de simulation aux données expérimentales obtenues sur le four.

Il faut rappeler que le système « époxy-UO_2 » a été choisi comme système modèle pour s'affranchir de la complexité due à la variabilité des échantillons à traiter. Notons également que les essais en présence d'UO_2 ne peuvent s'effectuer que dans la thermobalance qui se trouve dans la zone réglementée.

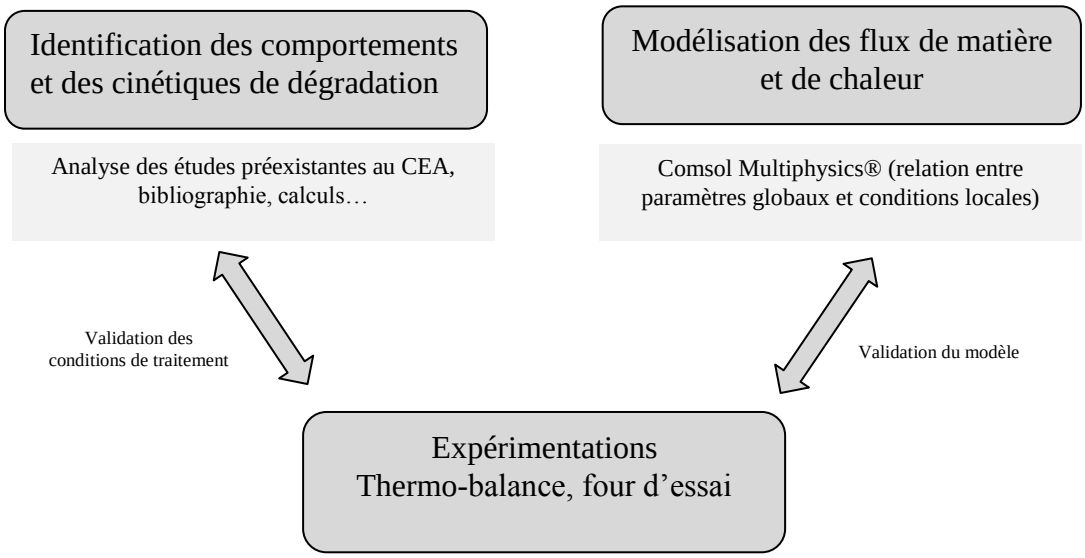


Figure II.1. Méthodologie adoptée pour l'étape de pyrolyse

Les résultats expérimentaux et numériques permettent de comprendre les phénomènes physico-chimiques mis en jeu et de modéliser le système. Ceci constitue la base de la conception d'un four de traitement à l'échelle finale (≈ 1kg de résine) par extrapolation des conditions opératoires. Cette partie de l'étude sera guidée à la fois par la recherche des performances optimales et par la prise en considération de la sûreté du procédé.

Comme déjà évoqué, les deux points de la maîtrise des conditions locales et des problématiques de sûreté sont associés à l'étape de pyrolyse car les dégagements gazeux se produisent essentiellement lors de cette étape. Pour commencer cette étude, les données analytiques avant et après traitement thermique sont présentées dans le paragraphe suivant en précisant les techniques d'analyses utilisées.

II.3. DONNEES ANALYTIQUES AVANT ET APRES TRAITEMENT THERMIQUE

La destruction thermique par pyrolyse d'un produit organique s'effectue par rupture progressive des chaînes polymères et l'apparition de radicaux plus courts. Les éléments chimiques majoritaires présents dans les résines d'enrobage sont C, H, O et N. Les sous-produits de la dégradation thermique des résines polymères sont donc des gaz légers incondensables (H_2, CH_4, CO, CO_2…), des gaz condensables à température ambiante (eau, goudrons…), des liquides (huiles, poly-phénols...) et des solides (résidu carboné).

Dans notre étude, nous avons classé les produits de la pyrolyse des résines en trois groupes selon les moyens d'analyse utilisés pour les caractériser :

- les gaz permanents (comprenant les incondensables et la vapeur d'eau) ;
- les goudrons ;
- Le résidu carboné.

Pour les combustibles enrobés par la résine, l'état de l'UO_2 (UO_{2+x}) s'ajoute comme donnée de sortie du système.

La Figure II.2 décrit les entrées/sorties du système.

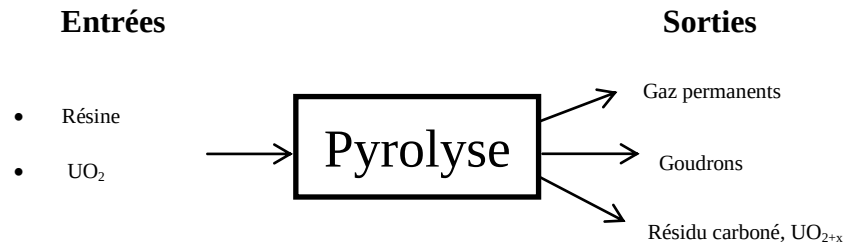


Figure II.2. Entrées/Sorties du système

II.3.1. Les entrées du système

La première étape de notre étude est basée sur la définition d'un échantillon modèle aussi représentatif que possible, avec les moyens mis à notre disposition, d'un combustible nucléaire araldité. Pour ce faire, les modèles de référence sont les enrobages actuels réalisés au LECA. Une présentation simplifiée des échantillons à désaralditer est retenue pour la modélisation phénoménologique. Pour définir le matériau de notre étude, nous prenons en considération plusieurs aspects :

- la nature de la résine ;
- la nature du combustible ;
- la géométrie de l'échantillon et donc les quantités respectives de combustible et de résine.

Deux types d'enrobage de combustible sont considérés. Ils représentent deux cas idéaux d'enrobage pour observation radiale et axiale d'un tronçon d'aiguille de combustible. La figure II.3 montre les différents éléments qui constituent l'enrobage : le combustible, la gaine, la résine et l'enrobeur métallique (support).

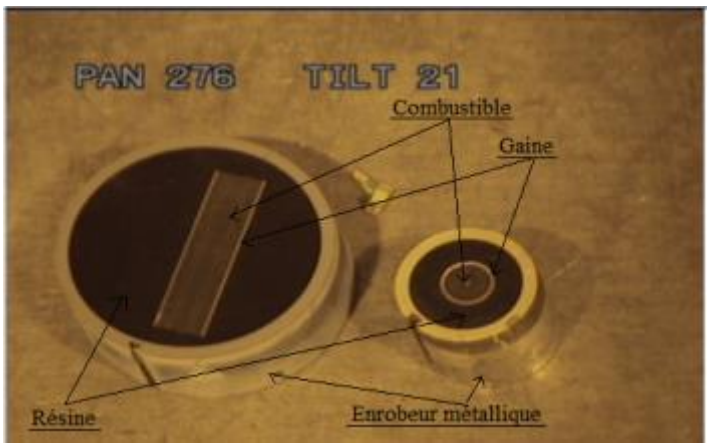


Figure II.3. Exemples d'enrobages « dioxyde d'uranium-résine époxy » réalisés au LECA

La géométrie de l'échantillon d'enrobage radial est définie selon le schéma présenté sur la figure II.4. Cette géométrie permet d'estimer les volumes et les masses des différents composants de l'échantillon. Ces valeurs sont rapportées dans le tableau II.1 ci-après.

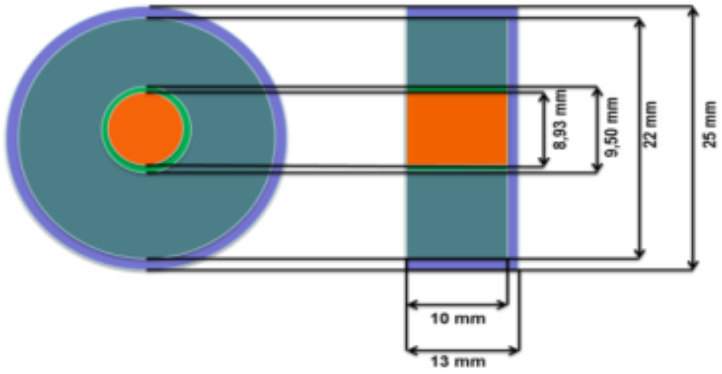


Figure II.4. Echantillon – cas enrobage radial (cas idéal)

Tableau II.1. Estimation des volumes et des masses des différents composants d'un enrobage radial à partir de sa géométrie

Matériau	Volume (cm^3)	Masse (g)
Support	4,2	11,4
Gaine (Zircaloy)	0,1	0,9
Combustible	0,6	6,1
Résine (d=1)	2,5	2,5
Total	7,4	20,9

De même la géométrie de l'enrobage axial a été présentée sur la figure II.5. Les valeurs estimées des volumes et des masses des différents composants de cet enrobage sont données dans le tableau II.2.

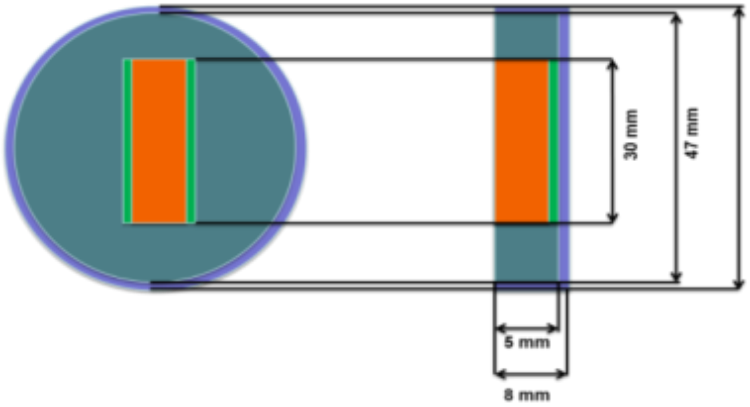


Figure II.5. Echantillon – cas enrobage axial

Tableau II.2. Estimation des volumes et des masses des différents composants d'un enrobage axial à partir de sa géométrie

Matériau	Volume (cm^3)	Masse (g)
Support	11,7	31,5
Gaine (Zircaloy)	0,2	1,4
Combustible	0,8	9,1
Résine (d=1)	6,9	6,9
Total	19,6	48,9

Pour toujours avoir une même composition de résine et assurer ainsi un comportement reproductible pour toutes les expériences réalisées au cours de ces travaux de thèse, tous les échantillons ont été préparés à partir d'1 kg de résine fabriquée avec 75 % massique d'époxy et 25 % de durcisseur selon les prescriptions du fournisseur. La résine époxy utilisée est une résine commerciale, EpoFix®, distribuée par Struers SAS. Ce polymère à base de bisphénol A (A ≡ acétone) et d'épichlorhydrine est connu en tant que résine époxy DGEBA (diglycidyl éther du bisphénol A). « EPOFIX HARDNER » (triéthylènetétramine TETA) est le durcisseur utilisé. Deux types d'échantillons constitués de résine seule ont été préparés pour les expériences réalisées en four, correspondant aux masses définies par les enrobages modèles. D'autres échantillons avec des masses et des volumes variés ont également été réalisés pour pouvoir analyser l'influence de la masse et du volume de l'échantillon sur sa pyrolyse.

Pour effectuer les essais en thermobalance sur de faibles quantités, de la poudre de résine époxy a été fabriquée par broyage après durcissement. Pour les premières expériences, nous travaillons sur de la résine seule afin de définir au mieux le comportement et les cinétiques de dégradation de cette dernière. Dans un second temps, des essais sont réalisés en présence d'UO_2 sous forme de poudre pour l'étude de la cinétique ou sous forme de pastille frittée pour l'étude de l'oxydation (effet sur la structure du combustible).

La formulation des résines d'enrobage reste la propriété des fournisseurs. On ne peut pas disposer directement de la composition exacte des produits. C'est pourquoi nous avons réalisé des analyses élémentaires sur la poudre d'époxy. Le tableau II.3 donne la composition massique en éléments C, H, O et N. L'écart par rapport à 100 % est dû à la présence de NaCl dans la résine comme le montre la réaction de la figure I.7.

Tableau II.3. Analyses élémentaires de la résine époxy utilisée

Pourcentage massique (%)	C	H	N	O	Total
Mesure 1	69,62	8,10	3,54	15,82	97,08
Mesure 2	70,15	8,20	3,32	15,97	97,64
Moyenne	69,89 ± 0,37	8,15 ± 0,07	3,43 ± 0,16	15,9 ± 0,11	97,36±0,40

Au cours de la pyrolyse de la résine, nous nous attendons à rencontrer une très grande variété de produits de dégradation. Pour l'identification/caractérisation de ces derniers, un suivi de l'évolution de chaque composé est nécessaire pour la détermination des cinétiques de dégagements. Nous présentons dans la suite les différents composés émis lors de la pyrolyse ainsi que les techniques utilisées pour les analyser et les quantifier.

II.3.2. Les sorties du système

La pyrolyse de la résine produit deux phases : une phase gazeuse et une phase solide (résidu). La phase gazeuse comprend des gaz incondensables et une fraction condensable plus complexe qui contient de la vapeur d'eau et des goudrons. La phase solide du résidu de pyrolyse est riche en carbone.

II.3.2.1. Les gaz permanents

Les principaux composants des gaz légers en sortie de pyrolyse sont H_2, H_2O, CO, CO_2, CH_4, C_2H_4, C_2H_6 et C_3H_8. L'analyse de ces gaz est effectuée au moyen d'un chromatographe gaz. L'utilisation de la chromatographie gazeuse (µGC) permet de quantifier les espèces gazeuses produites. L'échantillon de gaz prélevé est injecté dans une colonne permettant une discrimination des espèces en fonction de leur vitesse de diffusion dans la colonne (généralement en fonction du poids moléculaire de l'espèce). Ainsi, en sortie de colonne, les gaz arrivent successivement dans un détecteur TCD qui délivre un signal électrique permettant de tracer un chromatogramme. Cet équipement procède par analyses séquentielles et non par analyse continue.

Un analyseur de type µGC A-3000 de marque SRA est utilisé pour instrumenter le four et la thermobalance. Les colonnes sont configurées sous gaz vecteur argon. Un logiciel de pilotage (SOPRANE) gère les analyses et l'exploitation des résultats. La méthode utilisée et les caractéristiques des colonnes sont donnés en annexe II.2. Le chromatographe est équipé de trois colonnes :

- un tamis moléculaire 5 Å permet les analyses des gaz : H_2, O_2, N_2, CH_4, CO ;
- une voie Poraplot Q pour l'analyse de : CH_4, CO_2, C_2H_2, C_2H_6, C_2H_4, C_3H_8 ;
- une colonne OV-1 pour la détection des composés plus lourds.

La vapeur d'eau présente dans le gaz peut être visualisée sur le chromatogramme. Cependant, une mesure quantitative n'est pas possible car elle nécessite des étalonnages et une maitrise des températures d'échantillonnage du flux gazeux à analyser. La quantité d'eau dégagée est alors déterminée par bilan sur l'élément atomique H après détermination des quantités de résidu de pyrolyse, de gaz permanents et de goudrons. La méthode de calcul est donnée dans le paragraphe III.3.6.

II.3.2.2. Les goudrons

La définition du terme « goudrons » n'est pas unanimement partagée par la communauté scientifique. Pour certains auteurs, les goudrons sont des composés dont la température d'ébullition est supérieure à 150 °C ou qui sont potentiellement condensables dans les conditions de pression et température de la synthèse Fisher-Tropsch. Pour d'autres, il s'agit de l'ensemble des composés ayant une masse molaire supérieure à celle du benzène. Nous considérerons d'une manière plus générale par la suite que les goudrons sont un mélange complexe d'hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques, d'un à plusieurs cycles pouvant contenir ou non un hétéroatome [COMTE 2008]. Ils sont produits lors du traitement thermique et se trouvent en phase gazeuse aux températures du procédé, mais deviennent liquides voire solides à température ambiante [NOZAH 2008].

Il n'existe à ce jour aucune réglementation ou norme concernant la méthodologie de mesure des goudrons issus des procédés de thermolyse de résine époxy. De ce fait, plusieurs méthodes classiques de prélèvement, applicables à d'autres types d'échantillons (atmosphères extérieures et intérieures, traitement de la biomasse…) sont à adapter pour notre étude.

Le suivi et la caractérisation des gaz générés sous forme de goudrons peuvent être complexes. Cette problématique a fait l'objet de plusieurs dépôts de brevets par le CEA [BROTH 2010], [BROTH 2007]. Un partenariat entre le Laboratoire des Combustibles Uranium (LCU) et Ecometrix/Floralis a été engagé pour évaluer la faisabilité et l'intérêt de la mise en œuvre de différentes techniques pour suivre ces composés de dégradation thermique de l'époxy.

Plusieurs méthodes de prélèvements et d'analyses ont été envisagées [BROTH 2010], [BROTH 2007] parmi lesquelles des méthodes reposant sur le transfert gaz-solide des composés d'intérêt. Il s'agit d'Adsorption en Phase Solide (SPA) ou de Micro Extraction en Phase Solide (SPME). Le choix des techniques SPA/SPME a été motivé (puis confirmé après échange avec Floralis/Ecometrix) par un certain nombre d'études antérieures [NOZAH 2008], [GUEHE 2005], [COMTE 2008] ayant mis en évidence l'intérêt et la pertinence de ces techniques pour suivre les composés de dégradation de matrices organiques plus ou moins complexes soumises à pyrolyse. Ces deux méthodes sont basées sur le phénomène d'adsorption physique directe des composés gazeux sur des supports solides jusqu'à atteindre un équilibre représentatif de la composition de la matrice échantillonnée. Cependant, les techniques de prélèvement/échantillonnage des goudrons SPA et SPME ne sont pas directement quantitatives lorsqu'il s'agit d'analyser des goudrons issus d'un panel relativement large et complexe de composés comme ceux pouvant être émis lors de la pyrolyse d'époxy. Ces protocoles peuvent néanmoins cibler efficacement un certain type de composés organiques volatils ; ils doivent alors être complétés par des méthodes quantitatives plus globales pour être susceptibles de donner une estimation quantitative satisfaisante des goudrons contenus dans un flux gazeux. Parmi ces autres méthodes, dites quantitatives, il est possible de citer le "Tar Protocol" développé au travers d'une collaboration au niveau européen notamment [HASLE 2000], [PAASE 2002], [DOCUM 2004]. Ce type de protocole est relativement lourd à mettre en œuvre et ne peut pas être raisonnablement envisagé en cellule blindée, ni en zone ICPE (Installation Classée pour la Protection de l'Environnement : contrôlée du point de vue de la radioprotection). Néanmoins, dans la phase de qualification des protocoles basés sur les techniques SPA/SPME, ce mode de prélèvements et d'analyses sera mis en place selon un schéma simplifié sur le four de désaralditage pour permettre une comparaison avec les méthodes de prélèvement sur fibres/supports (SPA/SPME).

Sachant qu'il n'y a que peu d'éléments disponibles dans l'état de l'art décrivant les goudrons issus du traitement thermique de la résine de type époxy et que, par ailleurs, la résine époxy prise comme référence peut être considérée comme relativement spécifique (résultat pouvant dépendre de la nature

de cette résine : résine époxy de marque Struers de désignation commerciale EPOFIX ainsi que du mode de traitement (température, vitesse de chauffe, atmosphère,…)), il est nécessaire de :

a- définir un protocole analytique permettant de réaliser la métrologie chimique des gaz de procédé et d'équiper le four pilote en conséquence : il s'agit pour l'essentiel de déterminer de manière semi-quantitative les composés « majoritaires » présents dans les effluents issus des traitements thermiques de résines d'enrobage ;

b- obtenir un premier screening le plus exhaustif possible des composés émis et/ou produits lors du procédé : après comparaison et validation de la méthode la plus pertinente, l'étude consistera à mesurer de manière semi quantitative la présence de composés «types», et à déterminer ainsi la signature chromatographique type des émissions de pyrolyse de la résine d'enrobage.

L'objectif visé se situe dans l'identification d'un nombre réduit de molécules traceurs du bon fonctionnement du procédé et, idéalement, le développement d'une méthodologie permettant le suivi en ligne des concentrations en traceurs et donc le pilotage du procédé et la détermination des différentes cinétiques de dégagements de ces gaz.

Pour ce faire, les deux installations thermiques (thermobalance et four) disponibles ont été instrumentées avec les méthodes de prélèvement SPA et SPME. Le four a aussi été équipé d'un Tar Protocol.

II.3.2.2.1. Solide Phase Adsorption : SPA

Cette technique de pré-concentration de l'échantillon sur phase solide nécessite l'usage d'une « pompe ». L'échantillon gaz à analyser est « pompé » à travers un tube contenant un lit d'adsorbant pendant une période pouvant varier de quelques minutes à quelques heures. Ce lit d'adsorbant est contenu dans un tube dit cartouche SPA. La figure II.6 représente le principe de fonctionnement de cette technique telle qu'elle est mise en œuvre par Ecometrix.

La quantité de goudrons adsorbés sur le lit adsorbant est proportionnelle au volume et à la concentration du gaz injecté. Il faut cependant vérifier que les couches d'adsorbant suffisent pour piéger l'ensemble des composés (risque de saturation : phénomène dit de « perçage »). Ceci n'a pas d'incidence sur les analyses qualitatives mais il sera indispensable d'adapter les conditions de prélèvement pour éviter ce phénomène de perçage et obtenir des résultats quantitatifs. Les composés piégés sur le lit sont analysés par Chromatographie Gazeuse/ Spectrométrie de Masse (GC/MS) après thermo désorption dans un Automated Thermal Desorber (ATD).

Compte tenu de la nature des adsorbants (Tenax®, Carbosieve® S-III, dont les propriétés sont données en annexe II.3), les échantillonnages SPA ne peuvent pas être réalisés directement sur les gaz chauds. Un refroidissement des gaz est donc nécessaire (température limite proche de 150-200 °C).

Généralement, les avantages de la SPA par rapport au Tar Protocol sont une sensibilité supérieure et une meilleure répétabilité pour des temps d'échantillonnage très réduits [BRAGE 1997], [DUFOU 2007]. Cependant, les problèmes dans la restitution des composés adsorbés, en utilisant cette technique, minimiseraient les quantités réelles de goudrons présents dans les gaz. De plus, cette méthode ne permet pas de quantifier les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) de la classe 1 (contrairement au Tar Protocol) ; les différentes classes des goudrons sont données dans l'annexe II.4. Il semblerait que la SPA ne permet pas de détecter les goudrons présents en faible

quantité et nécessite de prélever des faibles quantités de gaz pour être loin du phénomène de « perçage ».

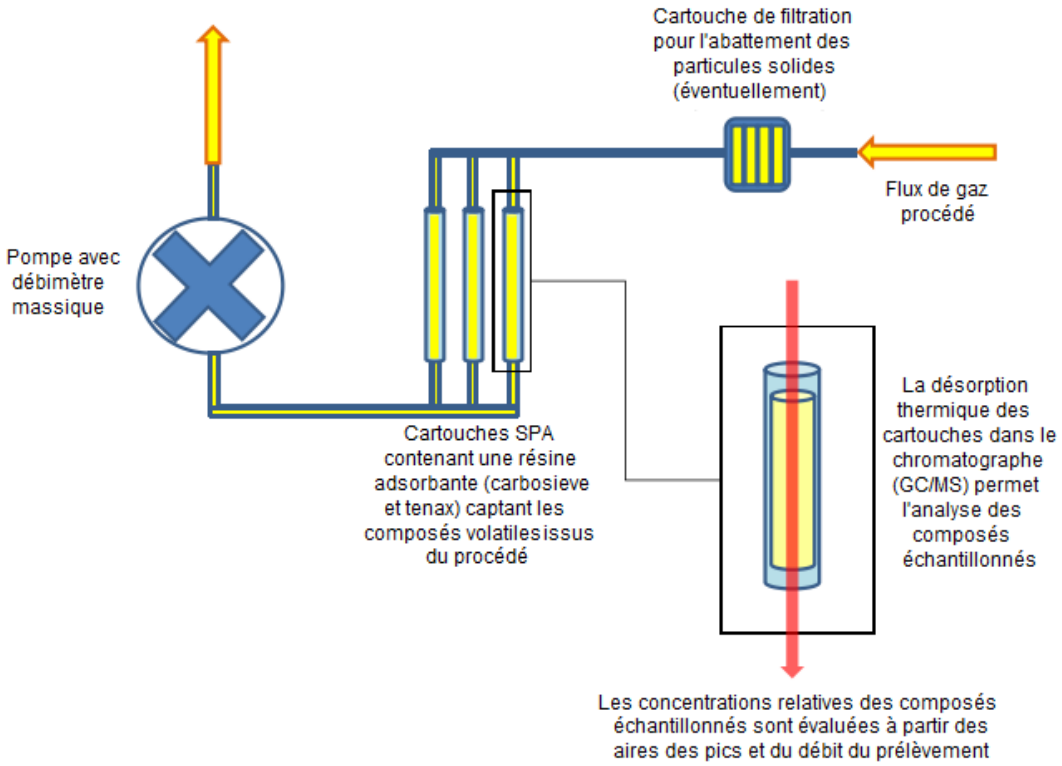


Figure II.6. Principe de fonctionnement de la SPA [Ecometrix]

II.3.2.2.2. Solid Phase MicroExtraction : SPME

La SPME est également une technique de pré-concentration de l'échantillon. Cette méthode, initialement développée pour des analyses d'effluents aqueux, s'est révélée simple d'utilisation, relativement rapide par rapport au Tar Protocol, et, à la différence de la SPA, ne nécessite pas de matériel de prélèvement annexe. Son principe de fonctionnement (figure II.7) est basé sur l'absorption ou l'adsorption des molécules sur une phase polymérique dite phase solide. L'adsorption s'effectue directement sur cette dernière dans une ampoule de prélèvement en verre de la matrice gazeuse à échantillonner après refroidissement. Cette méthode regroupe donc les étapes de prélèvement et de traitement de l'échantillon et permet un transfert direct des composés vers la chromatographie via une désorption thermique au niveau de l'injecteur du GC [COMTE 2008]. Ce dernier point constitue un avantage, car il minimise les pertes et erreurs liées habituellement aux transferts lors de l'utilisation d'un appareil de thermodésorption en amont du système analytique.

A ce jour, les rares travaux réalisés à l'aide de la SPME [COMTE 2008] dans le cadre de l'analyse des goudrons, n'ont porté que sur des études qualitatives et semi-quantitatives. Cependant, ils mettent en évidence le fort potential de la technique. Sur l'ensemble des méthodes utilisées pour l'échantillonnage des gaz de synthèse, la SPME apparaît comme la plus simple et la plus facile d'utilisation [BRAGE 1997].

Cette méthode permet de quantifier les composés à des niveaux très bas de concentration, mais elle requiert des temps de prélèvement plus longs par rapport à la SPA. La SPME a une certaine sélectivité vis-à-vis des composés et sa limite de détection est de l'ordre du $\mu g.m^{-3}$.

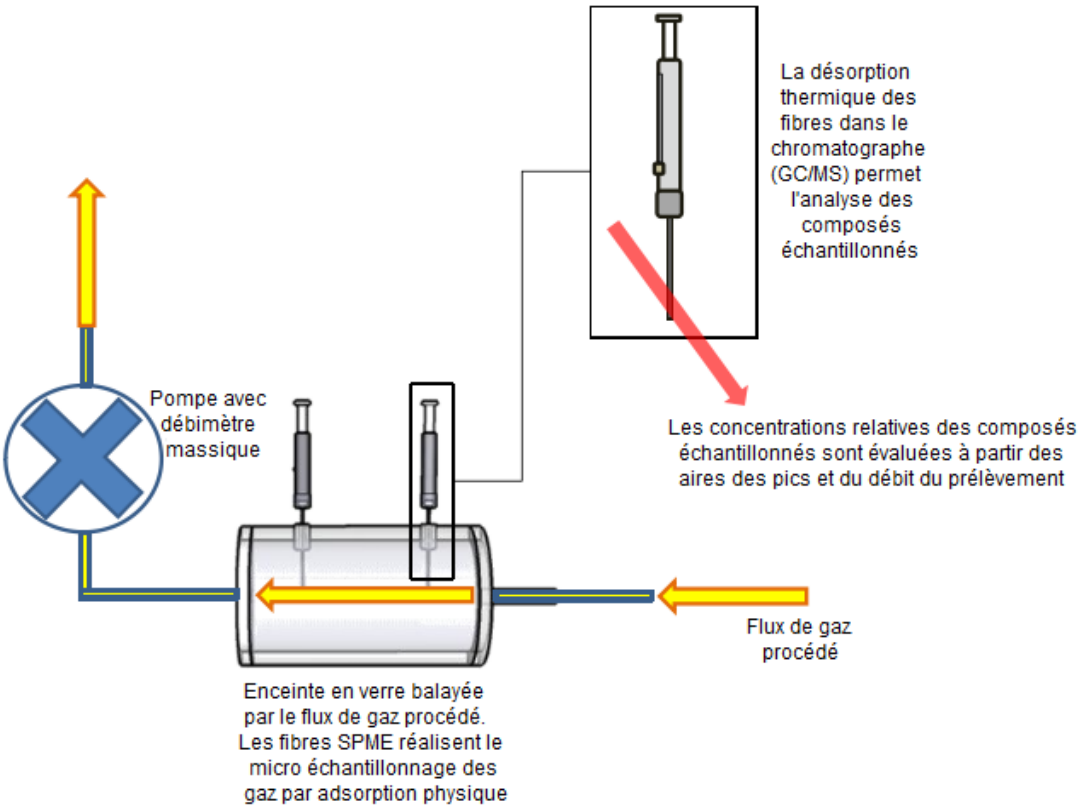


Figure II.7. Principe de fonctionnement de la SPME [Ecometrix]

De même qu'avec la SPA, il est impossible de quantifier à l'aide de cette technique les goudrons indétectables en chromatographie gazeuse. La mise en place d'un Tar Protocol est donc a priori nécessaire.

II.3.2.2.3. Tar Protocol

Parmi les méthodes utilisées actuellement pour mesurer les composés organiques, et notamment certains composés organiques lourds appelés « goudrons » émis par des procédés thermochimiques industriels lors de la gazéification de biomasse, le « Tar Protocol » fait aujourd'hui référence au niveau européen [PAASE 2002]. Cette mesure cumulative permet d'obtenir la quantité de goudrons et la répartition de ces derniers par famille. Ils sont classés suivant leur capacité à se condenser (Annexe II.4). Toutefois cette méthode implique des temps de prélèvement pouvant aller de la dizaine de minutes jusqu'à l'heure en fonction de la concentration des goudrons dans la veine de gaz. Son installation nécessite une infrastructure qui n'est en rien industrielle et la préparation des échantillons et les méthodes d'analyses associées prennent plusieurs heures avant de livrer un résultat. Le Tar Protocol permet de récupérer une grande partie des goudrons dans les gaz, quelles que soient leurs propriétés de condensation, d'absorption dans un solvant ou d'adsorption sur un support solide. La figure II.8 ci-dessous représente le système de référence du Tar Protocol. Il est constitué de 4 modules : le pré-conditionnement des gaz (module 1), un filtre à particules (module 2), l'échantillonnage (module 3), à travers une série de barboteurs, ainsi que des dispositifs (module 4) pour l'enregistrement des conditions opératoires lors des mesures (pompe, rotamètre…).

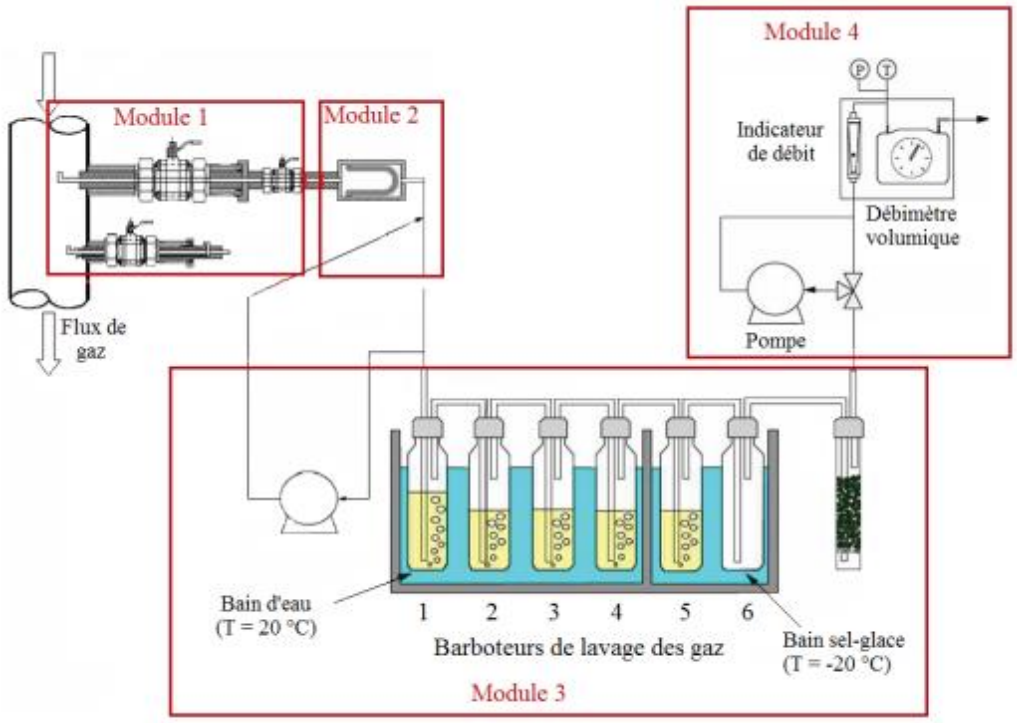


Figure II.8. Dispositif d'échantillonnage des goudrons de pyrolyse par Tar Protocol [PAASE 2002]

Afin de s'adapter au four de désaralditage déjà mis en place, un Tar Protocol en version simplifiée a été implanté (figure II.9) en liaison avec le four d'essai. Le système d'échantillonnage est constitué de plusieurs dispositifs de piégeage : un filtre à particules chauffé, un condenseur et une série de barboteurs contenant des solvants. Pour éviter la condensation partielle des goudrons dans les lignes de prélèvement, un dispositif de chauffage a été prévu à cet effet. Dans notre cas d'étude, le dispositif est composé de :

1) Une ligne de prélèvement en inox chauffée à 350 °C par un cordon chauffant régulé, et isolée thermiquement par de la laine de roche. La ligne est chauffée afin de prévenir la condensation des goudrons liée à d'éventuels points froids sur la ligne. Celle-ci est installée à la suite d'une vanne deux voies qui permet un système d'ouverture/fermeture lors de l'échantillonnage. La ligne est ensuite raccordée à une fiole de garde par un tube en PTFE qui peut supporter des températures allant jusqu'à 250 °C.

2) Une série de flacons laveurs (FL) de 500 ml, avec ou sans fritté. La connexion entre les différents flacons laveurs est effectuée par des tubes Tygon® de type F-4040-A (résistant aux hydrocarbures et à des températures de 70 °C). Les FL 1, 2 et 4 et la fiole de garde sont placés dans un bain à 40 °C tandis que les FL 3, 5 et 6 sont mis dans un bain froid (-15 °C), comme l'illustre la figure II.9. Les FL 2, 5 et 6 possèdent un fritté.

3) Une pompe de circulation à la suite des FL, dont le débit est contrôlé par le biais d'un débitmètre Mc Millan de type S101, et un robinet qui permet de réguler le débit du flux gazeux sortant.

Suite à l'échantillonnage, les goudrons récupérés sont envoyés pour analyse à des laboratoires spécialisés : le service commun de spectrométrie de masse et de chromatographie de l'université de Lorraine et Floralis/Ecometrix qui prennent en charge l'analyse par chromatographie gazeuse/spectromètre de masse (GC/MS). L'ensemble de la procédure d'échantillonnage est donné en annexe II.5. Cependant, l'incertitude de mesure trouvée reste élevée vis-à-vis de la condensation des

goudrons dans les lignes de prélèvement au niveau des points froids, ou encore lors de l'analyse des goudrons au cours des diverses étapes (extraction, évaporation…).

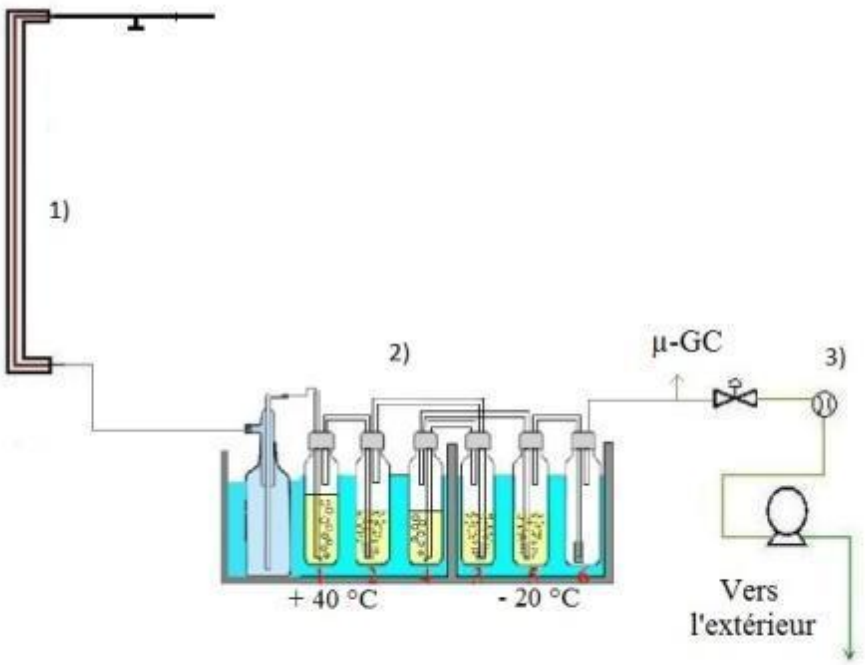


Figure II.9. Schéma du dispositif mis en place pour les essais sur le désaralditage

Les inconvénients majeurs de cette méthode sont une sensibilité limitée pour des concentrations inférieures à 1 mg/Nm^3 et des temps de prélèvement et de traitement des échantillons longs ; les concentrations sont ainsi moyennées sur la durée d'échantillonnage.

II.3.2.3. Le résidu carboné

Le résidu carboné est constitué majoritairement de carbone. Il est le seul produit solide résultant de la pyrolyse de la résine (cf. paragraphe I.4.2.6). La seule caractéristique identifiable est sa composition élémentaire en C, H, O et N. Pour effectuer un bilan sur le système, des analyses élémentaires du résidu carboné sont effectuées.

II.4. EQUIPEMENTS EXPERIMENTAUX DE TRAITEMENT THERMIQUE ET ACQUISITION DES DONNEES

II.4.1. Thermo-balance

La détermination des paramètres cinétiques et thermochimiques de dégradation de la résine, et la vérification expérimentale de la validité et de la robustesse des conditions de traitement identifiées comme pertinentes, sont effectuées au moyen d'une thermo-balance (figure II.10).

L'analyseur thermogravimétrique (ATG) de marque NETZSCH situé au labo UO_2 (Installation Classée pour la Protection de l'Environnement (ICPE) nucléaire), modèle STA 409C, permet de réaliser des analyses thermogravimétriques directes ou différentielles. Les essais peuvent être réalisés entre la température ambiante et 1600 °C en atmosphère neutre, réductrice ou oxydante.

Le schéma de principe ci-dessous résume les entrées/sorties gaz de la thermo-balance. Cette dernière est constituée des modules suivants :

- balance électronique ;
- four tubulaire en alumine avec 4 aiguilles de chauffage en super-Kantal (Tmax=1600 °C) ;
- porte échantillon / thermocouple + creuset en alumine ;
- système de refroidissement par circulation d'eau :
- panoplie de gaz : CO_2, air reconstitué, Ar, N_2, H_2, Ar/5 %H_2.

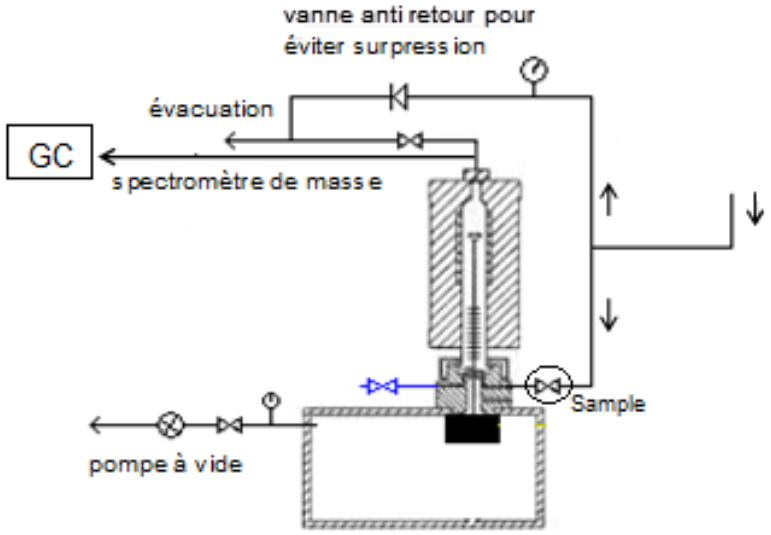


Figure II.10. Schéma de la thermo-balance NETZSCH

L'entrée gaz oxydant ou réducteur de l'ATG, en bas de la colonne côté droit, est en inox. La sortie de l'ensemble des gaz se fait en tête de colonne du four.

Les analyses se déroulent selon un mode opératoire spécifique. Après la fermeture de l'équipement, l'utilisation de la pompe à vide permet de mettre l'enceinte sous vide primaire (< 3.10^{-1} mbar). Par la suite un test d'étanchéité est effectué puis l'équipement est rempli par de l'argon pour s'assurer de la neutralité atmosphérique avant d'utiliser des gaz d'analyse pouvant être oxydants ou réducteurs. Le remplissage par le gaz de réaction et/ou de balayage de la thermo-balance se fait à l'aide de la vanne « sample ». Le gaz de réaction remplit toute la partie haute. Pour éviter toute surpression dans la thermo-balance, une soupape de sécurité est installée en cas de défaut d'ouverture de la vanne de sortie.

Concernant l'inertage (gaz protecteur), la balance est en permanence balayée par de l'argon qui assure une atmosphère inerte. Le débit d'argon est régulé à l'aide d'un débitmètre massique fonctionnant entre 0,1 et 3 L/h.

Les expériences en thermo-balance nous permettent de bien maîtriser les conditions locales et celles-ci sont mesurées avec les analyseurs de gaz. Un µGC est couplé en sortie de la thermo-balance ainsi que les dispositifs de prélèvement SPA et SPME pour la caractérisation des goudrons.

II.4.2. Four d'essai

Pour effectuer des cycles thermiques sur des échantillons de volumes significativement supérieurs à ceux mis en œuvre en thermo-balance, nous utilisons un four tubulaire horizontal de marque Nabertherm. La figure II.11 représente une vue en coupe du four de traitement. L'annexe II.6 donne les différentes dimensions et caractéristiques de cet appareil. Il est composé de deux zones de traitement (la première pour les deux étapes de pyrolyse et d'oxydation et l'autre pour la postcombustion) chauffées individuellement, permettant ainsi de définir deux températures. La limite supérieure de température pour le four est de 1200 °C. Le four a été équipé d'un tube en inox réfractaire 304 L. Le tube est constitué de deux parties, correspondant aux deux zones de traitement, reliées entre elles par un tube de section interne de 16 mm. Afin d'éviter un point froid pouvant occasionner la condensation des sous-produits du traitement, les deux zones sont placées dans une même enceinte. L'atmosphère de pyrolyse sera maintenue de manière dynamique en assurant un débit d'argon supérieur à la vitesse de rétrodiffusion de l'oxygène (prise égal à 0,5 m/s) présent dans la zone de postcombustion. L'injection d'air de postcombustion est, elle-même, préchauffée par un serpentin passant dans l'enceinte du four avant injection.

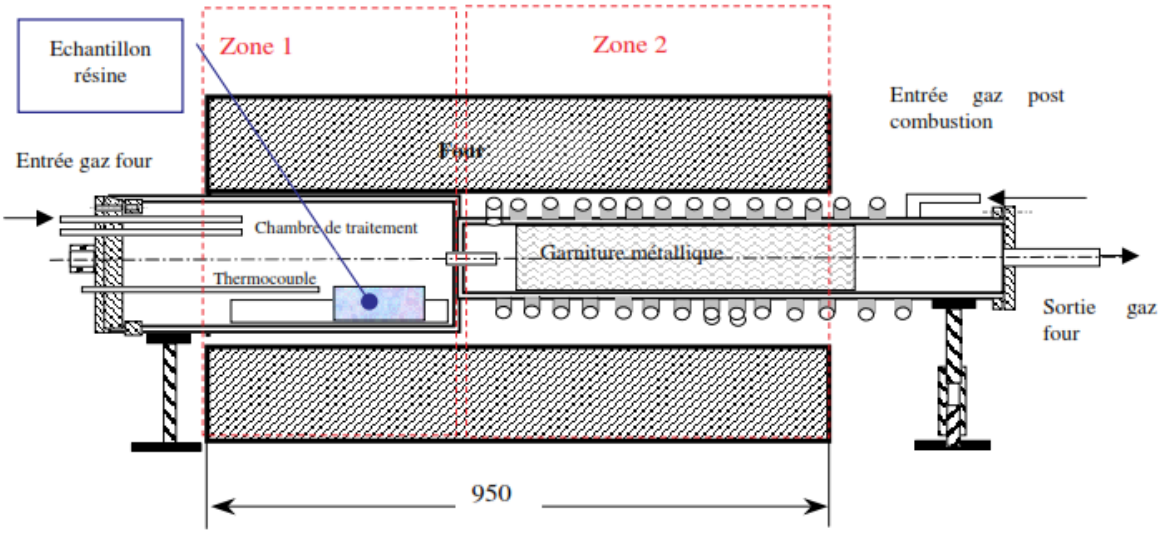


Figure II.11. Schéma du tube du four de traitement (vue en coupe)

Ce four est utilisé seulement pour des essais inactifs (résine seule). L'étape de postcombustion est nécessaire afin d'oxyder les gaz issus de la pyrolyse avant rejet dans l'environnement. Pour réaliser cette étape, cette chambre doit réunir les conditions suivantes :

- une température supérieure ou égale à 800 °C ;
- une teneur en oxygène supérieure ou égale à 6 % ;
- un temps de séjour des gaz d'au moins 2 secondes.

Dans notre cas, la partie postcombustion du four possède une régulation propre qui permet de fixer la température de la chambre à 800 °C, indépendamment de la régulation de température de la partie pyrolyse. La teneur en oxygène dans la chambre est régulée de manière automatique avec une valeur seuil fixée à 10 % en oxygène. Enfin, les dimensions de la chambre de postcombustion et les débits de gaz utilisés sont tels que le temps de séjour des gaz issus de la pyrolyse est supérieur à 2 secondes.

Des thermocouples de type K sont positionnés dans les différentes parties du four afin de suivre l'évolution en température des différents points (près de l'échantillon, sur la paroi externe du tube) au cours du cycle thermique.

Le four a été équipé également d'accessoires annexes permettant de suivre et d'enregistrer l'évolution au cours du temps des données du four tels que les débits d'air et d'argon et les températures (tube de pyrolyse, tube de postcombustion et température de l'échantillon).

Les deux zones de four peuvent être contrôlées séparément, mais la chauffe de la zone postcombustion à 800 °C influence inévitablement (par conduction) la partie moins chaude du four, la chambre de pyrolyse. Afin de respecter les températures de fonctionnement, un programme de chauffe a été proposé [TAILP 2011] :

Tableau II.4. Programme thermique défini en prenant en compte l'influence de la température de la postcombustion

	Chambre pyrolyse	Postcombustion
Temps montée (min)	198	120
Température (°C)	660	800
Palier	3 h	5 h

Un relevé de la température dans la zone de pyrolyse du four montre un gradient axial de 200 °C, entre la partie la plus chaude et la partie la plus froide, et un gradient axial de 58 °C de part et d'autre de la nacelle dans laquelle est déposé l'échantillon, comme indiqué sur la figure II.12.

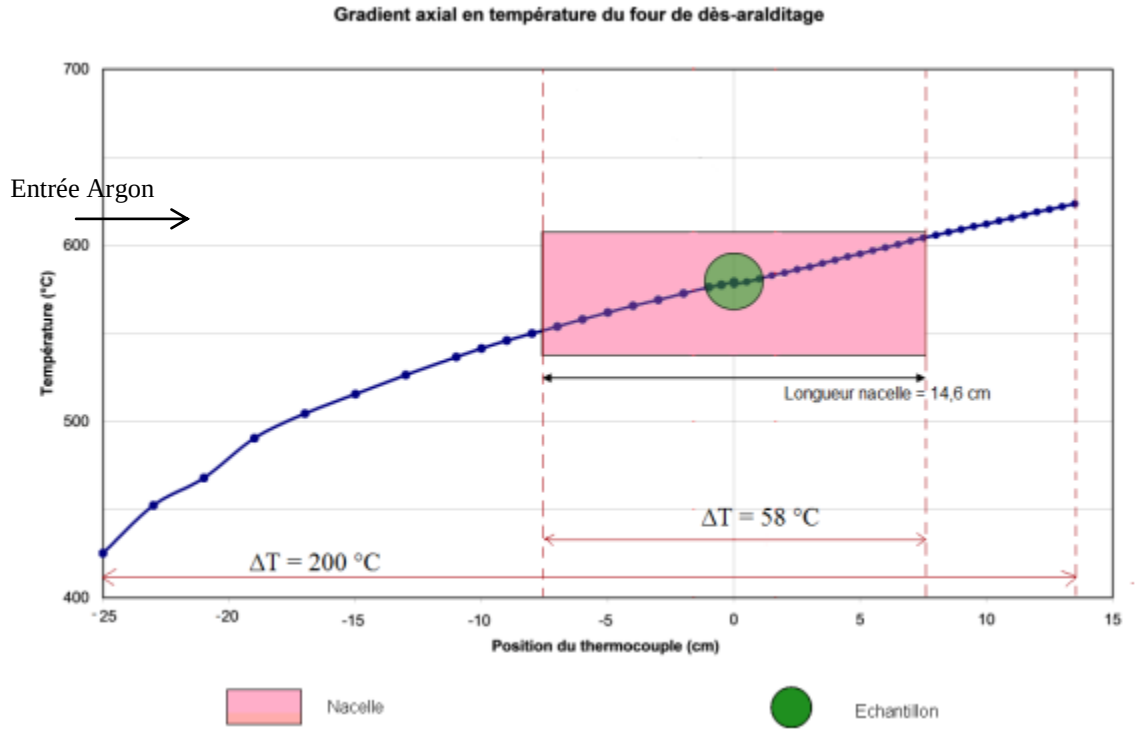


Figure II.12. Gradient axial en température de la partie pyrolyse du four de désaralditage

Il n'est malheureusement pas envisageable, dans la configuration du four mise en œuvre, de réaliser un prélèvement juste en sortie de la zone dite de pyrolyse du four. Il est alors nécessaire de déterminer une position de prélèvement représentative pour l'analyse des gaz générés afin de réaliser un bilan matière et de vérifier la cohérence des analyses par rapport aux phénomènes à suivre. A cette fin, des essais avec du graphite seul ont été effectués. Le principe est d'oxyder ce graphite et de réaliser un bilan entre les quantités de CO, CO_2 dégagées et la perte de masse de l'échantillon de carbone. L'objectif est de générer des produits de réaction simples à analyser (absence notable de goudrons et espèces gazeuses réduites) pour vérifier que le bilan analytique concorde avec le bilan massique.

Différentes positions de prélèvement ont été testées. A la suite du traitement et de l'intégration des différents chromatogrammes, nous avons sélectionné une position de prélèvement située à 400 mm de l'entrée du four (cf. figure II.13). Cette position conduit à un écart relatif par rapport à la masse de carbone perdue de -6,4 %. L'ensemble des résultats est donné dans l'annexe II.7. Les résultats ont montré une grande sensibilité à la position de prélèvement.

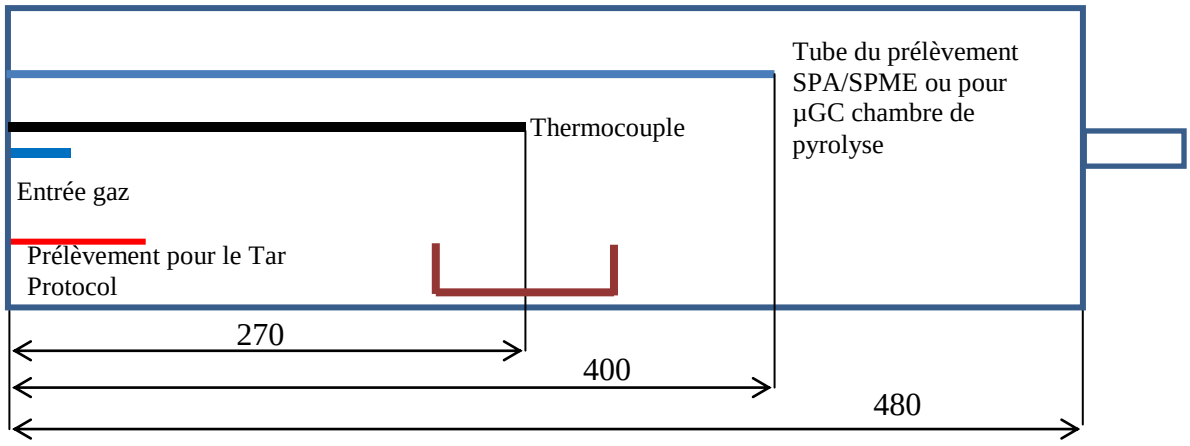


Figure II.13. Positions des tubes de prélèvements dans la chambre de pyrolyse

L'essai avec le graphite a permis de vérifier le bon fonctionnement du four et des équipements annexes (débitmètres, enregistreur…). Cela permet d'avoir l'ordre de grandeur des incertitudes pouvant être attendues vis-à-vis des bilans de matière appliqués au procédé.

La bride d'entrée du four est munie d'un autre tube de prélèvement mais celui-ci a une position fixe (cette position est utilisée pour les prélèvements du Tar Protocol), ce qui peut engendrer des grandes incertitudes sur les résultats à cause de la sensibilité de la position de prélèvement. Ces difficultés d'analyse dans le four, liées aux dispositifs de prélèvement, justifient de travailler en thermo-balance pour déterminer les cinétiques et le comportement de dégradation de la résine.

La figure II.14 représente la totalité du dispositif de désaralditage utilisé lors des essais four.

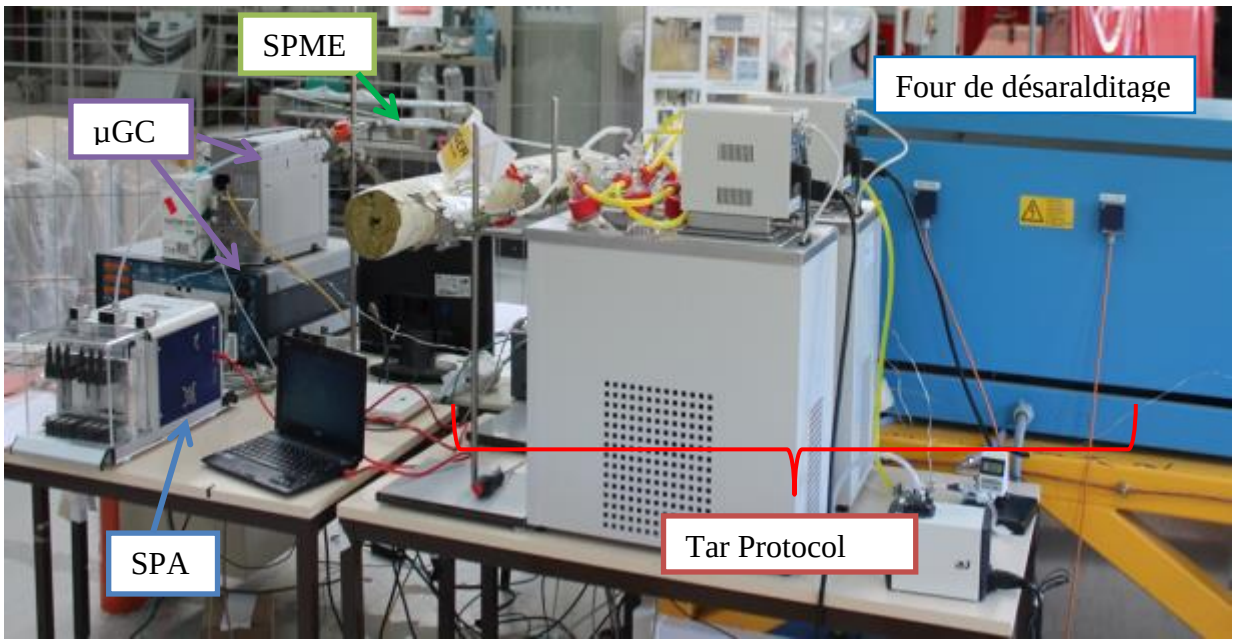


Figure II.14. Montage associé au four de désaralditage

Après avoir représenté les différents moyens expérimentaux, nous présentons dans la suite les principaux outils numériques utilisés au cours de cette thèse.

II.5. OUTILS NUMERIQUES

II.5.1. COMSOL Multiphysics®

Une partie des travaux de thèse s'appuie sur la modélisation des flux de matière et de chaleur à différentes échelles. A terme, cette modélisation servira à établir une relation entre paramètres globaux et conditions locales et elle devrait permettre d'évaluer l'impact d'une modification des paramètres opératoires sur le produit. En effet, l'objectif est de connaître et maîtriser les conditions locales, ce qui est nécessaire pour deux des objectifs de cette étude : la conservation de l'intégrité du combustible et la maîtrise de la sureté. Elle servira aussi après la validation de ces conditions au dimensionnement d'un four à l'échelle finale par extrapolation du procédé.

Au cours de cette thèse une partie de ce modèle a été établi en utilisant le logiciel COMSOL Multiphysics®. Ce dernier est avant tout un outil de résolution d'équations aux dérivées partielles (EDP) par éléments finis. Sa particularité est de disposer d'une base de données d'équations permettant de modéliser différents phénomènes physiques. Il dispose de son propre environnement graphique permettant à la fois le dessin des géométries, le maillage et l'affichage de résultats en post-traitement. Sa spécificité est également de permettre de coupler différentes EDP, de manière à décrire des phénomènes multiphysiques. Des fonctions avancées permettent d'entrer manuellement des EDP spécifiques.

Cet outil est utilisé pour la modélisation du four, des flux de matière et de la thermique à différentes échelles. Dans le cas présent, les modules CFD et réaction chimique ont été utilisés. Le module CFD permet la résolution des équations de continuité, de quantité de mouvement et de l'énergie. Le module réaction chimique intègre les équations de conservation des espèces avec réaction chimique en volume ou en surface. Les calculs peuvent être réalisés en régime permanent ou transitoire.

II.5.2. MATLAB®

Afin d'intégrer les équations de conservation des espèces chimiques dans le logiciel COMSOL Multiphysics®, une définition des différentes cinétiques de dégagement gazeux est nécessaire. Pour cela, le logiciel Matlab 2013.b a été utilisé. Il s'agit d'un environnement destiné principalement au calcul scientifique, à la modélisation et à la simulation. Le langage flexible et interactif de Matlab permet de mettre en œuvre simplement un algorithme, une analyse, un graphique ou une simulation. Les méthodes de calcul numériques et les graphiques permettent de tester et d'explorer facilement plusieurs idées. Dans le cadre de cette thèse, des algorithmes ont été programmés pour déterminer la cinétique globale de dégradation de la résine époxy et les cinétiques de quelques gaz dégagés. La méthode d'estimation des moindres carrés a été utilisée pour minimiser l'écart entre les données expérimentales et les valeurs calculées.

II.6. CONCLUSION

Nous avons présenté dans ce chapitre la méthodologie suivie pour définir et optimiser le procédé de désaralditage, en considérant un système modèle « résine époxy-UO_2 ». La figure II.15 résume cette méthodologie et récapitule les différents outils expérimentaux et numériques utilisés pour mener à bien cette étude.

Des analyses thermogravimétriques sont effectuées pour définir la cinétique globale de dégradation de la résine époxy. Le suivi du traitement et le couplage de cet appareil avec les techniques d'analyses (le µGC, la SPA et la SPME) permettent la caractérisation des gaz permanents et des goudrons. En effet, l'identification des gaz libérés au voisinage du combustible est un préalable pour maitriser les conditions locales de traitement des combustibles sans emploi et assurer la sûreté du procédé de désaralditage. Les cinétiques de dégagements gazeux sont alors déterminées en utilisant le logiciel Matlab. La thermobalance est également utilisée pour évaluer l'effet catalytique potentiel de la présence du combustible. Pour effectuer des expériences sur des quantités plus significatives, un four à l'échelle pilote est utilisé. Il a été couplé avec un µGC et les différentes techniques analytiques SPA, SPME et Tar Protocol pour minimiser l'incertitude sur la quantification des goudrons. Les résultats expérimentaux et d'estimation de paramètres cinétiques nous servent de données d'entrée pour le modèle de représentation du four développé sous COMSOL Multiphysics®. Le modèle rend compte du couplage entre les transferts de matière, de chaleur et de quantité de mouvement ainsi que les réactions chimiques. Sur la base de cette modélisation, les concentrations des gaz au voisinage du combustible peuvent être estimées. Au cours de cette thèse, les aspects modélisation n'ont pu être menés à terme. Nous montrerons seulement la méthodologie de l'intégration du modèle chimique et quelques résultats préliminaires. A terme, ce modèle devrait permettre la détermination des conditions locales et surtout de la pression partielle d'oxygène au voisinage du combustible.

Notons aussi que la définition d'une étape d'oxydation complémentaire, pour éliminer la quantité résiduelle d'hydrogène après l'étape de pyrolyse, constitue un autre objectif de cette étude. La thermobalance a été utilisée à cet effet et les résultats sont présentés dans le chapitre 4.

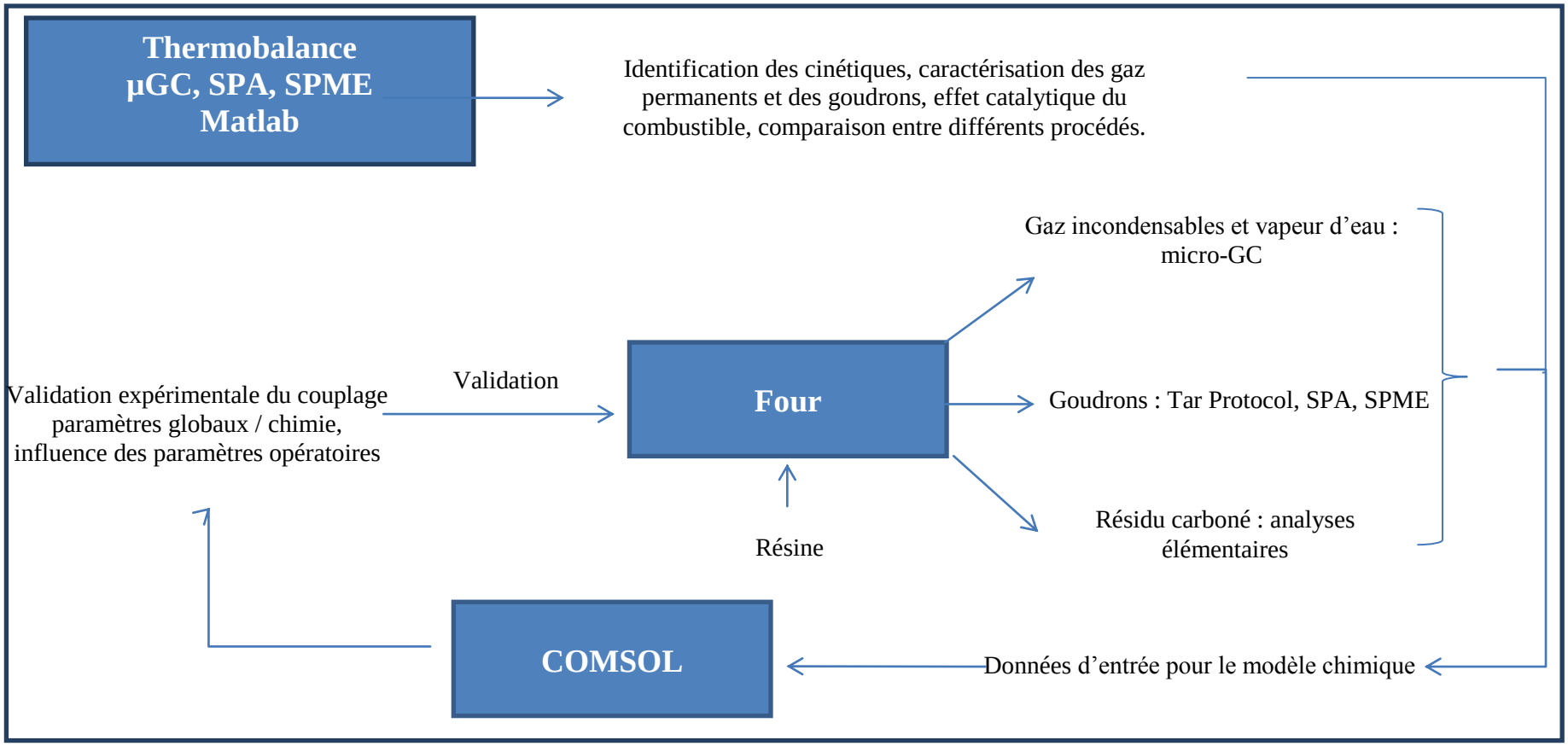


Figure II.15. Méthodologie de l'étude

Chapitre III. Etude de la pyrolyse

III.1. INTRODUCTION

La présence de produits organiques associées à des matières fortement irradiantes peut provoquer un phénomène de radiolyse avec formation d'espèces gazeuses, en particulier de l'hydrogène, et engendrer, à long terme, des surpressions avec risques d'explosion. Il y a donc nécessité de séparer la résine polymère des combustibles nucléaires. Un procédé de traitement thermique a été choisi, au vu des contraintes multiples à considérer. Pour ce traitement, nous nous sommes fixés un double objectif : supprimer la résine pour annuler le risque de radiolyse au cours de l'entreposage et conserver au mieux l'intégrité du matériau nucléaire afin de réduire le risque de dissémination associé à la mise en œuvre de poudres et aussi minimiser la quantité de gaz de fission possiblement relâchée.

La première étape de ce procédé consiste en une pyrolyse qui dégrade thermiquement sans risque d'explosion la résine en un résidu carboné. Bien que le traitement soit réalisé sous gaz inerte, cette étape de pyrolyse peut contribuer à l'oxydation du combustible. En effet, la dégradation thermique de la résine époxy génère un mélange gazeux et peut rendre l'atmosphère localement oxydante. Pour maîtriser les performances de ce procédé à différentes échelles (conditions de mise en œuvre, conditions locales au voisinage du combustible, sûreté du procédé), le recours à une modélisation du système est nécessaire pour déterminer les conditions locales.

Comme cela a été déjà mentionné dans le paragraphe IV.2.1 du chapitre 1, les cinétiques de dégradation dépendent fortement de la nature de la résine (la résine EpoFix de marque Struers prise comme référence peut être considérée comme spécifique) et du mode de traitement (température, vitesse de chauffe, atmosphère,…). Nous avons procédé tout d'abord à l'étude de la cinétique globale de dégradation de la résine époxy, afin de mieux comprendre le mécanisme de cette dégradation. Cette étude fait l'objet de la première partie de ce chapitre. Pour ce faire, des analyses thermogravimétriques ont été effectuées, puis les différents paramètres cinétiques ont été déterminés en utilisant plusieurs méthodes d'estimation cinétique. Enfin, une comparaison des résultats acquis a été effectuée.

Pour apporter des informations complémentaires sur le comportement et la cinétique de dégradation de la résine époxy, une modélisation des différentes sorties du système est nécessaire (gaz permanents, goudrons, résidu de pyrolyse). Nous avons alors procédé à l'identification/caractérisation de ces différentes sorties. La deuxième partie de ce chapitre décrira les caractérisations de chaque sortie du système ainsi que sa méthode de modélisation. Ce modèle sera ensuite utilisé dans la simulation COMSOL Multiphysics® (Chapitre 5).

Notre système de référence est constitué de résine époxy, mais également de combustible. Pour tenir compte de ce dernier, l'influence de la présence d'UO_2 (simulant le combustible) sur la cinétique de dégradation de la résine époxy a également été étudiée dans ce chapitre.

III.2. CINETIQUE GLOBALE DE DEGRADATION DE LA RESINE EPOXY

III.2.1. Conditions expérimentales

Afin de modéliser le comportement des combustibles nucléaires enrobés par une résine époxy pendant le processus de pyrolyse de la résine, il faut d'abord décrire la cinétique et les principales réactions chimiques de dégradation thermique. L'intérêt de l'étude dans des conditions non isothermes avec des vitesses de chauffe modérées a été évoqué dans le paragraphe I.4.2. Des expériences ont donc été effectuées en utilisant cinq vitesses de chauffe différentes : 1, 3, 5, 10 et 15 °C/min.

Pour déterminer la cinétique globale de dégradation de la résine époxy, nous avons utilisé l'Analyse ThermoGravimétrique (ATG), sa Dérivée (DTG) et l'Analyse Thermique Différentielle (ATD). Les expériences ont été effectuées en utilisant une thermobalance NETZSCH STA 409 (analyseur simultané ATG/ATD). Les échantillons sont constitués de poudre de résine générée par broyage des échantillons préparés (paragraphe II.3.1). Pour chaque essai, environ 50 mg de cette poudre ont été placés dans un creuset en alumine (Al_2O_3). Pour les analyses ATD, la présence d'un matériau de référence permet de mesurer les différences de température entre l'échantillon et la référence et donc de détecter des transformations endo ou exothermiques au sein de la résine. Dans notre cas, nous avons utilisé un autre creuset en alumine vide. Ces deux creusets ont été placés symétriquement dans le four sur des thermocoules. Nous avons réalisé différents essais avec différentes vitesses de chauffe (1, 3, 5, 10 et 15 ° C/min) jusqu'à une température de 700 °C (la température de l'échantillon est alors de l'ordre de 660 °C), suivi d'un palier de 2 heures. La figure suivante donne les différents programmes thermiques au niveau de l'échantillon. Ces tests ont été effectués sous argon (ALPHAGAZTM2 Argon par Air Liquide) avec un débit de 100 ml/min.

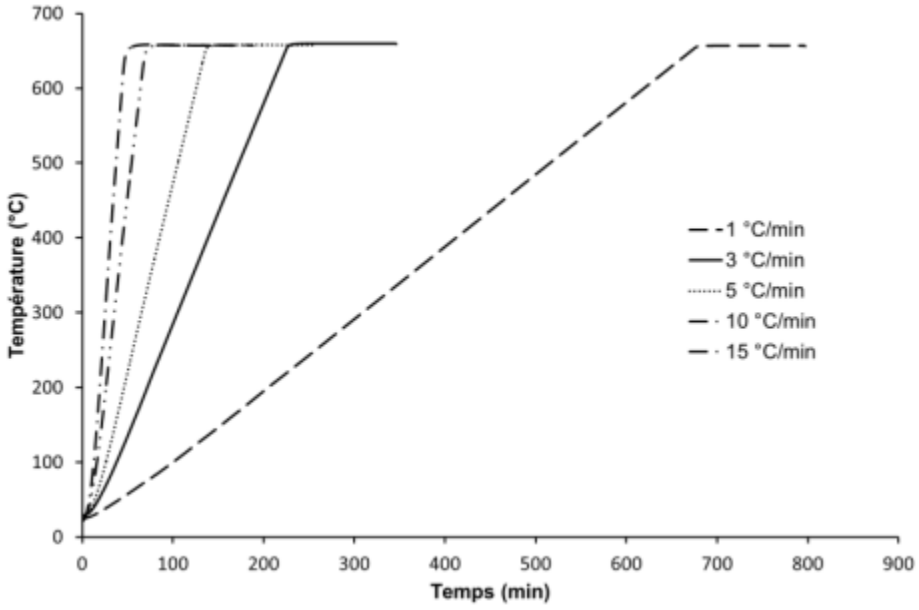


Figure III.1. Programmes thermiques

Avant chaque essai, l'analyseur est purgé (pression inférieure à 0,3 mbar) et rempli avec de l'argon pour éviter toute oxydation indésirable au cours de l'augmentation de température. Les différentes étapes de réalisation de l'essai sont données sur la figure III.2.

Mesure de la masse de l'échantillon et introduction dans la thermobalance

- La masse de la résine est proche de 50 mg

Création du vide dans la thermobalance et lancement des gaz de traitement

- le débit de gaz est proche de 100 ml/min

Définition du programme thermique sur le logiciel Netzsch et lancement de l'essai

- Il faut prendre en compte le décalage de 40 °C entre la température de consigne et celle au niveau de l'échantillon

Vérification du bon déroulement de l'essai

- Suivre les variations de température et de masse sur le logiciel Netzsch

Figure III.2. Différentes étapes du déroulement de l'essai

III.2.2. Analyses thermogravimétriques

La méthode thermogravimétrique (ATG) a été utilisée pour mesurer la variation de masse de l'échantillon soumis à la programmation de température. La figure suivante donne la mesure du signal ATG (la variation de masse en %) et DTG (la dérivée de la variation de masse en %/min) en fonction de la température pour les différentes vitesses de chauffe.

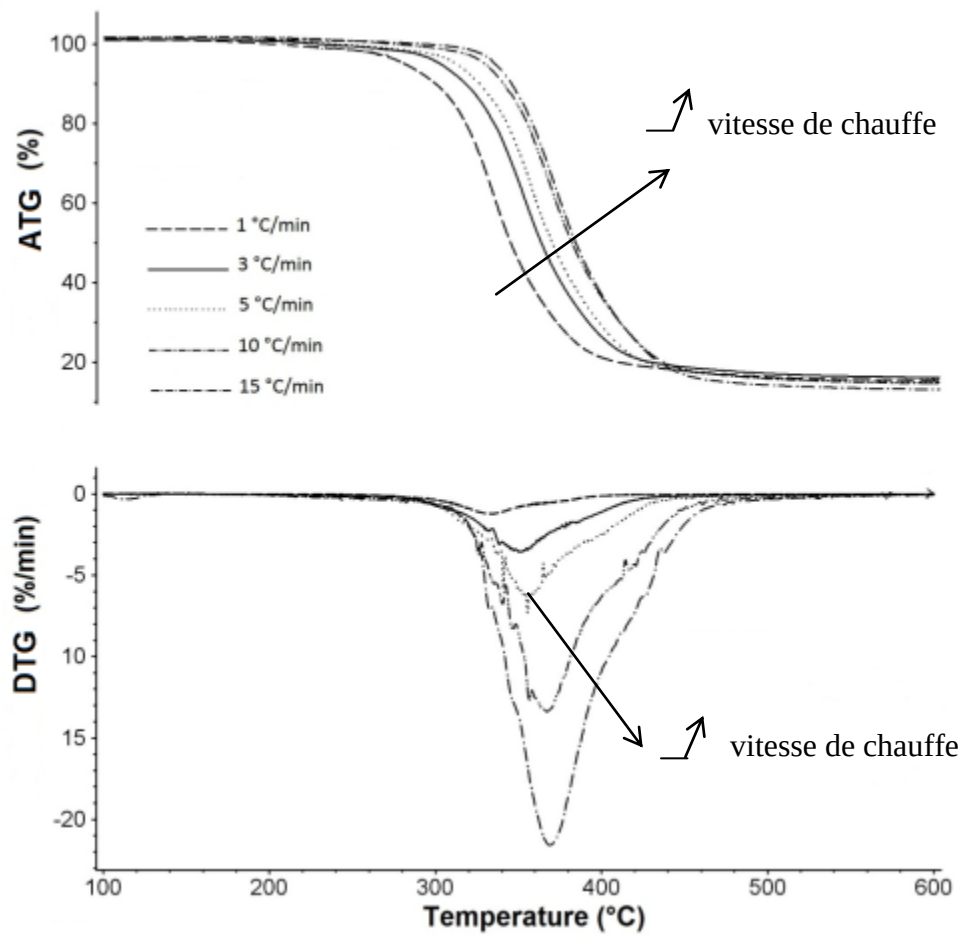


Figure III.3: Variation de la masse (ATG) et de sa dérivée (DTG) pour différentes vitesses de chauffe

La température de décomposition initiale (T_0) se situe entre 202,3 et 293,7 °C pour les différentes vitesses de chauffe. En fin de palier, le pourcentage de masse résiduelle est compris entre 12,1 et 14,8 %.

La figure III.3 montre qu'une augmentation de vitesse de chauffe provoque une légère diminution de la masse résiduelle, soit 14,8 % pour 1 °C/min et 12,1 % pour 15 °C/min. La masse résiduelle reste presque constante pour les vitesses de chauffe de 3, 5 et 10 ° C /min, soit entre 13,6 % et 13,9 %. Nous constatons aussi que la zone de réaction se déplace vers des températures plus élevées en fonction de l'augmentation de la vitesse de chauffe. Ce décalage en température des courbes ATG peut être attribué à la résistance au transfert thermique.

Avec l'augmentation de la vitesse de chauffe, le pic DTG (minimum) devient légèrement plus large et sa hauteur augmente. Notons l'existence d'un pic principal DTG pour chaque vitesse de chauffe utilisée. Ce point permet d'envisager la représentation de la dégradation thermique de la résine époxy sous atmosphère argon sur la base d'une seule réaction chimique apparente. Ces pics se situent entre 333,8 °C et 368,8 °C. Ces résultats sont cohérents avec ceux trouvés par d'autres auteurs (cf. paragraphe I.4.2.1) [CHENK 1996] [WANGJ 2012].

En couplant l'analyse thermique différentielle (ATD) avec les mesures TG et DTG, il est possible d'avoir un aperçu de la différence de température entre l'échantillon et le matériel de référence (creuset vide en alumine dans notre cas). Toute transformation au sein de la résine est alors détectable et l'effet thermique correspondant est mesuré simultanément. Les courbes ATD pour les différentes vitesses de chauffe sont représentées sur la figure III.4. Les résultats montrent l'apparition de pics (maxima) pour les différentes vitesses de chauffe pour des températures comprises entre 326,2 °C et 362,5 °C. Avec l'augmentation de la vitesse de chauffe, ce pic se déplace vers des températures plus élevées. Contrairement à la figure III.3, la figure III.4 montre l'existence d'un second pic plus large que le premier pour chacune des vitesses de chauffe.

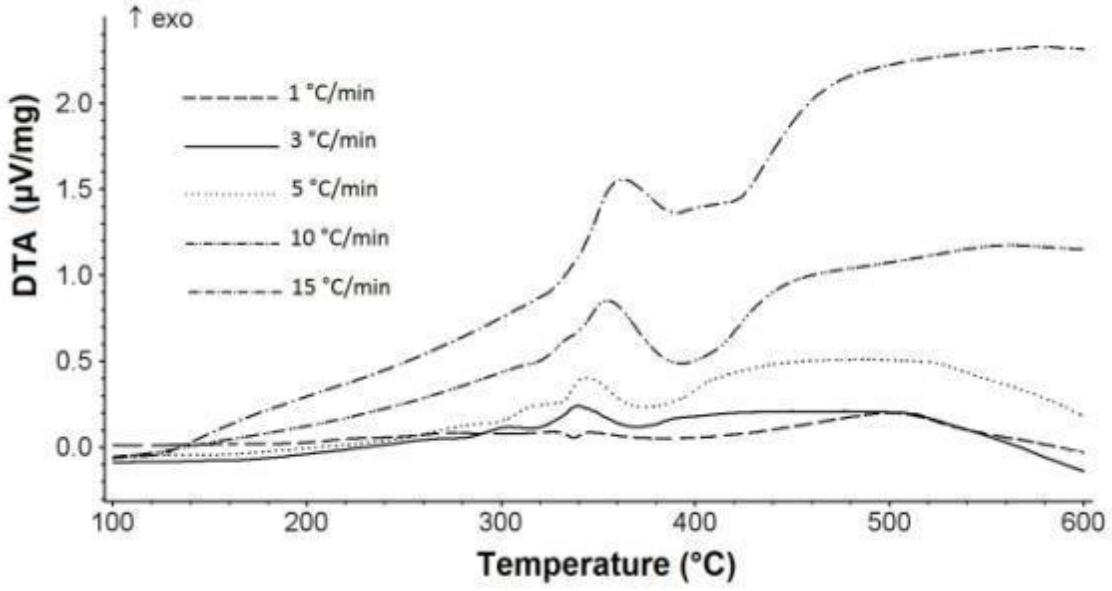


Figure III.4: Courbes ATD pour les différentes vitesses de chauffe (courbes brutes)

A titre d'exemple, et afin de mieux comprendre le phénomène de dégradation de la résine époxy, la figure III.5 représente sur le même graphique les courbes T, ATG, DTG et ATD, donnant la variation

de la température (°C), de la perte de masse (%), de la dérivée de la perte de masse (%/min) et le signal ATD (µV/mg) en fonction du temps (min), pour une vitesse de chauffe de 3 °C/min. Contrairement aux figures précédentes, pour le traçage des courbes de la figure III.5, le signal ATD présenté est le signal net obtenu après soustraction du blanc. Le blanc est mesuré dans les conditions d'essai mais sans échantillon.

Au vu de ce graphique, le processus de dégradation thermique peut être divisé en trois étapes principales :

Etape 1 - [t < 103 min, T < 300 °C] : au cours du programme thermique, nous remarquons un déplacement exothermique de la ligne de base. Un pic endothermique est détecté à une température de 65 °C (27,5 min), ce qui correspond à la transition vitreuse de la résine époxy. Pendant cette étape, la courbe ATG montre une légère diminution de la masse.

Etape 2 - [103 < t < 228 min, 300 < T < 660 °C] : pendant cet intervalle, des variations du signal ATD sont observées. Ces variations sont dues à la dégradation de la résine époxy et à l'existence de réactions chimiques. Une courbe ATD correspondant à une seule réaction chimique, ne devrait avoir qu'un seul pic. Or, comme le montre la figure III.5, ce pic est modifié par l'existence de réactions chimiques superposées et d'autres phénomènes liés aux transferts et aux émissions de gaz. Nous pouvons décomposer cette deuxième étape en trois parties qui représentent la décomposition thermique de la résine et la formation de produits gazeux. La première partie se situe entre 300 °C (103 min) et 360 °C (130 min). Le pic exothermique à 352 °C (116 min) est représentatif de cette partie. La forme de ce pic indique l'existence d'une transition thermique à vitesse modérée. La majeure partie de la masse est perdue dans cette partie. La deuxième partie se situe entre 360 °C (130 min) et 590 °C (210 min). Un second pic plus large que le premier est détecté avec une transition thermique lente. A la fin de cette étape, la masse résiduelle est de 15 %. La dernière partie commence à 590 °C (210 min) et s'étale jusqu'au début du palier (660 °C, 228 min) avec une légère perte de masse. L'existence de plusieurs étapes au cours de la dégradation thermique de la résine sera également mise en évidence par l'analyse des gaz dégagés dont les résultats sont présentés dans la deuxième partie de ce chapitre.

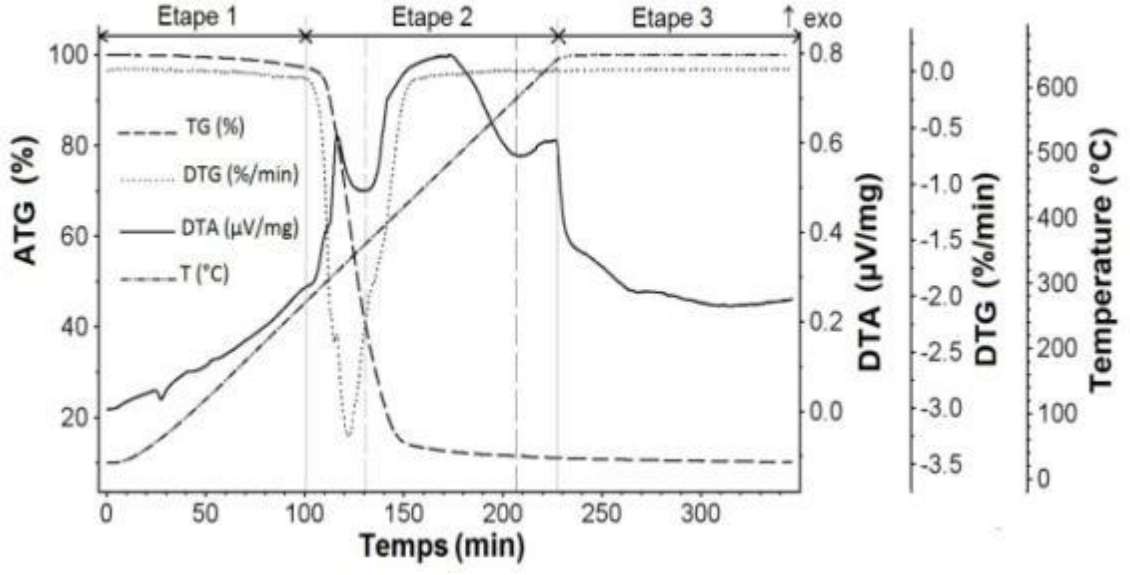


Figure III.5. Courbes de température, ATG, DTG et ATD en fonction de temps pour une vitesse de chauffe de 3°C/min

Etape 3 - [t > 228 min, T = 660 °C] : les valeurs ATD diminuent pour se stabiliser au cours de cette étape isotherme. Cela se traduit par une légère perte de masse jusqu'à la fin de la réaction.

Le tableau III.1 indique les caractéristiques des courbes ATG, DTG et ATD pour les différentes vitesses de chauffe.

Les paramètres cinétiques peuvent être estimés à partir des données ATG obtenues pour différentes vitesses de chauffe. Or les différentes étapes qui ont été identifiées sur les courbes ATD ne sont guère mises en évidence avec les seules mesures ATG même si l'on peut noter la présence d'épaulements sur les courbes DTG. Le contenu informatif de ces données ne permet d'identifier le modèle cinétique que d'une seule réaction chimique apparente malgré la présence potentielle de réactions consécutives. Les paragraphes qui suivent présentent ainsi l'identification de la vitesse de réaction à partir des données ATG en prenant en compte l'existence d'une seule réaction chimique globale apparente.

Tableau III.1: Caractéristiques des courbes ATG, DTG et ATD pour différentes vitesses de chauffe

Vitesse de chauffe (°C/ min)	T_0 (°C)	Masse résiduelle (%)	Température à DTG max (°C)	DTG max (%/min)	Température à ATD max (°C)
1	202,3	14,8	333,8	1,2	326,2
3	203,9	13,6	352,0	3,8	347,8
5	239,8	13,8	355,8	7,3	344,5
10	275,5	13,9	367,1	13,4	354,7
15	293,7	12,1	368,8	21,6	362,5

III.2.3. Modèle cinétique

Une seule réaction chimique globale apparente a été prise en compte pour la construction du modèle cinétique de dégradation thermique de la résine époxy. Elle peut être énoncée comme suit :

A (solide) → B (solide) + C (gaz)

Cette réaction est caractérisée par un degré d'avancement α, défini par :

$$\alpha = \frac{w_0 - w_t}{w_0 - w_f} \qquad \text{Eq. III.1}$$

où w_0, w_t et w_f représentent respectivement la masse initiale, la masse à l'instant t et la masse finale de l'échantillon (en fin du palier).

La vitesse de réaction, $d\alpha/dt$, est supposée être une fonction de la température et du degré d'avancement α, selon l'expression :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) f(\alpha) \qquad \text{Eq. III.2}$$

où k est la constante de vitesse de la réaction. Cette constante de vitesse est supposée suivre une loi de variation de type Arrhenius en fonction de la température, soit :

$$k(T) = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \qquad \text{Eq. III.3}$$

où E est l'énergie d'activation (J/mol), k_0 le facteur pré-exponentiel (s^{-1}), R la constante des gaz parfaits (8,314 J/(mol.K)) et T la température de réaction (K).

Pour une vitesse de chauffe constante et contrôlée, $\beta = \frac{dT}{dt}$ (K/s), l'équation de vitesse de réaction globale de la pyrolyse devient :

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{k_0}{\beta} \exp(-\frac{E}{RT}) f(\alpha) \qquad \text{Eq. III.4}$$

Pour $f(\alpha)$, on a supposé une cinétique d'ordre n, $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$, avec n représentant l'ordre de la réaction.

Par la suite, les équations Eq. III.1 - Eq. III.4 sont utilisées pour estimer les paramètres cinétiques par différentes méthodes.

III.2.4. Estimation des paramètres cinétiques

Différentes méthodes d'iso-conversion, spécifiquement développées pour estimer les paramètres cinétiques à partir de données thermogravimétriques dans des conditions non-isothermes, ont été proposées sur la base de l'équation Eq. III.4. Les plus classiques sont celles développées par Flynn-Wall-Ozawa (FWO), Friedman et Kissinger. Ces méthodes peuvent être classées comme différentielles ou intégrales. D'un côté, certains auteurs soutiennent que la décomposition de polymères est probablement mieux étudiée par des méthodes différentielles [CARDW 1976] telles que la méthode de Friedman. D'un autre côté, après une comparaison des méthodes différentielles et intégrales pour l'étude des différents types de polymères, Audebert et Aubineau [CARDW 1976] sont arrivés à la conclusion que dans le cas des dégradations complexes les méthodes intégrales étaient supérieures aux méthodes différentielles.

Toutes ces méthodes sont simples et faciles à mettre en œuvre, ce qui explique leur popularité. Cependant, Staring [STARI 2003] a mis en doute l'exactitude de certaines d'entre elles, car basées sur des approximations. C'est pourquoi, dans le cadre de notre étude de la dégradation de la résine époxy, nous avons comparé les résultats obtenus par les trois méthodes FWO, Friedman et Kissinger à ceux obtenus par une méthode d'estimation générique, la méthode des moindres carrés.

Les trois premières méthodes sont dites « model-free » pour la détermination de l'énergie d'activation car elles présentent l'avantage de ne nécessiter aucune hypothèse ni sur la forme mathématique de la fonction d'avancement $f(\alpha)$ ni sur le mécanisme de la réaction [LINST 1997]. Par contre, pour l'estimation du facteur pré-exponentiel, l'ordre n de la réaction doit être fixé a priori. L'hypothèse généralement formulée est que la réaction est du premier ordre [KISSI 1957] [FRIED 1964] [FLYNN 1966] [OZAWA 1965].

Comme déjà mentionné, ces méthodes d'approximation ne sont pas toujours satisfaisantes [SBIRR 2009] et des méthodes génériques d'estimation de paramètres, telle qu'une méthode des moindres carrés, peuvent également être utilisées. C'est pourquoi, des méthodes de régression linéaire (LSQ) et non-linéaire (NLSQ) des moindres carrés provenant du logiciel Matlab 2013.b ont également été utilisées pour l'identification du modèle cinétique.

III.2.4.1. Méthode de Flynn-Wall-Ozawa (FWO)

Cette méthode intégrale, développée par Flynn et Wall et indépendamment par Ozawa, utilise la forme intégrale de l'équation Eq.III.4 :

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{k_0}{\beta} \int_{T_0}^{T} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \qquad \text{Eq. III.5a}$$

qui peut être approchée [STARI 2003] par :

$$g(\alpha) \cong \frac{k_0 E}{\beta R} \int_y^{\infty} \frac{\exp(-y)}{y^2} dy \qquad \text{Eq. III.5b}$$

avec y=E/RT. L'intégrale du membre de droite est notée p(y) :

$$p(y) = \int_y^{\infty} \frac{\exp(-y)}{y^2} dy \qquad \text{Eq. III.6}$$

L'expression du logarithme décimal de g(α) s'écrit alors :

$$log(\, g(\alpha)) = log\left(\frac{k_0 E}{R}\right) - log(\beta) + log\, p(y) \qquad \text{Eq. III.7}$$

La méthode FWO utilise dans l'équation Eq. III.7 une approximation linéaire du logarithme de *p(y)* suggérée par Doyle [DOYLE 1965] :

$$log\, p(y) \cong -2{,}315 - 0{,}457y \qquad \text{Eq. III.8}$$

Cette approximation linéaire, valable uniquement pour y appartenant à l'intervalle [20-60], conduit pour une vitesse de chauffe constante à l'expression suivante :

$$log(\beta) \cong log\left[\frac{k_0 E_{Doyle}}{g(\alpha) R}\right] - 2{,}315 - 0{,}457\,\frac{E_{Doyle}}{RT} \qquad \text{Eq. III.9}$$

où E_{Doyle} est l'énergie d'activation calculée par l'approximation de Doyle.

Pour des degrés d'avancement α fixés, les tracés de *log(β) = f(1/T)* donnent des droites ayant une pente proportionnelle à l'énergie d'activation et égale à *-0.457* E_{Doyle}/R. Comme souligné par Staring [STARI 2003], l'approximation de Doyle peut être imprécise suivant la valeur de y et conduire à des écarts sur l'estimation de l'énergie d'activation supérieurs à 10 %. Pour corriger cet effet, un facteur de correction doit être appliqué à l'énergie d'activation estimée E_{Doyle}. Cette énergie d'activation corrigée peut être calculée par l'expression suivante [FLYNN 1983] :

$$E = E_{Doyle}.F(y) \qquad \text{Eq. III.10}$$

où *F(y)* est le facteur de correction.

Les tracés de *log(β)* en fonction de *1/T* sont donnés sur la figure III.6 pour différentes valeurs de α comprises entre 0,02 et 0,98. Les valeurs de E_{Doyle} et *E* sont fournies dans le tableau III.2. Les valeurs de *y* étant supérieures à 20 pour $\alpha \geq 0{,}05$, les corrections sont faibles hormis pour $\alpha = 0{,}02$.

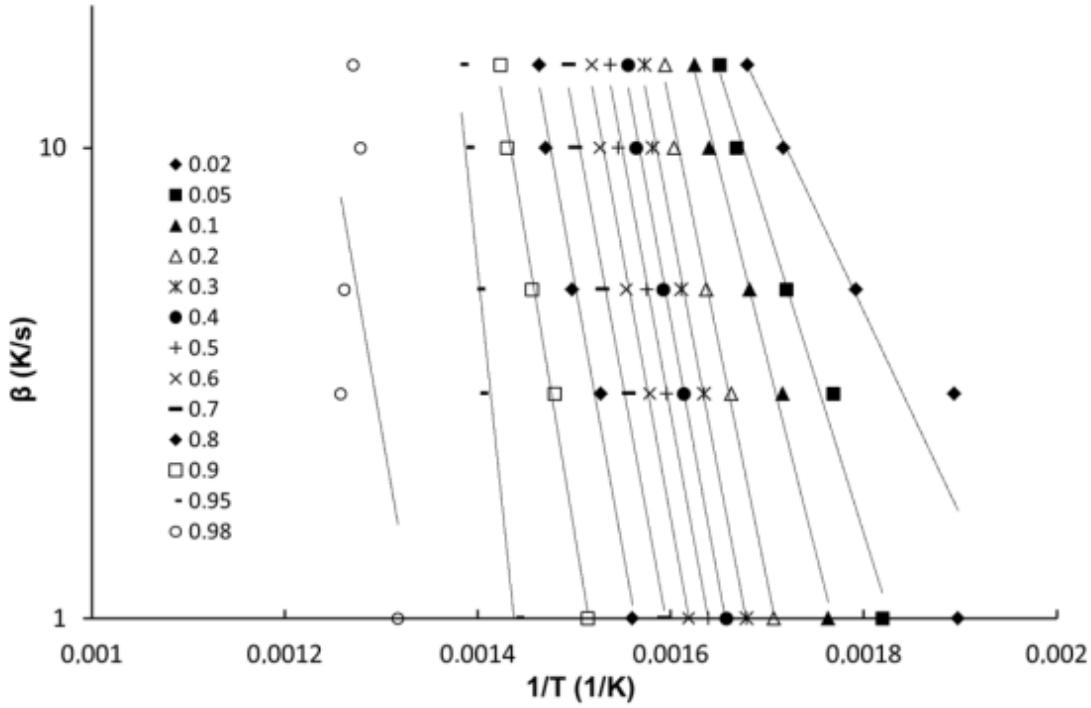


Figure III.6. Tracés de *log(β)* (K/s) en fonction de *1/T* (K^{-1}) pour différents degrés d'avancement fixés (méthode FWO)

Tableau III.2. Valeurs des énergies d'activation et des facteurs pré-exponentiels déterminées par la méthode FWO

α	E_{Doyle} (kJ/mol)	E (kJ/mol)	$log(k_0)$ pour n=1
0,02	78,7	83,2	3,3
0,05	119,3	122,2	7,1
0,1	148,0	149,7	9,7
0,2	182,5	182,8	12,7
0,3	196,1	195,9	13,8
0,4	203,9	203,4	14,4
0,5	203,6	203,2	14,3
0,6	204,6	204,3	14,3
0,7	203,8	203,7	13,1
0,8	207,3	207,2	14,2
0,9	224,8	224,2	15,2
0,95	358,9	352,0	24,7
0,98	213,9	215,3	12,4

Les valeurs quasi-identiques des pentes obtenues par régression ($R^2 \geq 0{,}99$) pour des degrés d'avancement compris entre 0,2 et 0,9 indiquent que l'énergie d'activation est constante sur ce domaine avec une valeur moyenne égale à 203 ± 12 kJ/mol. La dégradation thermique peut ainsi être représentée par une seule réaction sur ce domaine. Par contre, les pentes des droites pour des valeurs de α inférieures à 0,2 ou supérieures à 0,9 sont nettement différentes, ce qui signifie que la décomposition thermique est affectée par d'autres réactions ou des mécanismes de transfert.

En utilisant l'équation Eq. III.9 et en supposant une cinétique du premier ordre, $f(\alpha) = (1-\alpha)$, la valeur du facteur pré-exponentiel k_0 peut être estimée à partir de l'ordonnée à l'origine I_α pour chaque valeur de α :

$$log(k_0) = I_\alpha + \ log\big(-Ln(1-\alpha)\big) - log\left(\frac{E_{Doyle}}{R}\right) + \ 2.315 \qquad \text{Eq. III.11}$$

Une valeur moyenne du logarithme du facteur pré-exponentiel ($log\ (k_0)$ = 14,0 ± 0,8) peut être déterminée pour le même domaine de degré d'avancement [0,2-0,9].

III.2.4.2. Méthode de Friedman

La méthode de Friedman n'est pas une méthode intégrale. Elle est basée sur la détermination de la vitesse de réaction à un degré d'avancement donné α pour différentes vitesses de chauffe. En prenant le logarithme de l'équation Eq. III.4 et après réarrangement, l'équation suivante est obtenue :

$$Ln(\beta \frac{d\alpha}{dT}) = Ln(\frac{d\alpha}{dt}) = -\frac{E}{RT} + Ln(k_0) + Ln(f(\alpha)) \qquad \text{Eq. III.12}$$

Les tracés de $Ln\ (\beta d\alpha/dT)$ en fonction de $1/T$ pour différents degrés d'avancement fixés α sont donnés sur la figure III.7. Les droites ont une pente égale à $-E/R$. Les énergies d'activation estimées pour les différents degrés d'avancement sont données dans le tableau III.3.

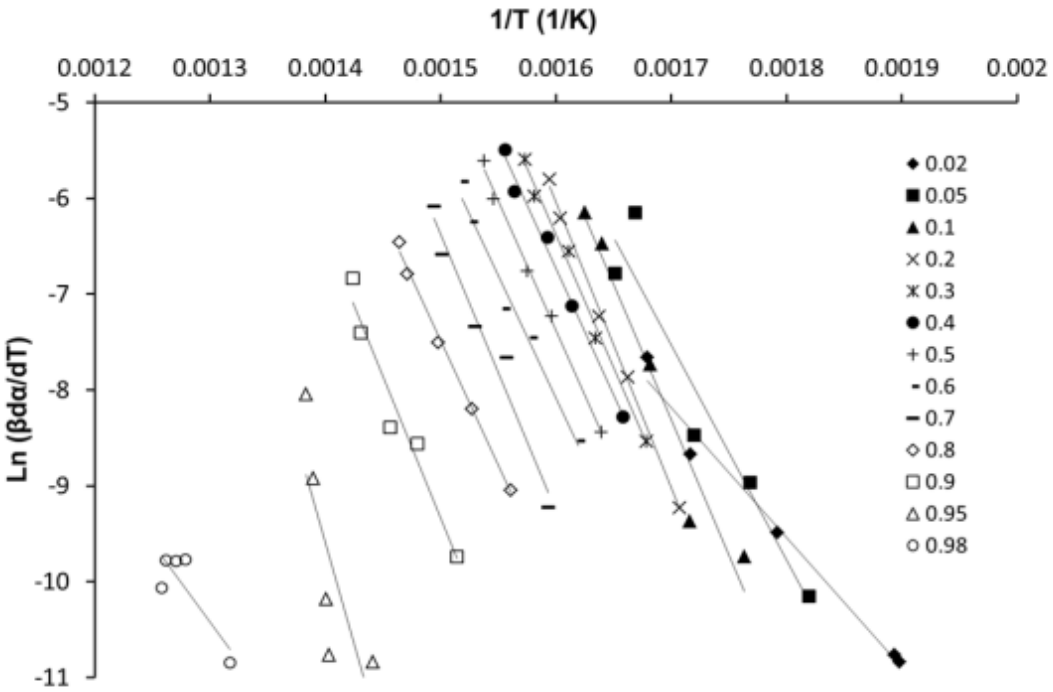


Figure III.7. Tracés de $Ln\ (\beta d\alpha\ /dT)$ en fonction de $1/T\ (K^{-1})$ pour différents degrés d'avancement fixés (méthode de Friedman)

En accord avec les résultats trouvés par la méthode FWO, l'énergie d'activation apparaît ici aussi quasi-constante sur une large gamme de degrés d'avancement. Sa valeur moyenne est égale à 227 ± 11 kJ/mol pour des valeurs de α comprises entre 0,2 et 0,9. Ce résultat corrobore l'existence d'un mécanisme impliquant une seule réaction chimique apparente sur un large intervalle de degrés d'avancement α.

Tableau III.3 Valeurs des énergies d'activation et des facteurs pré-exponentiels déterminées par la méthode Friedman

α	E (kJ/mol)	$log(k_0)$ pour n=1
0,02	122,7	6,5
0,05	186,1	13,3
0,1	234,5	17,3
0,2	241,5	18,2
0,3	226,0	16,6
0,4	220,4	15,7
0,5	223,7	15,8
0,6	213,5	14,7
0,7	229,0	16,5
0,8	216,8	14,4
0,9	245,0	16,1
0,95	350,8	22,8
0,98	495,9	6,51

L'ordonnée à l'origine I_α des droites est égale à $Ln\ (k_0 f\ (\alpha))$. En supposant une cinétique du premier ordre, $f\ (\alpha) = (1-\alpha)$, il est alors possible de déterminer le facteur pré-exponentiel k_0 à partir de l'équation Eq.III.12 pour chaque valeur de α :

$$\ln k_0 = I_\alpha - Ln(1-\alpha) \qquad \text{Eq. III.13}$$

Les valeurs de $log(k_0)$ sont données dans le Tableau III.3. La moyenne du logarithme du facteur pré-exponentiel est égale à 16,0 ± 1,2 pour 0,2 < α <0,9.

III.2.4.3. Méthode de Kissinger

La méthode de Kissinger est une méthode différentielle basée sur le fait que, pour une vitesse de chauffe β donnée, la courbe DTG atteint un maximum à une température T_{max} pendant la montée en température. L'hypothèse sous-jacente à cette méthode est que le taux maximum de dégradation se produit à un même degré d'avancement α_{max} (0,42 ± 0,02). Or, aux maxima des courbes DTG, $d^2\alpha/dt^2 = 0$. L'expression résultante est alors réécrite pour donner :

$$ln\frac{\beta}{T_{max}^2} = -\frac{E}{RT_{max}} + ln[-\frac{k_0 R}{E}\frac{df}{d\alpha}(\alpha_{max})] \qquad \text{Eq. III.14}$$

Selon l'équation Eq. III.14, $Ln\ (\beta/T_{max}^2)$ est une fonction linéaire de $1/T_{max}$, avec une pente égale à $-E/R$. Le tracé de $Ln\ (\beta/T_{max}^2)$ en fonction de $1/T_{max}$ pour les cinq vitesses de chauffe β (1, 3, 5, 10 et 15 °C/min) est donné sur la figure III.8. L'énergie d'activation estimée à partir de la pente est égale à 226 ± 27 kJ/mol.

En utilisant l'équation Eq. III.14, le logarithme du facteur pré-exponentiel $(log(k_0))$ a alors été déterminée à partir de l'ordonné à l'origine, en supposant une cinétique du premier ordre. Sa valeur est égale à 16,5 ± 0,1.

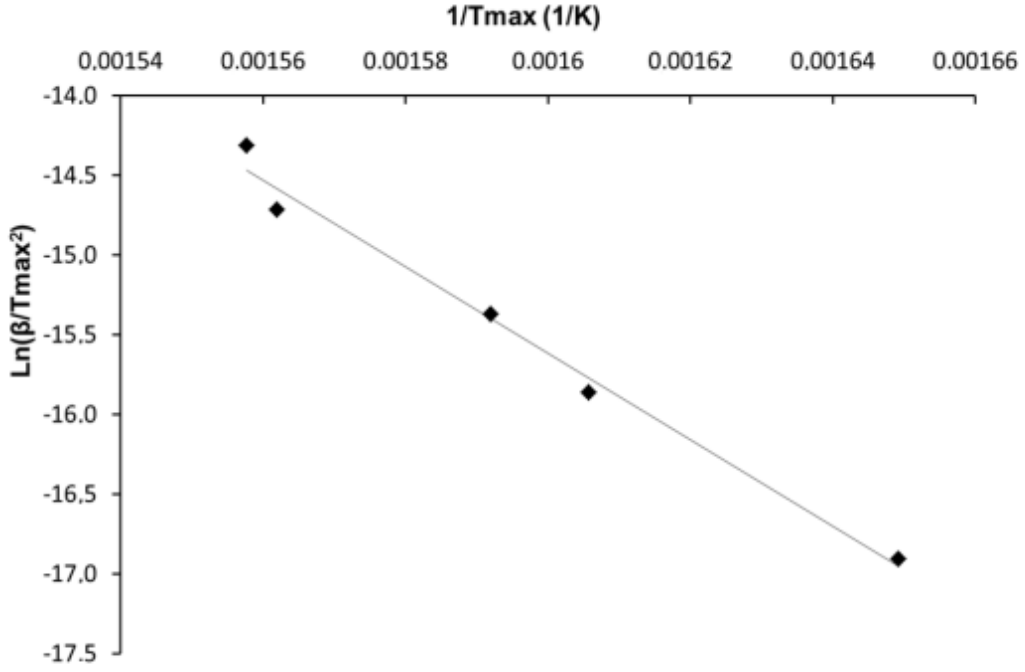


Figure III.8. $Ln\ (\beta\ /T_{max}^2)$ en fonction de $1/T_{max}$ (méthode Kissinger)

III.2.4.4. Méthode d'estimation des moindres carrés (LSQ et NLSQ)

L'objectif de la méthode d'estimation des moindres carrés non-linéaire (NLSQ) est d'obtenir les paramètres E, k_0 et n qui minimisent la somme des carrés des écarts entre valeurs calculées et valeurs expérimentales des degrés d'avancement.

La première étape consiste à choisir la structure du modèle cinétique. Nous avons choisi une expression pour $d\alpha/dt$ comme indiquée dans l'équation suivante :

$$\begin{cases} \dfrac{d\alpha}{dt} = k_0 \exp\left(-\dfrac{E}{RT}\right)(1-\alpha)^n \\ avec\ pour\ chaque\ vitesse\ de\ chauffe : \dfrac{dT}{dt} = \begin{bmatrix} \beta\ if\ T \in [0, 660\ °C[\\ 0\ if\ T = 660\ °C \end{bmatrix} \end{cases} \quad \text{Eq. III.15a-b}$$

Les trois paramètres E, k_0 et n sont estimés simultanément en minimisant le critère suivant :

$$F = \sum_{i=1}^{n_{exp}} (\alpha^i - \alpha_{exp}^i)^2 \quad \text{Eq. III.16}$$

où n_{exp} est le nombre de données expérimentales, α^i le degré d'avancement calculé et α^i_{exp} le degré d'avancement expérimental correspondant. La fonction F est minimisée en utilisant Matlab® 2013.b :

le système d'équations différentielles ordinaires Eq. III.15 est intégré numériquement et l'algorithme de Levenberg-Marquardt est utilisé pour résoudre le problème des moindres carrées non-linéaire.

Cinq optimisations différentes ont été réalisées pour évaluer les paramètres cinétiques à partir des données expérimentales associées aux cinq vitesses de chauffe (1, 3, 5, 10 et 15 ° C/min). Afin de trouver des points de comparaison avec les méthodes analytiques FWO, Friedman et Kissinger, les valeurs des données expérimentales ont été limitées au domaine de α compris entre 0,2 et 0,9.

La méthode d'estimation NLSQ nécessite une bonne estimation des valeurs initiales des paramètres cinétiques pour éviter une convergence vers des minima locaux. Ces valeurs initiales peuvent être déterminées à partir de la linéarisation de l'équation Eq. III.15a :

$$Ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = Ln(k_0) - \frac{E}{RT} + n\,Ln(1-\alpha) \qquad \text{Eq. III.17}$$

Ce modèle est linéaire par rapport aux trois paramètres suivants : $Ln\,(k_0)$, $-E/R$ et n. Ils sont alors aisément estimés en minimisant le critère suivant:

$$F = \sum_{i=1}^{nexp}\left(Ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)^{i} - Ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{exp}^{i}\right)^2 \qquad \text{Eq. III.18}$$

Les paramètres cinétiques estimés pour les différentes vitesses de chauffe par la méthode NLSQ sont donnés dans le tableau III.4:

Tableau III.4: Paramètres cinétiques déterminés par la méthode d'estimation des moindres carrés non linéaire

Vitesse de chauffe β (°C/min)	E (kJ/mol)	$log(k_0)$	n
1	214 ± 4	15,5 ± 0,3	2,90 ± 0,05
3	213 ± 7	15,4 ± 0,4	2,62 ± 0,07
5	213 ± 11	15,4 ± 0,5	2,89 ± 0,13
10	212 ± 19	15,4 ± 0,7	2,86 ± 0,20
15	211 ± 24	15,4 ± 0,7	2,79 ± 0,20

Les valeurs estimées de k_0 et E sont quasi-identiques quelle que soit la vitesse de chauffe. Les valeurs moyennes de E, $log\,(k_0)$ et n sont respectivement de 213 ± 13 kJ/mol, 15,4 ± 0,5 et 2,8 ± 0,1. Un ordre fractionnaire de réaction supérieur à 2 a été trouvé pour toutes les vitesses de chauffe, ce qui peut indiquer une somme de réactions consécutives ou parallèles, ou d'autres mécanismes réactionnels complexes [ATKIN 2006] et, qui est en accord avec les courbes ATD. Les différents pics présents sur ces dernières consolident l'hypothèse de l'existence de réactions consécutives avec des énergies d'activation différentes et où l'étape de réaction avec l'énergie d'activation la plus élevée détermine la vitesse globale de réaction.

La figure III.9 montre la variation des degrés d'avancement calculés (à partir du tableau III.4) et expérimentaux en fonction du temps pour les différentes vitesses de chauffe. Le modèle permet d'obtenir une représentation tout à fait satisfaisante des valeurs expérimentales des degrés d'avancement pour toutes les vitesses de chauffe.

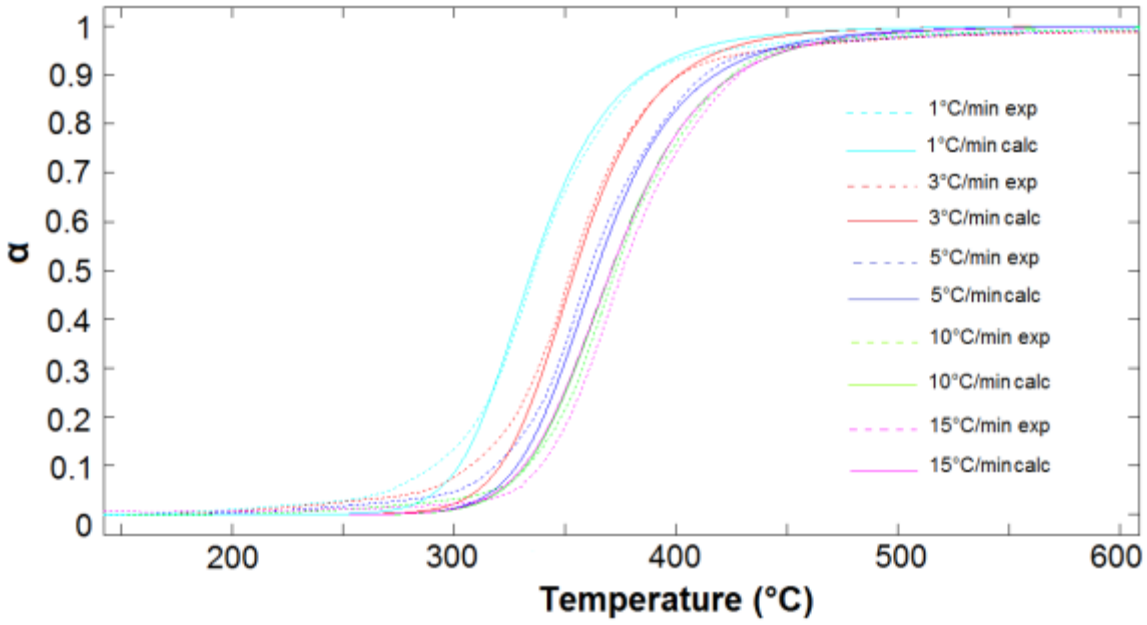


Figure III.9. Comparaison des degrés d'avancement α calculés (NLSQ) et expérimentaux pour les cinq vitesses de chauffe

III.2.4.5. Comparaison et discussion

Les paramètres cinétiques estimés par les différentes méthodes sont regroupées dans le Tableau III.5. Afin de comparer les résultats, les différents paramètres cinétiques en utilisant la méthode NLSQ ont été recalculés pour des valeurs de α entre 0,2 et 0,9. Les valeurs moyennes sont indiquées dans ce tableau.

Tableau III.5. Paramètres cinétiques déterminés par les différentes méthodes d'estimation ($0,2 < \alpha < 0,9$)

Méthode	Valeur moyenne de E ($0,2 < \alpha < 0,9$)	Valeur moyenne de $log\ (k_0)$ ($0,2 < \alpha < 0,9$)	n
FWO	203 ± 12	14,0 ± 0,7	1
Friedman	227 ± 11	16,0 ± 1,2	1
Kissinger	226 ± 27 (pas d'intervalle α)	16,5 ± 0,1 (pas d'intervalle α)	1
NLSQ	217 ± 11	15,4 ± 0,5	2,8 ± 0,1

La méthode de Kissinger est la plus simple de toutes les méthodes. Elle fournit rapidement une estimation de l'énergie d'activation. Cependant, elle n'exploite qu'un seul point de mesure (vitesse maximale) par essai à une vitesse de chauffe donnée et donc uniquement cinq points expérimentaux dans notre cas. De plus elle ne permet de déterminer l'énergie d'activation qu'en considérant une seule étape réactionnelle tout au long du processus de dégradation thermique de la résine, En conséquence, l'incertitude sur la valeur de l'énergie d'activation E est supérieure pour la méthode de Kissinger à celles des autres méthodes. Dans le cas de réactions complexes où différents phénomènes se superposent, une régression linéaire satisfaisante ne peut être obtenue. Enfin il est nécessaire de faire l'hypothèse d'une réaction du premier ordre pour l'estimation du facteur pré-exponentiel.

La méthode FWO a été utilisée dans notre cas pour déterminer l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel. Cette méthode permet de révéler l'existence de divers processus dans le cas de réactions complexes. Une énergie d'activation quasi-constante a été détectée pour des valeurs de degré d'avancement comprises entre 0,2 et 0,9. Comme dans le cas de la méthode de Kissinger, une réaction d'ordre fixé (du premier ordre dans notre cas) a été supposée pour déterminer le facteur pré-exponentiel.

Comme la méthode FWO, la méthode de Friedman ne suppose pas l'existence d'une énergie d'activation constante. Elle permet de refléter la variation de l'énergie d'activation en fonction de degré d'avancement α. Des résultats similaires à ceux obtenus par la méthode FWO ont été obtenus. L'énergie d'activation est quasi-constante pour une large gamme de α. Sur la base de l'hypothèse d'une réaction du premier ordre, le facteur pré-exponentiel a tendance à varier avec le degré d'avancement. Cependant, une valeur quasi-constante a été détectée pour α compris entre 0,2 et 0,9. Cette valeur est tout à fait similaire à celles données par les méthodes FWO et Kissinger.

Par la méthode d'estimation des moindres carrés non linéaire (NLSQ) et en supposant une cinétique de réaction d'ordre n, les trois paramètres (énergie d'activation, facteur pré-exponentiel et ordre de la pseudo-réaction principale) peuvent être estimés simultanément, soit à partir de tous les essais (plus de 600 points expérimentaux) pour comparaison avec les méthodes d'iso-conversion, soit indépendamment pour chaque essai associé à une vitesse de chauffe. Des valeurs quasi-identiques de k_0, E et n ont été obtenues quelle que soit la vitesse de chauffe. Les valeurs calculées par le modèle identifié montrent un très bon accord avec les valeurs expérimentales. Le modèle retranscrit bien l'impact de la vitesse de chauffe : la zone de réaction se déplace vers les températures plus élevées avec l'augmentation de la vitesse de chauffe. L'énergie d'activation estimée est similaire à celles des autres méthodes. Une valeur moyenne de 217 ± 11 kJ mol^{-1} (Tableau III.5) a été calculée pour un large intervalle de degrés d'avancement ($0,2 < \alpha < 0,9$).

Afin de comparer les résultats, la figure III.10 représente les valeurs expérimentales et calculées des degrés d'avancement obtenus par les méthodes FWO, Friedman, Kissinger et NLSQ en fonction de la température (° C), pour une vitesse de chauffe de 3 ° C/min prise comme exemple illustratif (valeurs expérimentales de α entre 0,2 et 0,9).

Seul le modèle identifié par la méthode NLSQ fournit une représentation satisfaisante des valeurs expérimentales. Bien que toutes les méthodes donnent une bonne estimation de l'énergie d'activation, l'hypothèse d'une réaction d'ordre fixé (premier ordre dans notre cas) se traduit par une grande différence entre les valeurs calculées et expérimentales. Ce point constitue l'un des principaux avantages de la méthode NLSQ mais ce n'est pas le seul. Tout d'abord, la méthode NLSQ permet d'estimer simultanément les différents paramètres cinétiques sans qu'il soit nécessaire de répéter des expériences pour différentes vitesses de chauffe ; les paramètres cinétiques peuvent être estimés à partir d'un seul essai réalisé à une vitesse de chauffe adéquate. Un autre avantage est l'exploitation de toutes les données thermogravimétriques (> 600 dans notre cas), alors que les méthodes d'iso-conversion de FWO et Friedman ne prennent en compte qu'un nombre limité de ces données (ici seulement 8 valeurs de α dans l'intervalle [0,2-0,9]) ; quant à la méthode de Kissinger elle ne prend en compte qu'un nombre de points égal au nombre de vitesses de chauffe différentes (ici 5). Enfin, dans le cas de l'existence de réactions multiples (ou d'autres phénomènes) mise en évidence par les courbes DTG par exemple, l'estimation de plusieurs modèles cinétiques est possible (en fonction de la température ou du degré d'avancement α). L'inconvénient majeur de la méthode NLSQ est qu'elle n'est pas « model-free » pour la détermination de l'énergie d'activation ; la structure du modèle doit être définie a priori. Elle ne peut ainsi mettre en évidence la variabilité de l'énergie d'activation au cours des processus si cette variabilité n'a pas été incluse dans le modèle. Un autre inconvénient est la

nécessité de fournir une bonne estimation initiale des paramètres. Ce point peut aisément être surmonté par une procédure de linéarisation (équation (Eq. III.16).) ou l'utilisation comme valeurs d'initialisation des valeurs des paramètres estimés par les méthodes d'iso-conversion. C'est pourquoi, il est intéressant de combiner la méthode NLSQ avec les méthodes d'iso-conversion. Ces dernières fournissent une aide à la définition de la structure du modèle en mettant en évidence une éventuelle variabilité des énergies d'activation au cours du processus de dégradation thermique et donc la présence de différentes réactions successives. Par ailleurs elles peuvent également fournir un bon point de départ pour la méthode NLSQ, en particulier pour l'énergie d'activation.

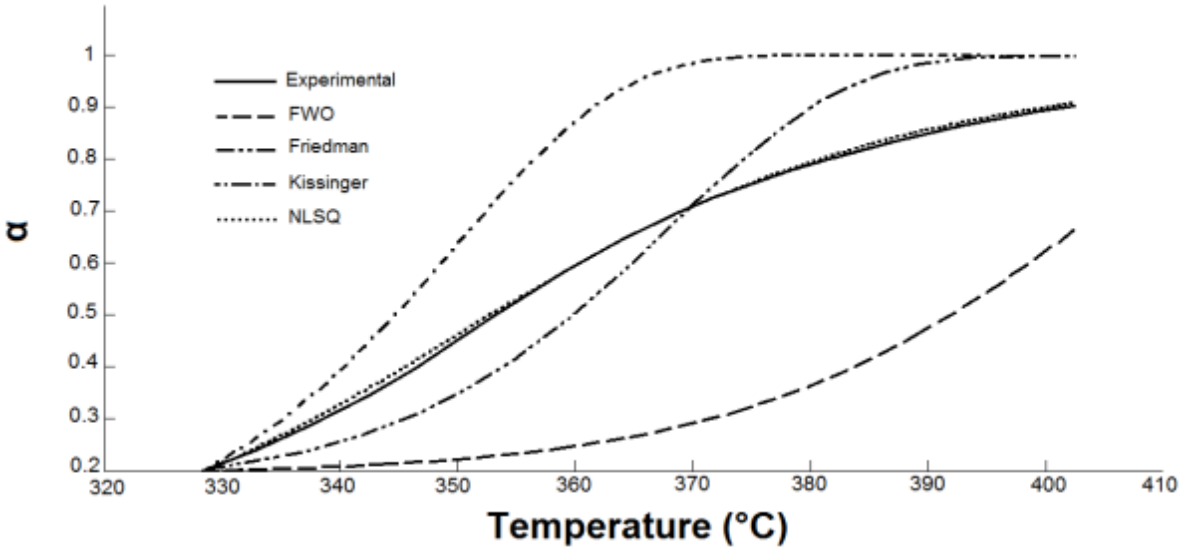


Figure III.10. Comparaison des degrés d'avancement expérimentaux et calculés avec les différentes méthodes pour une vitesse de chauffe de 3 °C/min (valeurs expérimentales de α entre 0,2 et 0,9)

Pour être proche des conditions de traitement sur le four déjà définies par les études préexistantes au CEA (paragraphe II.4.2), les essais en thermo-balance seront réalisés avec une vitesse de chauffe de 3 °C/min. C'est pourquoi nous utiliserons comme valeurs des paramètres du modèle cinétique celles obtenues pour cette vitesse de chauffe. L'expression de la cinétique est alors la suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = 10^{15,4} \exp\left(\frac{-213\,000}{RT}\right)(1-\alpha)^{2,62} \qquad \text{Eq. III.19}$$

III.2.5. Influence de la masse de l'échantillon

Quatre essais ont été effectués pour étudier l'influence de la masse de l'échantillon sur la cinétique globale de dégradation thermique de la résine. Les valeurs des masses des échantillons sont : 45,4 mg ; 500,9 mg ; 501,4 mg et 793,5 mg. Les courbes ATG correspondantes sont présentées sur la figure III.11.

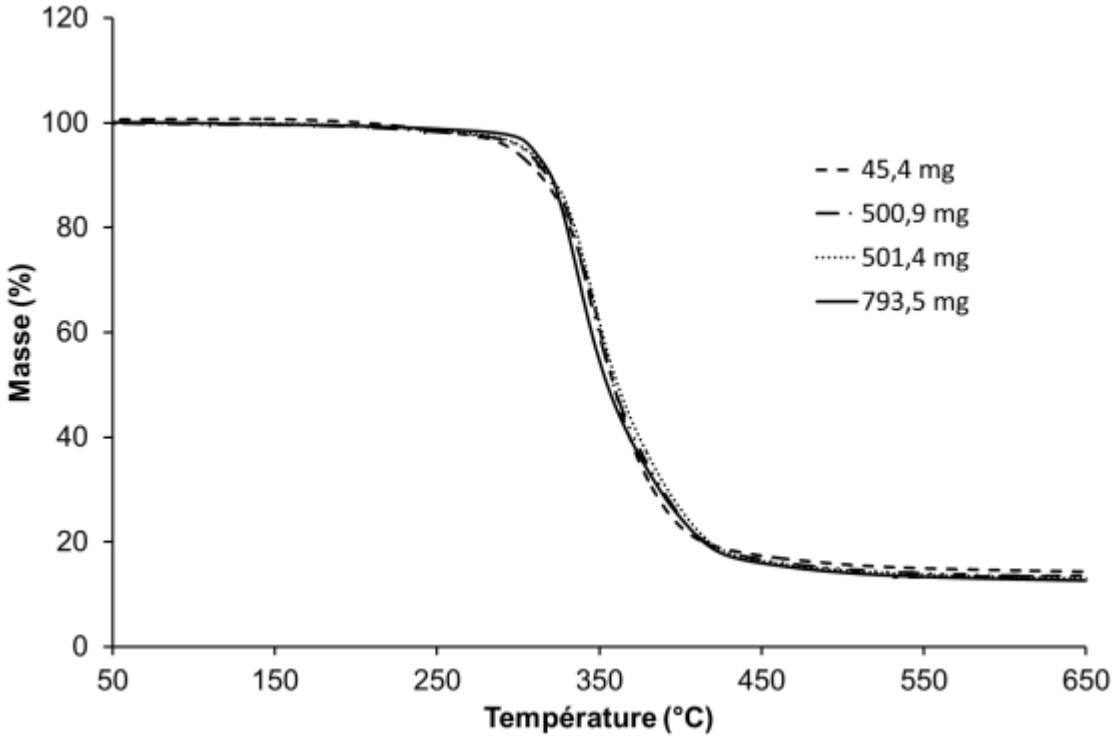


Figure III.11. Influence du changement de masse sur la dégradation de la résine époxy

Ces résultats montrent que, dans l'intervalle d'étude, la masse de l'échantillon n'a pas d'influence notable sur la cinétique globale de dégradation de la résine.

III.2.6. Influence de la présence d'UO_2

Pour étudier l'influence de la présence du combustible nucléaire sur la cinétique de dégradation de la résine époxy, nous avons effectué des expériences en présence d'UO_2. Des poudres d'UO_2 et de résine ont été utilisées pour augmenter la surface de contact et refléter l'existence ou non d'un effet catalytique sur la dégradation de cette dernière. L'étude repose sur les résultats des analyses ATG/DTG. Nous avons fixé la vitesse de chauffe à 3 °C/min pour ces essais. Les étapes suivies pour effectuer ces essais sont les mêmes que celles représentées dans la figure III.2. Trois essais ont ainsi été réalisés avec le même programme thermique, soit une montée en température de 3 °C/min jusqu'à 700 °C suivie d'un palier de 2 h.

- Essai 1 : essai de dégradation de la résine époxy seule (50 mg de résine)
- Essai 2 : essai de traitement de l'UO_2 seul (50 mg d'UO_2)
- Essai 3 : essai de traitement d'un mélange UO_2/résine (50 mg d'UO_2 et 50 mg de résine)

Les figures III.12 et III.13 donnent les courbes ATG et DTG des différents essais en fonction de la température.

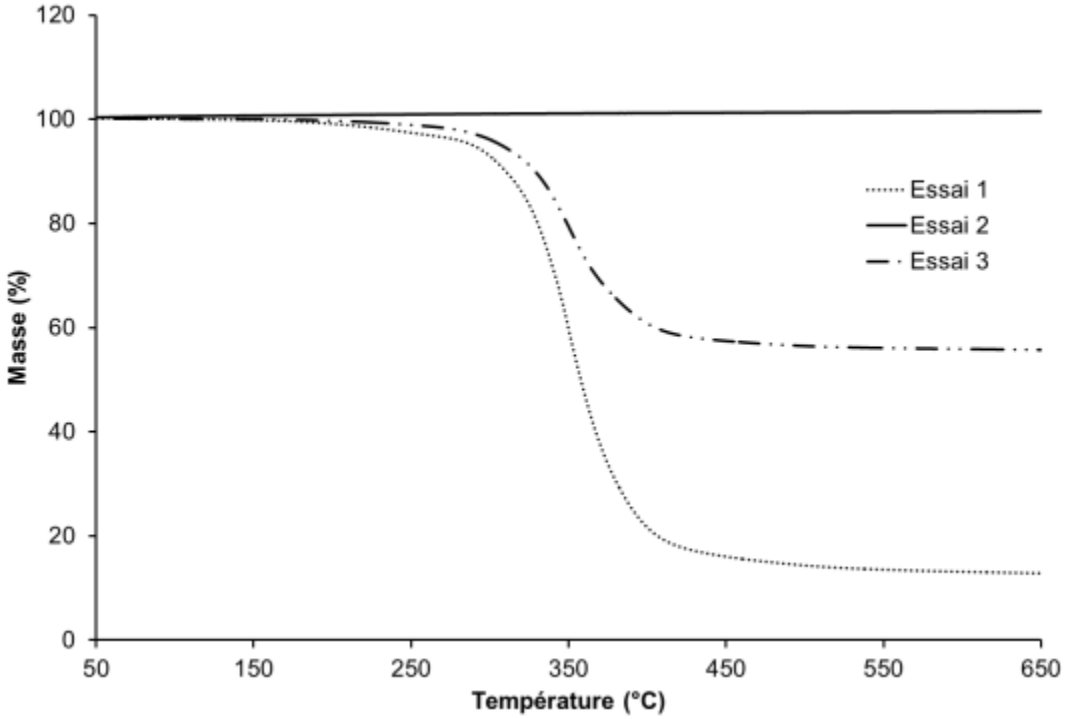


Figure III.12. Courbes ATG des différents essais : résine seule (Essai1), UO_2 seul (Essai2), Résine + UO_2 (Essai3)

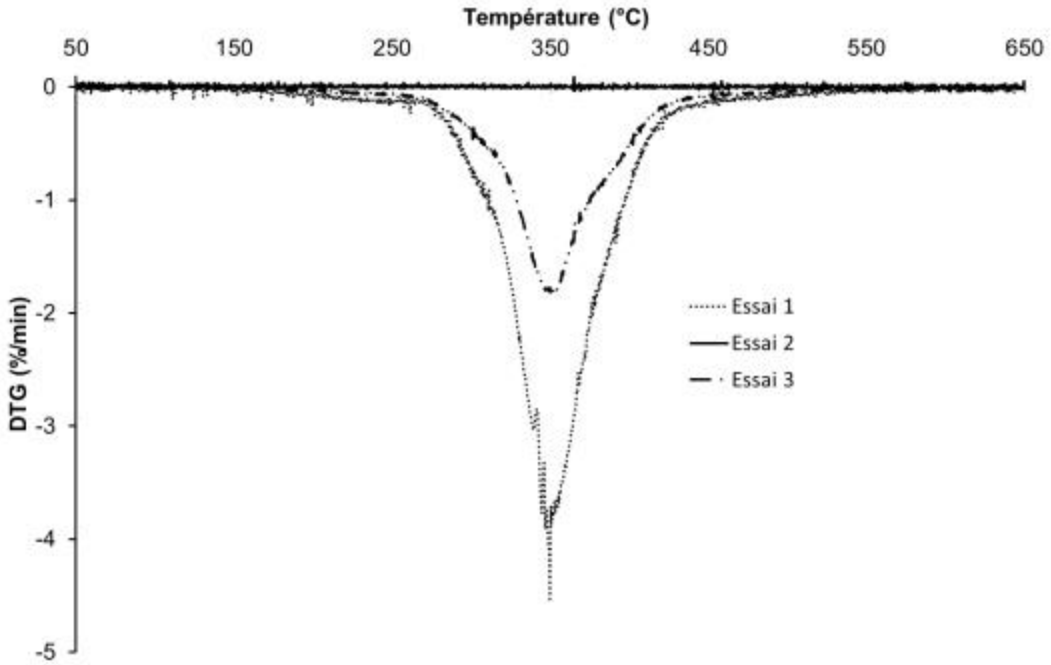


Figure III.13. Courbes DTG des différents essais, Résine seule (Essai1), UO_2 seul (Essai2), Résine + UO_2 (Essai3)

Notons tout d'abord qu'aucune perte de masse n'est détectée pour l'essai 1 correspondant à l'UO_2 seul. Calculons maintenant les valeurs de l'ATG et de la DTG pour le mélange 50/50 époxy/UO_2, à partir des résultats des deux premiers essais « corps purs » pour lesquels la résine époxy et l'UO_2 ont été traités séparément selon la règle de « mélange idéal » suivante :

$$w(t) = 0{,}5 w_{Essai1}(t) + 0{,}5 w_{Essai2}(t) \quad \text{Eq. III.20}$$

$$\frac{dw}{dt}(t) = 0{,}5 \frac{dw_{Essai1}}{dt}(t) + \frac{dw_{Essai2}}{dt}(t) \quad \text{Eq. III.21}$$

Les valeurs ainsi calculées ont été comparées avec celles trouvées expérimentalement dans le cas du traitement de la résine époxy en présence d'UO_2 (Essai3). La figure III.14 donne les courbes calculées et expérimentales pour l'ATG et la DTG. Nous remarquons une légère différence de masse en fin d'essai. Cependant cette différence, de l'ordre de 0,7 %, n'est pas significative. Nous pouvons constater un bon accord entre les valeurs expérimentales et celles calculées par la règle de mélange idéal. Il semble donc que la présence d'UO_2 n'a pas d'influence sur la cinétique globale de dégradation thermique de la résine époxy.

Il convient de noter que, pour ces expériences, nous avons utilisé de l'UO_2 vierge. L'influence de la présence d'UO_2 irradié pourrait être significative. Cet aspect est hors du cadre de cette étude et pourra alors être analysé dans un stade plus avancé.

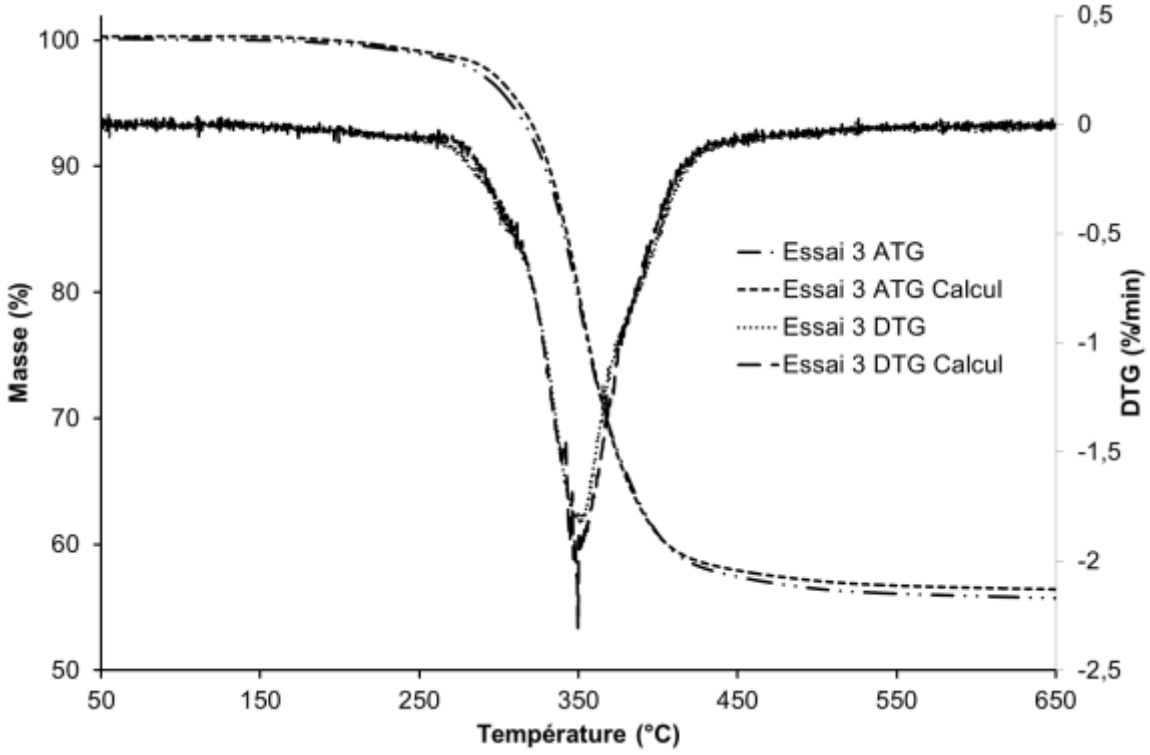


Figure III.14. Courbes ATG et DTG expérimentales et calculées dans le cas de traitement d'un mélange UO_2-résine époxy

Etant donné l'existence potentielle de différentes réactions au cours de ce traitement, il convient également de vérifier si la présence d'UO_2 a ou non une influence sur les cinétiques de dégagement des gaz. Cette étude sera présentée dans la deuxième partie de ce chapitre.

III.3. Caractérisation et cinétiques de formation des différents produits de dégradation

III.3.1. ESSAIS PRELIMINAIRES

III.3.1.1. Pyrolyse de la résine seule

Portées à des températures élevées, les matières plastiques libèrent différents produits de dégradation. Lors des essais réalisés précédemment avec différentes vitesses de chauffe, la thermobalance a été couplée à un spectromètre de masse. Ces analyses restent qualitatives. Un couplage thermobalance/µGC est présenté plus loin pour quantifier les différents composés. Les résultats pour environ 50 mg de résine et une vitesse de chauffe de 3 °C/min sont affichés sur la figure III.15.

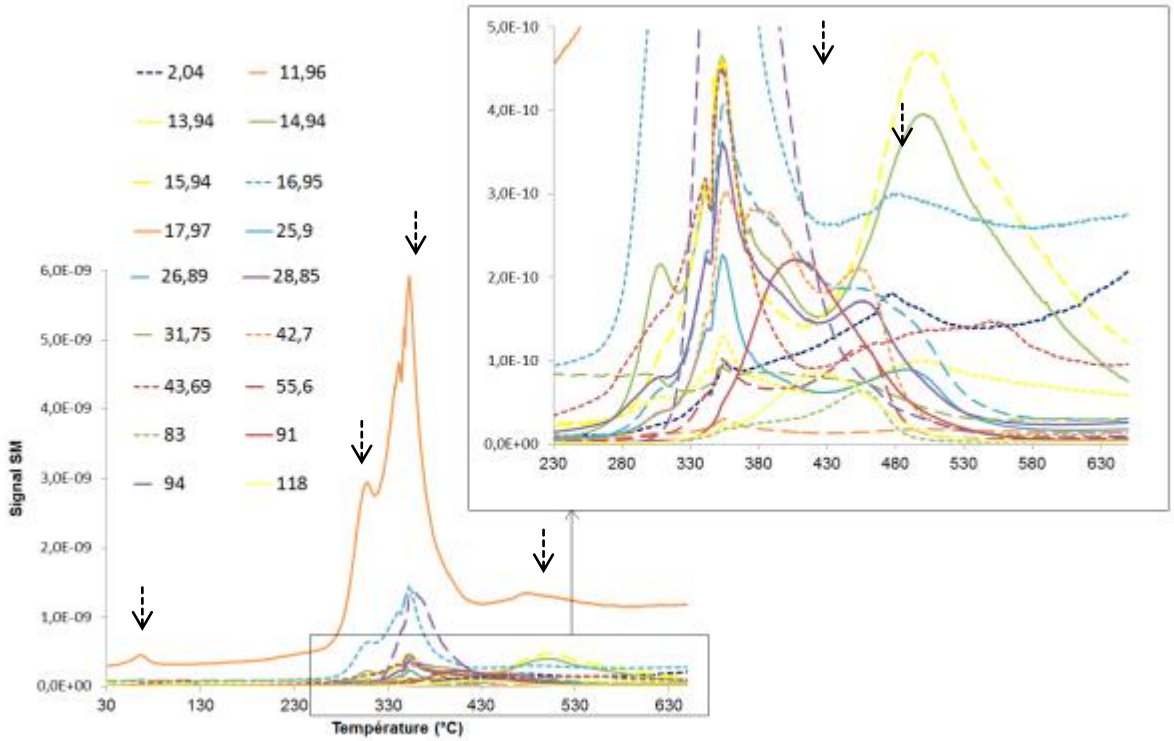


Figure III.15. Résultats de spectrométrie de masse pour une vitesse de chauffe de 3 °C/min

Nous pouvons remarquer sur la figure III.15 la grande variété de gaz dégagés. Nous constatons un petit dégagement de H_2O (masse/ z = 17,97) suivi d'un pic de CO_2 (43,69) au début de l'essai à une température de l'ordre de 65 °C qui pourraient être dus à la déshydratation de la résine. Au cours de la dégradation, des gaz lourds et légers sont dégagés. Différents nombres atomiques ont été parallèlement détectés : 27,88 (CO, C_2H_2), 16,95 (OH ; cette courbe suit celle de H_2O), 11,96 (C), 13,94 (CH_2), 14,94 (CH_3), 15,94 (CH_4), 118 ($C_6H_{14}O_2$), 94 ($C_5H_6N_2$). 2,04 (H_2), 15,94 (CH_4), 25,9 (C_2H_2), 28,85 (C_2H_4), 43,69 (CO_2, C_3H_8), 55,6 (C_3H_5N). Le dégagement des gaz lourds ($C_6H_{14}O_2$, $C_5H_6N_2$) commence à des températures de 330 à 360 °C. Probablement, d'autres gaz plus lourds ont été condensés dans les lignes avant analyse. Des spectres à un seul maximum ont été enregistrés pour ces gaz. A contrario, pour la plupart des gaz légers, nous constatons l'existence de deux maxima. Sur ce résultat représentatif de la dégradation de la résine époxy, il y a différentes températures caractéristiques pour l'émission de gaz (voir flèches sur la figure III.15). Ceci confirme la complexité de l'étape de pyrolyse et l'existence de différentes réactions en parallèle ou consécutives.

Les résultats pour les vitesses de chauffe de 1, 3, 5, 10 et 15 °C/min sont affichés sur la figure III.16.

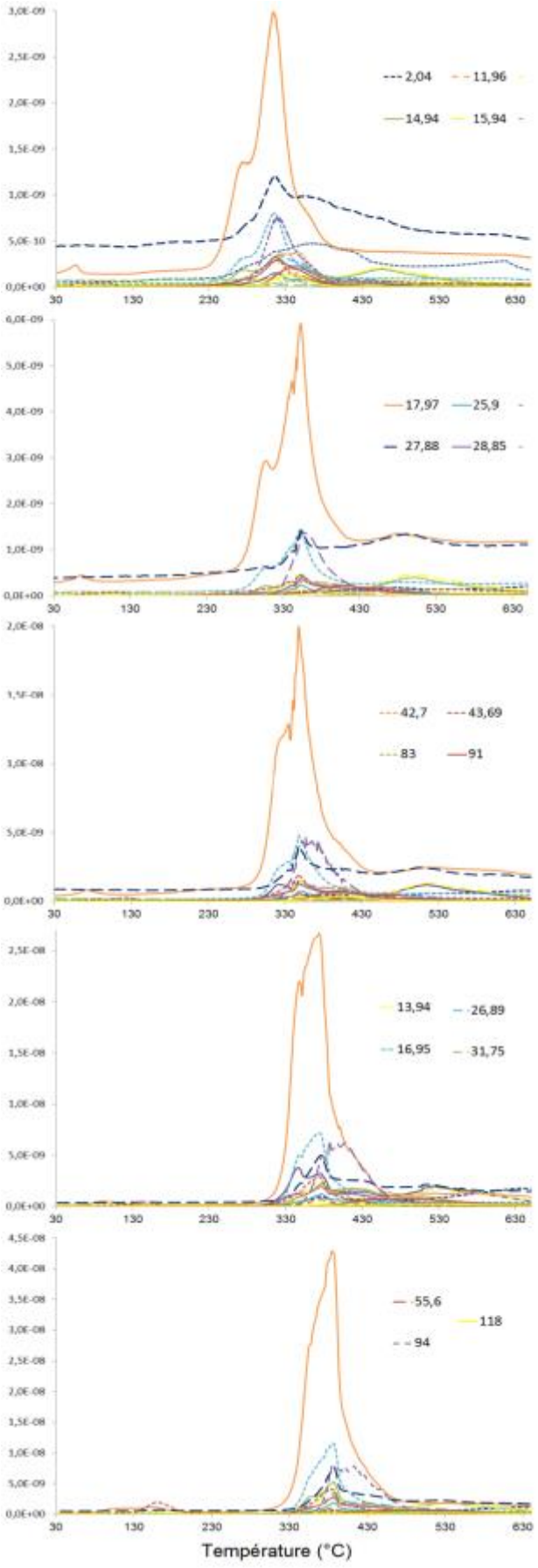


Figure III.16. Résultats de spectrométries de masse pour différentes vitesses de chauffe

Pour les différents essais, nous remarquons globalement la détection des mêmes produits gazeux. Nous pouvons distinguer clairement le pic de H_2O qui a été détecté vers des températures proches de 352 °C. Ces températures correspondent aux pics d'ATG. Pour ces températures, la vitesse de dégradation est maximale. Un petit décalage des températures des pics maximaux pour les différents gaz a été constaté. Le même phénomène a été détecté sur les résultats ATG : l'augmentation de la vitesse de chauffe déplace la zone de réaction et donc les dégagements gazeux vers des températures plus élevées. Ce décalage peut être attribué à la résistance au transfert thermique.

III.3.1.2. Influence de la présence de l'oxyde d'uranium sur la dégradation de la résine

La comparaison des résultats obtenus par spectrométrie de masse pour le traitement de la résine seule et celui en présence d'UO_2, réalisés avec une même vitesse de chauffe de 3 °C/min, donne un aperçu de l'influence de la présence de combustible. La figure suivante (figure III.17) montre la variation des concentrations de gaz en fonction de la température dans le cas du traitement de la résine en présence d'UO_2. Les résultats mesurés dans le cas du traitement de la résine seule sont représentés sur la figure III.15.

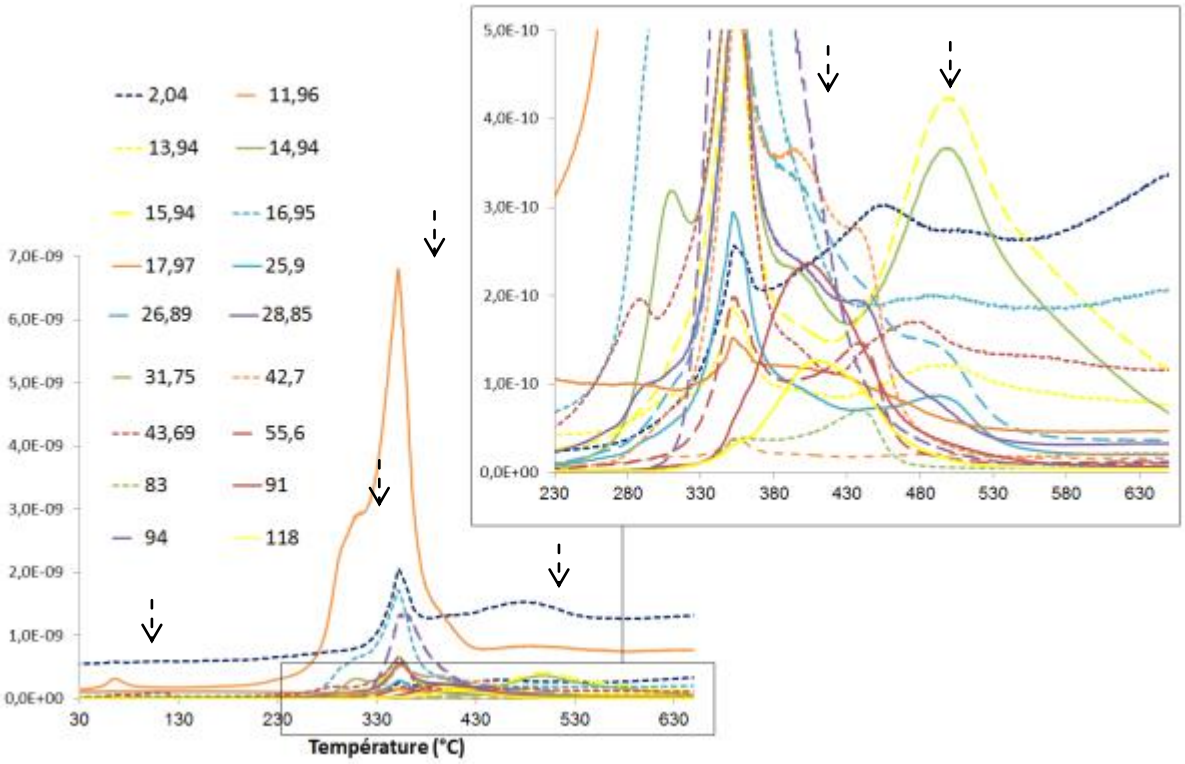


Figure III.17. Gaz dégagés au cours de la dégradation de la résine époxy en présence d'UO_2 (SM, 3 °C/min)

Une tendance similaire pour les gaz dégagés entre les deux essais a été constatée. Les températures de début et de fin de réaction sont identiques. Le pic d'émission de vapeur d'eau par exemple, est de 352 °C pour les deux essais. Cette ressemblance entre les deux essais, avec et en absence d'UO_2, renforce notre conclusion sur l'absence d'effet catalytique du dioxyde d'uranium : la présence du combustible UO_2 n'influe pas significativement sur la cinétique globale de dégradation de la résine époxy, ni sur la nature des espèces dégagées. Cette conclusion est à vérifier/confirmer dans la suite avec des résultats plus quantitatifs.

Pour apporter des informations complémentaires sur le comportement et la cinétique de dégradation de la résine époxy, une identification des différentes sorties du système, surtout les gaz générés ainsi que leur quantification sont des étapes nécessaires. La prochaine partie de ce chapitre présentera l'identification et la modélisation des différentes sorties du système. L'étude de l'effet catalytique de la présence du combustible va être poursuivie pour confirmer l'absence ou non de cet effet sur la cinétique de dégagement des gaz en réalisant des essais en présence d'UO_2. La mise en œuvre de moyens analytiques plus discriminants et quantitatifs va nous permettre de poursuivre l'étude de la cinétique de dégradation de la résine époxy et valider l'influence de dioxyde d'uranium.

III.3.2. CONDITIONS EXPERIMENTALES

La nature des émissions gazeuses et leurs caractéristiques dépendent de nombreux facteurs, en particulier la température. Le programme thermique reporté sur le tableau suivant a été défini lors des études préexistantes au CEA (cf. paragraphes I.4.1 et II.4.2) et il est utilisé, sauf indication contraire, pour les différentes expériences réalisées.

Tableau III.6. Programme thermique utilisé pour les différentes expériences réalisées

Moyen d'investigation	Thermobalance	Four
Vitesse de chauffe (°C/min)	3	3,18
Palier de température (°C)	660	660
Durée du palier (h)	2	2

Notons que, pour avoir une température de 660 °C au niveau de l'échantillon, nous devons fixer des températures légèrement supérieures respectivement de 700 °C et 725 °C pour la consigne de la thermobalance et du four.

Rappelons aussi que la thermobalance couplée à différentes techniques analytiques (µ-GC, SPA, SPME) a été utilisée pour définir les cinétiques de dégagement gazeux. Pour avoir une réponse analytique suffisante la masse de la résine introduite à chaque essai est de l'ordre de 500 mg, sauf indication contraire. Pour une masse d'échantillon aussi importante, il est nécessaire d'utiliser un montage de thermobalance en analyse thermique seule du fait de la taille du creuset. Parallèlement, des essais ont été effectués sur le four. Les masses des échantillons varient, dans ce cas, entre 3 et 10 g.

III.3.3. GAZ PERMANENTS

III.3.3.1. Aspect qualitatif

Le four et la thermobalance ont été couplés à un µGC qui permet l'analyse des gaz permanents.

III.3.3.1.1. Analyse par thermogravimétrie

Le traitement de 500 mg de résine en thermobalance donne les résultats présentés sur la figure III.18.

Les principaux gaz dégagés au cours de la pyrolyse sont H_2, CO, CO_2, CH_4, C_2H_2, C_2H_4, H_2O (l'eau n'est pas représentée sur la figure car son temps de rétention change d'un prélèvement à l'autre et son analyse n'est pas quantitative). Conformément aux résultats obtenus par spectromètre de masse présentés précédemment, un dégagement de CO_2 commence à une température d'environ 50 °C et s'étale jusqu'à 135 °C (un pic maximum est détecté à une température proche de 117 °C). A partir de 300 °C les espèces CO, CO_2, CH_4, C_2H_6 et C_2H_4 dominent. Ces dégagements importants diminuent assez rapidement. Un regain de dégagement est observé et d'autres pics de gaz sont détectés pour différentes valeurs de température (CH_4 vers 520 °C, H_2 vers 650 °C…). Un dégagement important d'hydrogène se produit à environ 400 °C et il augmente progressivement jusqu'à la température de palier. Dès la stabilisation de la température à la valeur de 660 °C (palier), ce dégagement diminue,

mais il persiste jusqu'à la fin du palier. Des teneurs en CO_2 non nulles semblent montrer une activité de consommation de carbone presque jusqu'à la fin de l'essai.

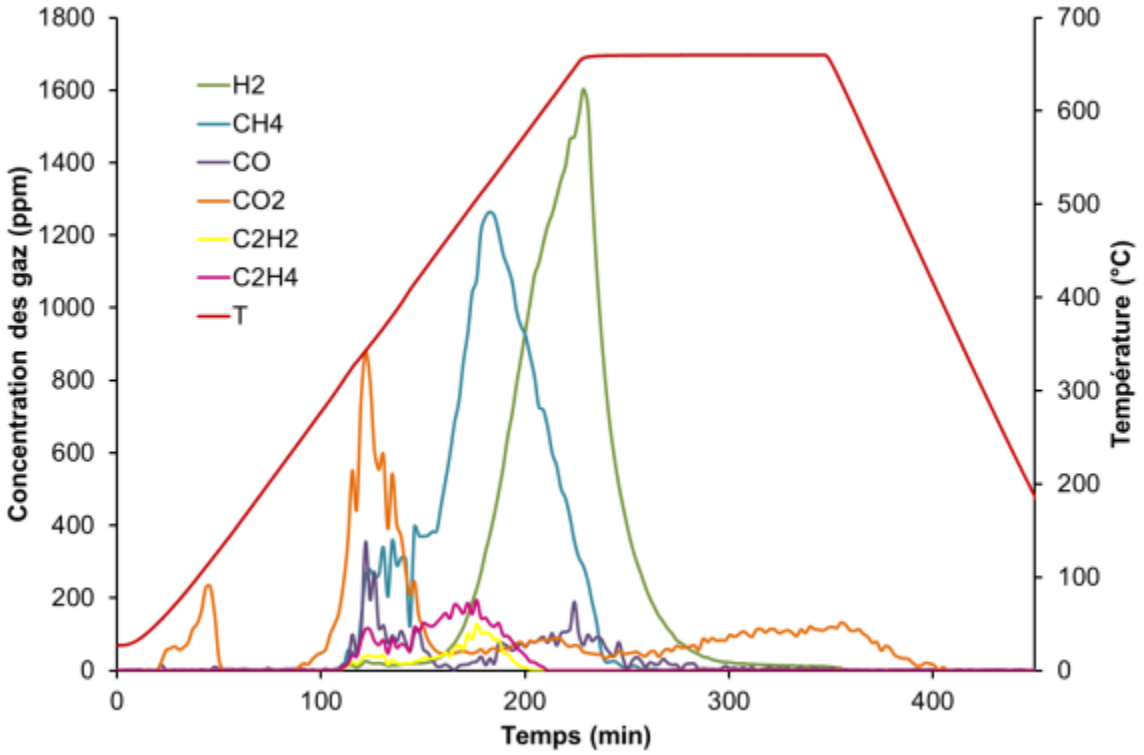


Figure III.18. Température et dégagements gazeux au cours de la pyrolyse de la résine en thermobalance (analyses par µ-GC)

Afin de faire la liaison avec la cinétique globale, nous représentons les courbes ATG et ATD avec les gaz permanents respectivement sur les figures III.19 a et b. Comme nous ne pouvons pas coupler l'ATD pour ce type d'essai (masse de 500 mg), nous représentons la variation ATD de l'essai réalisé avec une masse de 50 mg.

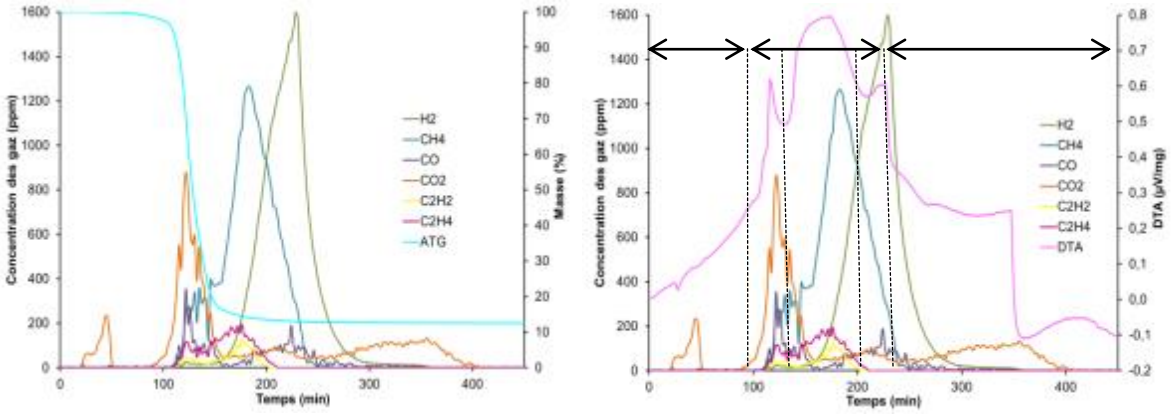


Figure III.19. Courbes ATG (a) et DTA (b) superposées avec les dégagements de gaz permanents

Nous retrouvons ici les trois étapes trouvées au cours de l'interprétation des analyses ATG et DTG (cf. paragraphe III.2.2 de ce chapitre). Les gaz permanents ne sont pas les seuls produits de la dégradation thermique de la résine époxy. Nous constatons cependant que leur présence est en cohérence avec l'existence de trois étapes de dégradation.

Étape 1: déshydratation et transition vitreuse.

Étape 2 : les émissions de gaz et la superposition des différents signaux (ATD, perte de masse) contribuent à la définition de trois séquences de dégradation. Le premier pic exothermique observé à 352 °C correspond bien aux premiers dégagements des différents gaz présents. La majorité de la masse est perdue au cours de cette première partie. Au cours de la deuxième partie, qui se caractérise par un pic ATD plus large, nous remarquons la génération de CH_4, C_2H_2, C_2H_4 et H_2. De faibles dégagements de CO et un pic de H_2 sont encore détectés au cours de la troisième partie.

Étape 3: au cours de cette étape, un dégagement de CO_2 jusqu'à la fin de l'essai a été constaté.

III.3.3.1.2. Analyse avec le four d'essai

La représentation de différents gaz permanents dégagés dans le four d'essai CEA est donnée sur la figure III.20.

Ces graphiques sont en cohérence globale avec les résultats des essais en thermobalance. A noter qu'au cours de cet essai, le four a été couplé à différentes techniques complémentaires de prélèvement/échantillonnage des goudrons à savoir la SPA, la SPME, le Tar Protocol et le µGC (cf. paragraphe II.3.2.2). La position de prélèvement représentative trouvée au cours de l'étude faite au début de la thèse sur l'hydrodynamique dans le four (cf. paragraphe II.4.2) a été utilisée pour les analyses SPA, SPME. Le prélèvement de gaz pour la µGC a été effectué en sortie du TAR Protocol (position non représentative (figure II.13)). Ce fait peut augmenter les incertitudes sur les résultats quantitatifs en raison de la sensibilité importante de ces résultats à la position de prélèvement, comme montré dans l'annexe II.7.

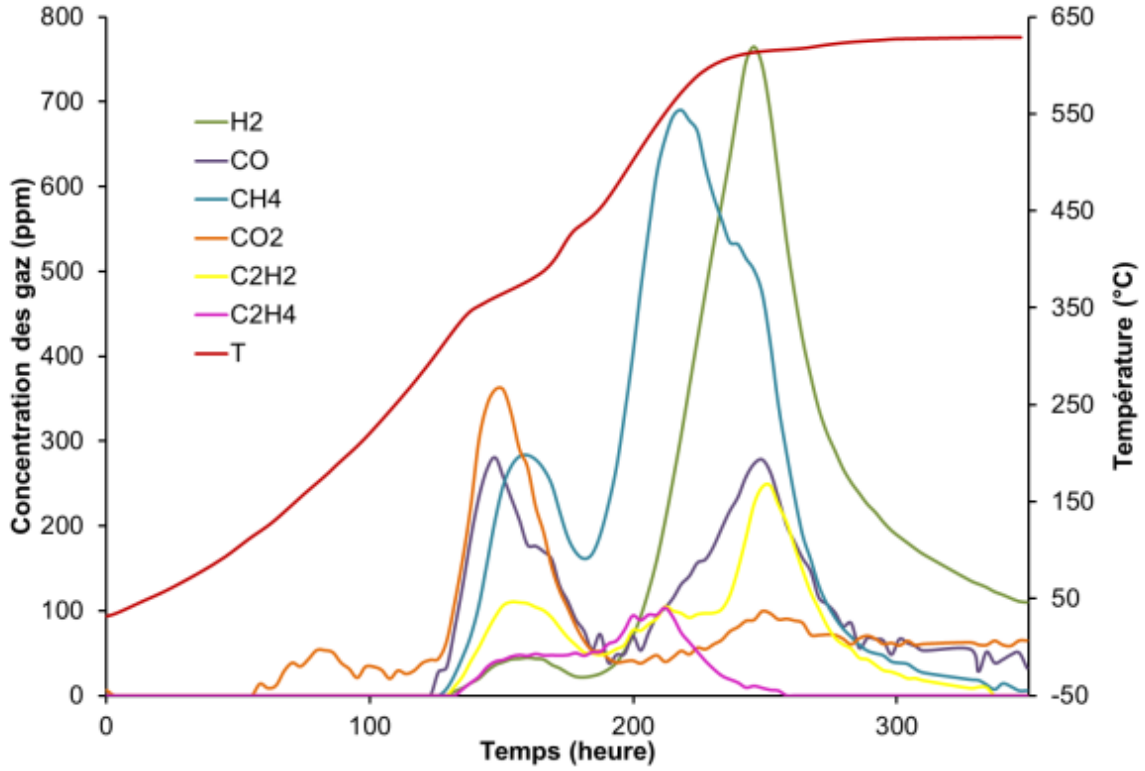


Figure III.20. Gaz générés au cours de la pyrolyse (Essai Four)

III.3.3.2. Quantification

Afin de déterminer les quantités des gaz dégagés au cours de la pyrolyse, nous avons procédé au calcul des aires des pics. En prenant comme hypothèse que les quantités sont proportionnelles aux teneurs, les quantités émises sont proportionnelles aux surfaces des pics. La quantité totale de chacun des gaz a alors été déterminée. Un exemple de calcul et les hypothèses formulées sont donnés dans l'annexe III.1. Il faut noter que nous n'avons pas pris en considération dans le calcul la quantité d'eau dégagée. Elle sera déterminée par bilan après détermination de la quantité des goudrons à la fin de ce chapitre. Le tableau suivant donne les pourcentages des différents gaz dégagés par rapport à la masse initiale de la résine pour différents essais réalisés à la fois sur la thermobalance et sur le four.

Tableau III.7. Calcul de pourcentages des différents gaz dégagés au cours du traitement de la résine seule

	Masse initiale (mg)	% des gaz permanents	Pourcentage des gaz dégagés par rapport à la masse initiale					
			H_2	CH_4	CO	CO_2	C_2H_2	C_2H_4
Thermobalance	525,8	6,5	0,31	2,25	0,66	3,51	0,21	0,53
	501,4	6,51	0,31	2,25	0,66	3,52	0,21	0,53
	500,9	5,96	0,29	2,11	0,48	3,12	0,21	0,52
	Moyenne	6,32±0,31	0,30±0,01	2,20±0,08	0,60±0,10	3,38±0,23	0,21±0,0	0,53±0,01
Four	8 (g)	3,76	0,14	0,83	1,09	0,82	0,64	0,24

Nous remarquons une bonne répétabilité des résultats en thermobalance. La quantité totale des gaz permanents dégagés représente un pourcentage massique de l'ordre de 6,32±0,3 % de la masse initiale de la résine. La perte de masse observée s'explique donc majoritairement par la production des goudrons.

Bien que les résultats sur le four aient une allure semblable à ceux obtenus par thermobalance, nous constatons que les gaz permanents ne représentent que 3,76 % de la perte de masse au lieu de presque 6,5 % en thermobalance. Nous ferons l'hypothèse que cette différence peut s'expliquer par la position non représentative du prélèvement de gaz. Les incertitudes sur les calculs pour les gaz permanents sont faibles (de l'ordre de 2 %) (Annexe III.1). Cependant au-delà de ces incertitudes viennent se greffer les problèmes de représentativité des prélèvements et les difficultés d'analyses en sortie du four. Afin de diminuer les incertitudes, des changements ont été déjà réalisés sur le four d'essai au cours de ces travaux. Ce dernier a été équipé d'une nouvelle bride permettant de réaliser différents prélèvements dans la position représentative. Un débitmètre volumique a également été installé pour mesurer le débit à la sortie du four. Les expériences avec ces changements techniques n'ont par contre pas pu être réalisés dans le cadre de ces travaux et constituent une perspective.

III.3.3.3. Influence de la présence d'UO_2 sur la cinétique de dégradation

Avant de passer à la modélisation des dégagements des gaz, nous allons poursuivre l'étude de l'influence de la présence de dioxyde d'uranium. De nouveaux essais ont été réalisés en présence d'UO_2 en utilisant la thermobalance. Les gaz dégagés ont été suivis par chromatographie gazeuse, ce qui permet la quantification de ces derniers. Les résultats sont représentés sur la figure III.21. Nous constatons une allure semblable aux résultats trouvés précédemment (cf. figure III.18). Le premier pic

de CO_2 a été détecté à une température d'environ 110 °C contre 115 °C dans le cas de traitement de la résine seule. Les températures des pics des autres gaz sont presque semblables. De même que précédemment, nous calculons les quantités des différents gaz dégagés et nous déterminons les pourcentages associés pour deux essais réalisés sur la thermobalance. Les résultats sont affichés dans le tableau III.8.

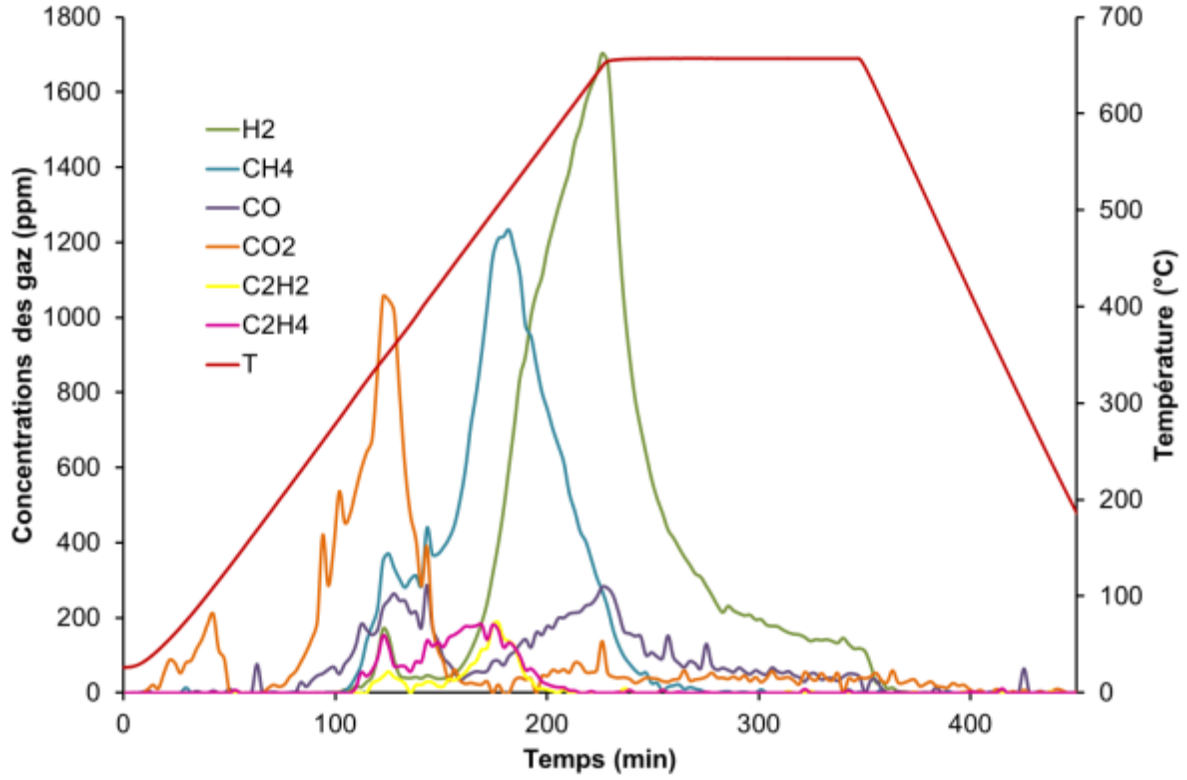


Figure III.21. Température et dégagements gazeux au cours de la pyrolyse de la résine en présence d'UO_2 en thermobalance

Tableau III.8. Calcul des pourcentages des différents gaz dégagés au cours du traitement de la résine en présence d'UO_2

Masse initiale (mg)		% des gaz permanents	Pourcentage des gaz dégagés par rapport à la masse initiale (%)					
Résine	UO_2		H_2	CH_4	CO	CO_2	C_2H_2	C_2H_4
502,9	501,7	8,84	0,36	2,66	0,78	4,16	0,25	0,63
500,9	500,0	8,97	0,48	2,51	0,75	4,32	0,27	0,64
Moyenne		8,91±0,09	0.42±0.08	2,59±0,12	0,77±0,02	4,24±0,11	0,26±0,01	0,64±0,01

Globalement, nous remarquons une augmentation de la quantité des gaz dégagés. Un pourcentage massique de 8,91±0,09 % en cas de traitement en présence de l'UO_2 contre 6,32±0,31 % dans le cas de la pyrolyse de la résine seule. Cette augmentation n'est pas remarquée pour un seul gaz en particulier, mais sur la globalité des dégagements par une légère augmentation pour chacun d'entre eux. Comme les gaz permanents ne représentent pas la partie majoritaire, nous restons réservés sur cette influence et nous la vérifierons sur le dégagement des goudrons.

III.3.3.4. Modélisation

La quantification des gaz dégagés permet de vérifier la répétabilité des résultats. Pour chaque espèce gazeuse les quantités totales sont répétables. La variation globale des concentrations au cours du temps va provoquer des changements de concentrations au voisinage du combustible. Afin d'avoir un modèle représentatif de la composition au voisinage de ce dernier, l'idée est de modéliser la dégradation de la résine époxy comme la somme des cinétiques de dégradation des différents composés dégagés. Ainsi, afin de déterminer ces cinétiques de dégagements des gaz générés au cours de la pyrolyse de la résine époxy on considère la réaction suivante :

A (solide) → A (gaz)

La masse initiale de A dans la phase solide est, par hypothèse, égale à la masse totale de gaz dégagé. La méthode de calcul de cette masse est donnée dans l'annexe III.1.

Supposons que, pour chacun des pic de gaz A, cette réaction est caractérisée par un degré d'avancement $\alpha_{A(s)}$. La vitesse de réaction peut être écrite alors sous la forme suivante (cf. paragraphe III.2.3 de ce chapitre):

$$\frac{d\alpha_{A(s)}}{dt} = k_{0A(s)}\exp(\frac{-E_{A(s)}}{RT})(1-\alpha_{A(s)})^{\beta_{A(s)}} \quad \text{Eq. III.22}$$

$$\alpha_{A(s)} = \frac{w_{A(s)0}-w_{A(s)}}{w_{A(s)0}-w_{A(s)f}} \quad \text{Eq. III.23}$$

Avec

$w_{A(s)0}$: la masse initiale de A dans la phase solide ;

$w_{A(s)}$: la masse de A dans la phase solide à un instant t correspond à la différence entre la masse initiale de A dans la phase solide et l'intégrale de la masse de gaz libéré de t=0 à l'instant t ;

$w_{A(s)f}$: la masse finale de A dans la phase solide, prise nulle par hypothèse ;

$k_{0A(s)}$: le facteur pré-exponentiel concernant l'espèce A ;

$E_{A(s)}$: l'énergie d'activation concernant l'espèce A ;

$\beta_{A(s)}$: l'ordre de réaction concernant l'espèce A ;

En arrangeant cette équation nous pouvons écrire :

$$\frac{dn_A}{dt} = \frac{1}{(n_{A(s)0})^{(\beta_{A(s)}-1)}} k_{0A(s)}\exp(\frac{-E_{A(s)}}{RT})(n_{A(s)})^{\beta_{A(s)}} \quad \text{Eq. III.24}$$

$$\frac{dn_A}{dt} = K_{A(s)}\exp(\frac{-E_{A(s)}}{RT})(n_{A(s)})^{\beta_{A(s)}} \quad \text{Eq. III.25}$$

Avec $K_{A(s)} = \frac{k_{0A(s)}}{(n_{A(s)0})^{(\beta_{A(s)}-1)}}$

$n_{A(s)}$: le nombre de moles de A dans la phase solide à un instant t

$n_{A(s)0}$: le nombre de moles initial de A dans la phase solide

$\frac{dn_A}{dt}$: vitesse de consommation de A dans la phase solide (mol/s), égale à la vitesse de production de A dans la phase gazeuse.

Au cours de la première partie de ce chapitre nous avons montré l'efficacité de la méthode des moindres carrés pour l'estimation des paramètres de la cinétique de dégradation thermique de la résine ; nous allons donc l'utiliser pour estimer les paramètres des cinétiques de dégagement des gaz au cours du temps. Nous avons pris le gaz H_2 comme exemple. Nous avons estimé les différents paramètres cinétiques qui vérifient l'équation III.22. Notons que nous avons pris les valeurs expérimentales correspondant au cas du traitement de la résine seule. Les différents paramètres cinétiques estimés pour ce gaz sont égaux à : $5{,}5.10^4$ s^{-1}, 132,89 kJ/mol et 1,34 respectivement pour $k_{0H2(s)}$, $E_{H2(s)}$ et $\beta_{H2(s)}$. La figure suivante montre les variations de $\alpha_{H2(s)}$ calculées et expérimentales en fonction du temps. Les résultats montrent un bon accord entre les deux courbes.

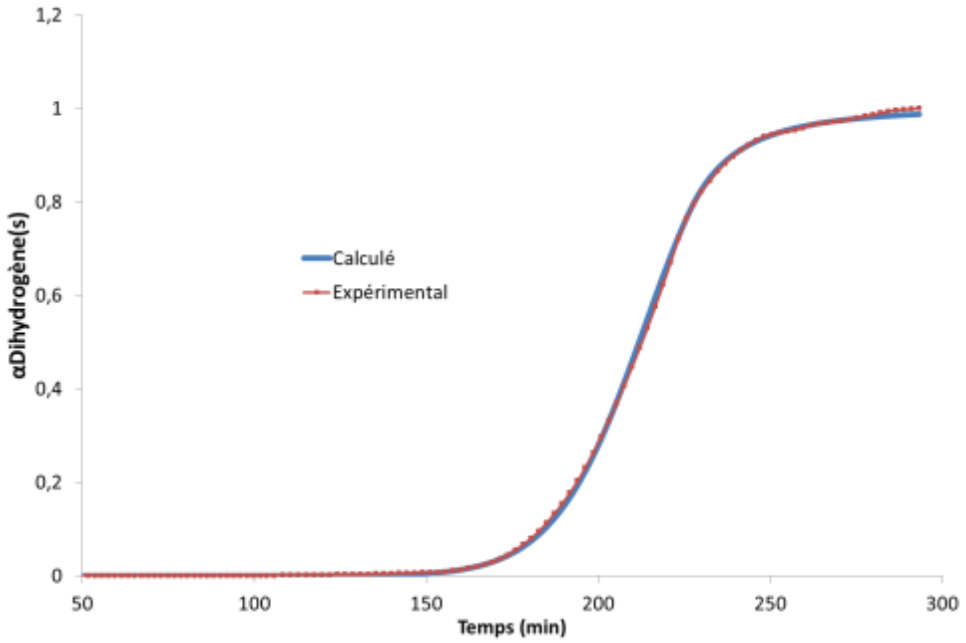


Figure III.22. Comparaison modèle et expérience (degré d'avancement de H_2 dégagé)

III.3.4. GOUDRONS

Afin d'apporter des informations complémentaires sur les espèces gazeuses de type COV/HAP générées lors du désaralditage, les deux installations thermiques (thermobalance et four) disponibles ont été instrumentées avec les méthodes de prélèvement SPA, SPME et Tar Protocol. Une série d'essais de pyrolyse en four de désaralditage et en thermobalance a été conduite dans le but d'en tirer des points de comparaison et d'ajuster au besoin l'analyse SPA/SPME afin de la rendre plus quantitative (sachant qu'elle est plus simple à mettre en œuvre que le Tar Protocol).

III.3.4.1. Espèces générées : aspect qualitatif

Une première série de caractérisations qualitatives des composés organiques contenus dans les gaz de pyrolyse de l'époxy a été réalisée sur le four d'essai afin de tester les protocoles de prélèvement.

III.3.4.1.1. Résultats Tar Protocol

Nous avons présenté dans le paragraphe II.3.2.2.3 le schéma de principe du Tar Protocol simplifié mis en place pour le traitement des goudrons. Pour des raisons de difficulté d'implantation en zone ICPE

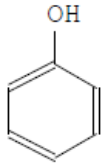
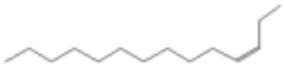
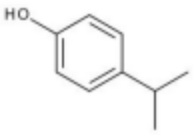
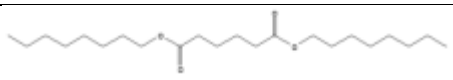
et de quantification en cas d'utilisation couplée à la thermobalance (faible quantité de résine), ce dispositif a été couplé seulement au four d'essai. Une description des essais et de la qualification de cet appareil sont données dans l'annexe III.2.

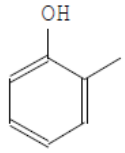
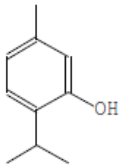
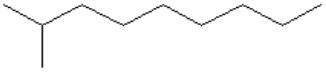
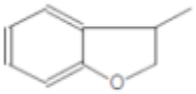
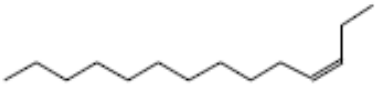
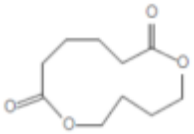
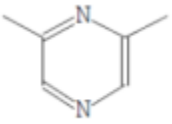
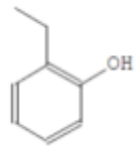
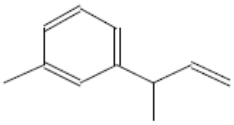
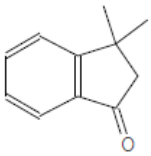
Il faut rappeler qu'au cours de toutes les expériences réalisées en couplant le four et le Tar Protocol, une position de prélèvement non parfaitement représentative a été utilisée. La position représentative a été utilisée pour les prélèvements SPA/SPME (cf. figure II.13 du chapitre II). Ceci signifie que les données quantitatives issues du Tar Protocol doivent être considérées avec précaution, en raison d'un probable biais d'échantillonnage.

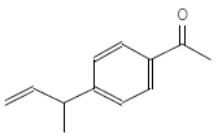
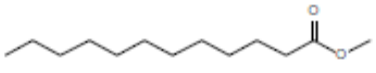
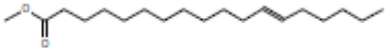
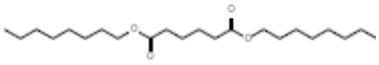
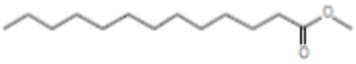
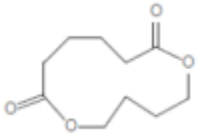
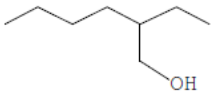
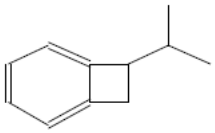
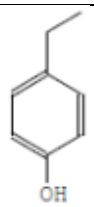
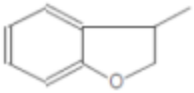
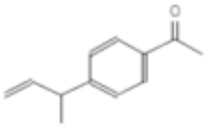
Suite à l'échantillonnage, les goudrons récupérés ont été envoyés, pour les analyses, à des laboratoires extérieurs : le service commun de spectrométrie de masse et de chromatographie de l'Université de Lorraine et la société Floralis/Ecometrix à Grenoble. Ceux-ci ont pris en charge l'analyse chromatographie gazeuse/ spectrométrie de masse (CG/SM). Les échantillons sont la récolte de l'ensemble de 6 flacons et ils ont été dilués par de l'isopropanol lors du nettoyage des éléments du Tar Protocol (tuyaux, verrerie) pour la récupération de tous les composés déposés. Les masses de résine utilisées dans le four sont comprises entre 3 et 10 g. Le programme de température est celui présenté dans le tableau III.6. Les résultats d'analyse ont permis la détection de seulement une dizaine de composés organiques absorbés par l'isopropanol présent dans la somme des flacons laveurs du Tar Protocol.

Afin de vérifier que le facteur dilution n'a pas d'influence notable sur les résultats, des analyses ont été effectuées sur des échantillons issus seulement du premier et deuxième flacons (sans dilution). Les principaux composés issus de la dégradation de la résine époxy détectés par le Tar Protocol, ainsi que leurs formules chimiques, sont donnés dans le tableau suivant. Sur ce tableau nous affichons aussi les numéros des flacons où les composés sont détectés. Les résultats montrent la détection d'un nombre plus important de composés : une trentaine dans le flacon FL1 et une quinzaine dans le flacon FL2. Les spectres sont donnés dans l'annexe III.3.

Tableau III.9. Principaux composés détectés par Tar Protocol

Composé	Formule chimique	Flacons
Phénol		FL1-6, FL2, FL1
3-Tétradécène, (Z)-		
Phénol, 4-(1-methylethyl)		
1-Dodecanol		
Hexanedioic acid, dioctyl ester		

Phenol, 2-methyl-		FL1-6, FL1
Dodecane		
Thymol		FL1-6
Nonane, 2-methyl-		
Cyclopropane, nonyl-		
3-Methyl-2,3-dihydro-benzofuran		FL2, FL1
3-Tetradecene, (Z)-		
1,6-Dioxacyclododeca		
Pyrazine, 2,6-dimethyl-		FL1
Phenol, 2-ethyl-		
Benzene, 1-methyl-3-(1- methyl-2-propenyl)		
1-Dodecene		
Tridecane		
1H-Inden-1-one,2,3-dihydro-3,3-dimethyl-		

Ethanone, 1-[4-(1-methyl- 2-propenyl)phenyl]		
Dodecanoic acid, methyl ester		
Allyl n-octyl ether		
1-Hexadecene		
1-Docosene		
12-Octadecenoic acid, methyl ester		
Hexanedioic acid, dioctyl ester		
Tridecanoic acid, methyl ester		
1,6-Dioxacyclododecane-7,12-dione		
2-Dodecene, (E)-		
1-Hexanol, 2-ethyl-		
Bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-triene, 7-isopropyl		
Phenol, 4-ethyl-		
3-Methyl-2,3-dihydro-benzofuran		
Ethanone, 1-[4-(1-methyl-2-propenyl phenyl]		
n-Heptadecanol-1		

Nous remarquons l'existence de différents composés dans les flacons FL1 et FL2 qui sont détectables dans le cas du mélange des 6 flacons avec dilution par l'isopropanol, à savoir : le phénol ; le 3-

Tetradécène, (Z)- ; le phénol, 4-(1-methylethyl) ; le 1-dodécanol ; le hexanedioic acid, dioctyl ester ; le phénol, 2-methyl- et le dodécane (les 7 premières lignes du tableau). Ces composés peuvent être considérés comme majoritaires lors de la dégradation de la résine époxy. D'autres composés ont été détectés uniquement dans le cas de la dilution comme le thymol, le nonane, 2-methyl- et le cyclopropane, nonyl-. Ces composés peuvent être également considérés comme majoritaires ; ils proviennent des autres flacons non analysés séparément. Le reste des composés affichés dans le tableau sont uniquement présents dans les flacons non dilués (FL1 et FL2). Ils sont minoritaires par rapport aux autres goudrons. Malgré le facteur de dilution important, l'étude a permis de mettre en évidence les composés de dégradation prépondérants lors de la dégradation thermique de la résine.

III.3.4.1.2. Premiers résultats SPA/SPME

Les techniques SPA/SPME ont été utilisées sur le four d'essai et un four de laboratoire Ecometrix pour suivre les gaz dégagés au cours de la dégradation de la résine époxy. Deux essais préliminaires ont été effectués sur le four d'essai CEA en couplant les deux techniques d'analyse SPA et SPME. Le schéma de principe des prélèvements est décrit dans la figure III. 23.

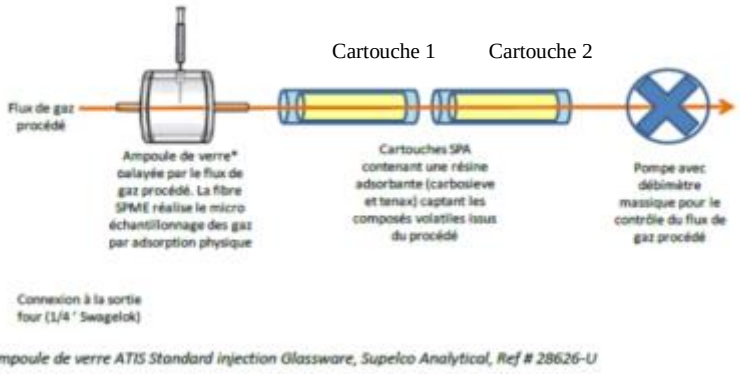


Figure III.23. Schéma de principe du montage réalisé

Deux types de prélèvements ont été réalisés :

- prélèvements sur cartouche SPA (Solid Phase Adsorbant) avec support Tenax / carbosieve SIII ;

- prélèvements sur seringue SPME (Solid Phase Micro Extraction) avec supports PDMS et DVB/PDMS.

Deux « blancs d'ambiance » avant pyrolyse de la résine ont été réalisés sur cartouche SPA et fibre SPME.

La durée du prélèvement est de 30 min par support, qu'il s'agisse de cartouche SPA ou de seringue SPME, avec un débit de gaz fixé à 25 ml/min. Après prélèvement, les cartouches et les fibres sont envoyées au laboratoire Ecometrix/Floralis où elles sont conservées à 4 °C dans l'obscurité jusqu'à analyse. A noter que l'analyse des prélèvements a été réalisée dans les 72 heures suivant l'échantillonnage, ceci afin de limiter autant que possible des pertes par désorption.

Toutes les cartouches utilisées dans cette étude par le laboratoire Ecometrix ont été analysées par GC/MS après thermodésorption dans un Automated Thermal Desorber (ATD) à 320 °C pendant 20 min. Les fibres SPME sont désorbées dans l'injecteur du GC/MS, à 250 °C pendant 5 min. L'identification des composés se fait par interprétation des spectres de masses. La présence de certains composés d'intérêt peut être confirmée par l'injection directe de ces molécules à l'état pur dans le système d'analyse pour procéder à des comparaisons.

Le dispositif choisi initialement pour les prélèvements via SPME présente plusieurs contraintes évidentes, dont notamment l'utilisation d'une ampoule de prélèvement « monosepta » en verre, fragile et source potentielle de fuite lors de son installation. Un système de prélèvement alternatif est envisagé à terme.

Au cours de ces essais, la répétabilité des tests n'a pas été démontrée, bien que deux expériences aient été réalisées dans des conditions de température proches. En effet, les blancs d'ambiance des deux expériences présentent des différences significatives en termes de COV présents. De nombreux composés sont retrouvés dans le blanc d'ambiance du deuxième test contrairement au premier test, suggérant une pollution du four d'une expérience sur la suivante. Cette différence sur les conditions initiales dans le four implique une difficulté évidente dans l'interprétation des données en rapport avec les conditions de pyrolyse. Il convient donc de veiller à un parfait nettoyage du système (oxydation sous air) avant toute manipulation dans la suite de l'étude. Compte tenu de ce bruit de fond, l'interprétation quant à l'émission des composés émis lors du deuxième test est hasardeuse. Il faut noter aussi qu'au cours de ces deux expériences, des différences inter-test ont été détectées. Elles peuvent s'expliquer du fait que la manipulation de la ligne de gaz lors de la mise en place des prélèvements et leur retrait nécessitant l'ouverture du circuit de prélèvement et a pu entrainer un apport d'air ponctuel et incontrôlé, modifiant ainsi les conditions thermodynamiques de pyrolyse et changeant ainsi la composition des gaz émis. Le système de prélèvement a été adapté pour les expériences suivantes. A cause de ces différents problèmes techniques, seules les grandes conclusions sont présentées ci-après. Les résultats de la première expérience sont détaillés et discutés dans l'annexe III.4. Les différents composés détectés par ces techniques sont présentés dans le tableau III.10, avec ceux détectés en thermobalance en présence et en absence d'UO_2.

- Résultats de l'échantillonnage sur cartouches SPA

Suite à ces tests, la présence de COV de type benzène, toluène et éthylbenzène a été remarquée. Nous avons constaté la présence de composés sur les deuxièmes cartouches. Ce constat n'a pas d'incidence en termes d'analyse qualitative mais, d'un point de vue quantitatif, il a été nécessaire de modifier les conditions de prélèvement pour les expériences suivantes afin de ne pas saturer les phases adsorbantes et garantir les mesures des concentrations. Il est donc important d'adapter le système de prélèvements à cette problématique si nous voulons obtenir des résultats quantitatifs fiables. Des prélèvements sur de plus courtes durées ont été réalisés dans la partie de l'étude des cinétiques d'émissions (paragraphe III.3.4.3).

De nombreux composés (un nombre plus important que ceux détectés par Tar Protocol) ont pu être retrouvés sur les cartouches de prélèvements SPA montrant une diversité importante de composés chimiques issus de la pyrolyse de la résine. Les composés émis évoluent différemment au cours du procédé de pyrolyse. Nous retrouvons : composés oxygénés (phénol et phénols substitués…), cyclopentane 1,2-diméthyl, cyclopropane pentyl, 1 H-pyrrole 2,5-diméthyl, pyridine 2-méthyl…

D'autres composés organiques de type semi volatils tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) ont également été retrouvés lors de l'expérience et sont majoritairement émis à des températures entre 300 et 400 °C.

- Résultats de l'échantillonnage sur fibres SPME

Les fibres SPME ont permis d'identifier des composés phénolés, des alcanes, des alcènes et des HAP légers de type naphtalène, phénanthrène et anthracène. Cependant, les chromatogrammes issus des prélèvements sur seringues SPME sont très peu chargés en composés. Les prélèvements sur fibres n'ont pas permis de suivre les émissions de COV/COSV au même titre que les prélèvements sur cartouches SPA.

A cause d'éventuels phénomènes de perçage (saturation) des différents supports utilisés et d'autres limitations des systèmes mis en place, des essais ont été réalisés sur un four tubulaire implanté dans le laboratoire Ecometrix pour avoir des conditions mieux maitrisées et vérifier/confirmer les résultats trouvés sur le four CEA. L'objectif de cette partie est d'optimiser les techniques d'échantillonnage des fumées notamment, de confirmer la répétabilité des expériences. L'annexe III.5 présente la description du dispositif expérimental ainsi que les résultats trouvés. Ces expériences ont pu démontrer une très bonne linéarité des concentrations des produits émis en fonction des masses introduites dans le four. Ce résultat indique que la réaction de pyrolyse dans les conditions testées est reproductible en fonction des différentes masses de résine traitées. Il est à noter que les chromatogrammes des cartouches SPA obtenus lors de ces tests sont très chargés en composés en comparaison de ceux obtenus lors des premiers tests sur le four du CEA. A contrario, les résultats des fibres SPME pour le four CEA et le four Ecometrix ont montré des profils chromatographiques similaires.

A partir des résultats obtenus sur les deux fours, nous pouvons constater que de nombreux composés ont pu être retrouvés notamment sur les cartouches de prélèvements SPA montrant une diversité importante de composés chimiques issus de la pyrolyse de la résine époxy. Le plus grand nombre de composés a été observé au cours des expériences effectuées en laboratoire Ecometrix. La SPME a permis de détecter un nombre moins important de composés que la SPA mais les résultats sont similaires entre les deux fours. Par comparaison avec les résultats du Tar Protocol, ces deux techniques ont permis de détecter un nombre plus important de composés. Cependant, certains composés sont toujours présents selon les différentes techniques à savoir : le 1-dodécanol et les dérivés phénolés. Il faut noter qu'il convient de modifier le système de prélèvements des gaz afin de faciliter le changement des cartouches et des seringues sans risquer de perturber le procédé (apport d'O_2 notamment). De plus, il est indispensable de s'assurer que le four ne contient plus de COV/COSV avant chaque nouveau test (modifications du processus de nettoyage: allonger le temps de nettoyage, balayer le four à l'aide d'un gaz inerte pendant plusieurs heures à haute température, etc.).

III.3.4.2. Définition du protocole analytique

Après l'identification des composés présents dans les fumées de pyrolyse, l'objectif de cette étape est de déterminer et calibrer les méthodes analytiques les plus pertinentes pour équiper le four pilote en conséquence. Il s'agit pour l'essentiel de déterminer de manière semi-quantitative les composés « majoritaires » présents dans les effluents issus des traitements thermiques de résines d'enrobage. Plusieurs compagnes d'essai ont été réalisées pour atteindre cet objectif.

III.3.4.2.1. Choix de la méthode de prélèvement

Pour avoir plus de précision sur les résultats trouvés (maitrise des conditions opératoires), en cherchant notamment des molécules représentatives du déroulement du procédé, le four (Ecometrix) a été réutilisé. L'objectif était de suivre l'évolution temporelle des émissions de COV dans les fumées de pyrolyse en fonction du programme de température du four (de 100 à 650 °C) et de déterminer le profil qualitatif des matrices gazeuses émises. Un Système de Prélèvement Automatique Compact (SyPAC) (Annexe III.6) a été utilisé pour faciliter le changement des cartouches SPA. Le schéma de principe et le protocole expérimental sont décrits succinctement en annexe III.6.

Pour étudier la variation des composés émis en fonction de la température, 7 prélèvements sur fibres SPME et sur cartouches SPA ont été réalisés lors de cette expérience. Le débit de prélèvement est de 15 ml/min. L'intervalle de prélèvement a été maintenu à 30 min. Le suivi de la température ainsi que les prélèvements associés sont présentés Figure III.24.

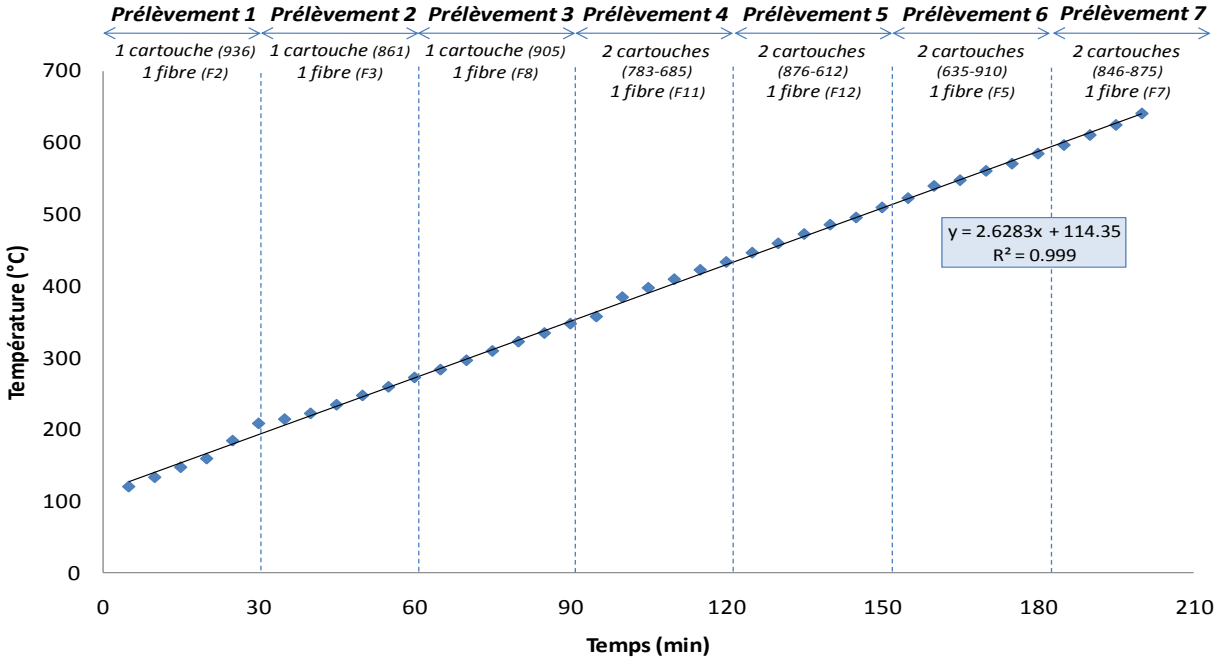


Figure III.24. Evolution de la température dans le four et prélèvements associés

Les chromatogrammes issus des 7 prélèvements sur support SPA sont présentés sur la figure III.25. Ils montrent une évolution du type de composés émis au cours du temps ainsi que de leur concentration, en fonction des températures du four (phénomène déjà observé sur le four CEA).

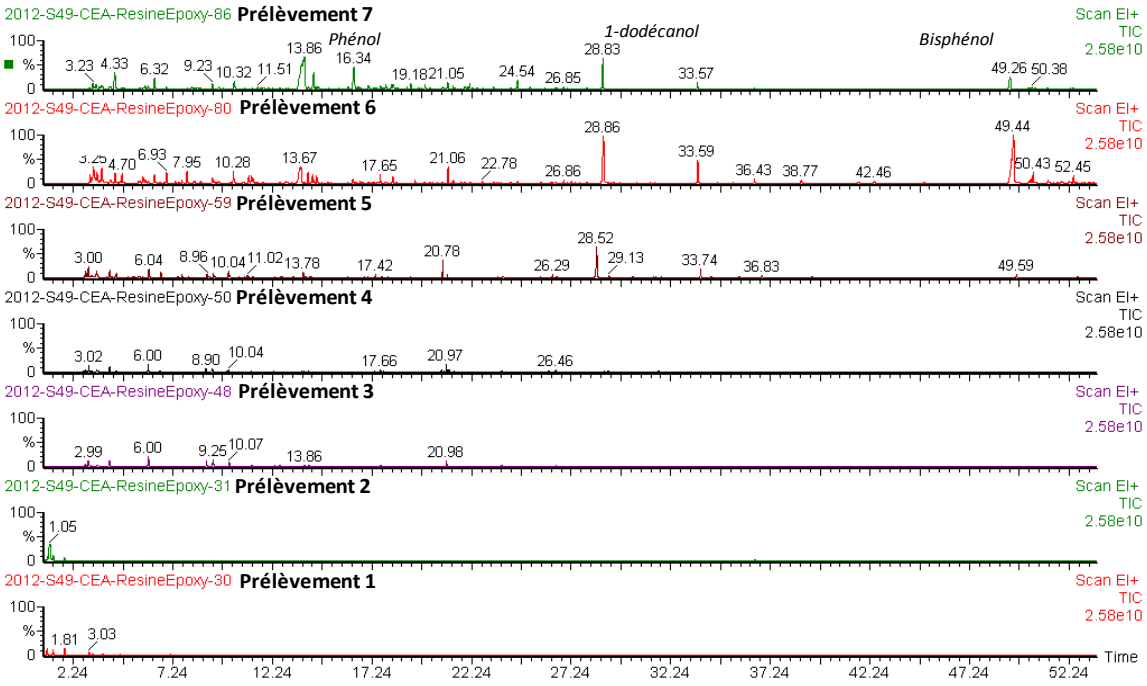


Figure III.25. Chromatogrammes issus des résultats d'analyses des cartouches SPA

Trois composés apparaissent majoritaires à partir de 400 °C : phénol, 1-dodécanol et bisphénol A. Les deux premiers composés sont également retrouvés comme majoritaires à l'issue des prélèvements sur fibres SPME (Figure III.26). Le bisphénol A, en revanche, est peu retrouvé au niveau des fibres SPME.

Les résultats des chromatogrammes issus des fibres SPME sont présentés sur la Figure III.26.

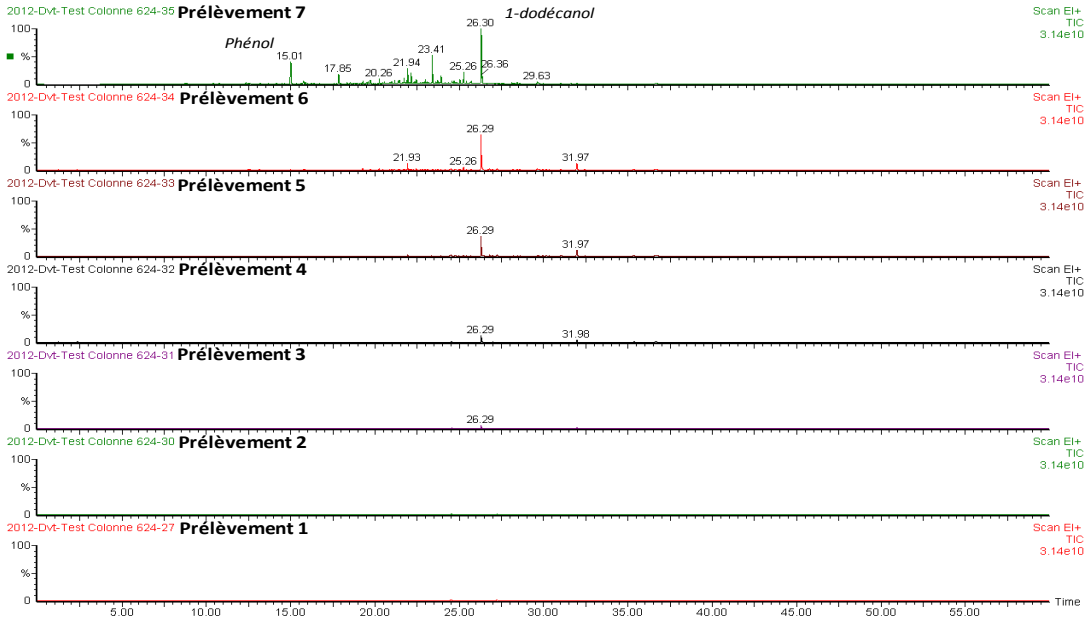


Figure III.26. Chromatogrammes issus des résultats d'analyses des fibres SPME

La SPME permet d'identifier de nombreux composés phénolés, alcanes, alcènes et HAP légers de type naphtalène, phénanthrène et anthracène mais cette technique semble moins exhaustive qualitativement et moins sensible que la SPA. La figure III.27 donne une comparaison entre les deux résultats trouvés par SPA et SPME.

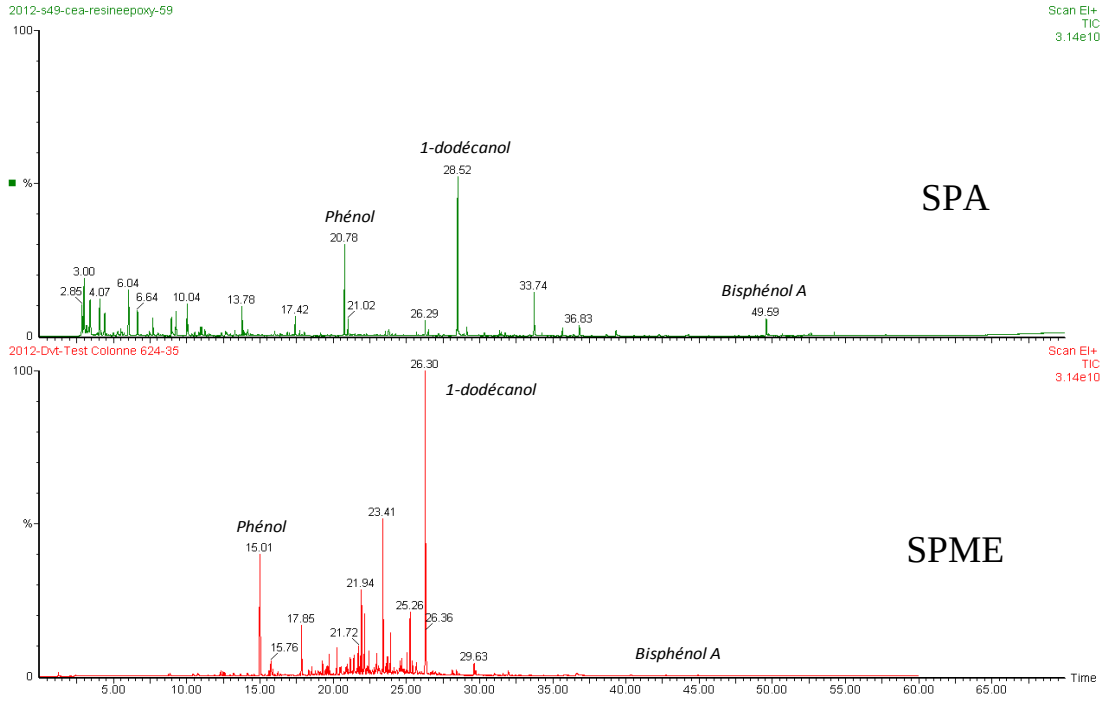


Figure III.27. Comparaison de chromatogrammes issus de fibre SPME et de cartouche SPA

La SPME ne devrait donc pas présenter un intérêt évident dans cette étude par rapport à la SPA. Cependant, quelques tests ont été réalisés en plus avec d'autres adsorbants en SPME (fibres plus polaires notamment : mélange de DVB/PDMS) car cette technique reste plus simple d'utilisation.

Les prélèvements sur cartouches SPA ont permis d'observer l'émission de nombreux COV (BTEX, composés aromatiques oxygénés ou non, alcanes, alcènes) et COSV (HAP) de manière plus

exhaustive que la SPME. Cette technique est donc celle qui sera privilégiée dans la poursuite de l'étude.

L'ensemble des composés détectés sera présenté après quantification dans le tableau III.10.

III.3.4.2.2. Identification des composés à suivre

La thermobalance, plus facile d'utilisation, permet aussi plus de souplesse que le pilote du CEA, compte tenu de son échelle réduite, et de sa plus grande facilité de nettoyage notamment. Les conditions au voisinage de l'échantillon sont mieux maitrisées (problématiques de gradient thermique et de la position du prélèvement sur le four CEA (cf. paragraphe II.4.2)). Pour ces raisons, la thermobalance a été utilisée pour suivre l'évolution des émissions et la définition des composés traceurs. Des essais complémentaires seront réalisés en parallèle sur le four CEA pour avoir des éléments de comparaison, qui serviront ultérieurement à l'extrapolation et à la définition du four à l'échelle finale. Il faut noter que la quantification des gaz générés a été faite dans un premier temps en équivalent toluène.

Pour identifier les composés « majoritaires » présents dans les effluents issus des traitements thermiques de résines d'enrobage à suivre, les résultats SPA ont été principalement utilisés. Cependant, une comparaison entre les différents composés détectés avec les différentes techniques d'échantillonnage a été faite. Les différents composés détectés sont affichés dans le tableau III.10. Les composés soulignés (composés phénolés, dodécanol…) sont ceux retrouvés également sur les analyses Tar Protocol. Ils peuvent être considérés comme « majoritaires ». Les résultats ont permis de constater que, quel que soit le type de four utilisé et la technique de prélèvement mise en place, on retrouve globalement les mêmes familles de composés majoritaires lors des différentes expériences avec notamment :

- les composés oxygénés ;
- les composés azotés ;
- les hydrocarbures aromatiques ;
- les hydrocarbures aliphatiques.

L'annexe III.7 détaille la répartition en pourcentage, par famille de composés, des différents composés retrouvés en fonction des techniques d'échantillonnage (SPA, SPME, Tar Protocol) utilisées et des expériences réalisées (four et thermobalance). Les pourcentages du phénol seul, dans les conditions utilisées, sont de l'ordre de 36 % et 45 % par rapport aux composés oxygénés retrouvés respectivement par SPA et par SPME. Ceux du phénol, 4,1-méthyl-éthyl sont égaux respectivement à 13 et 21 %, le dodécanol à 10 et 2 %. Ces composés forment à eux seuls entre 59 à 68 % des composés oxygénés retrouvés dans les différents prélèvements et il est intéressant de constater que les deux techniques permettent d'arriver à ces mêmes conclusions. A titre indicatif, pour cette famille de composés, les résultats de mesures du Tar Protocol montrent que le phénol, le phénol, 4,1-méthyl-éthyl, le dodécanol sont là aussi retrouvés comme étant majoritaires. Un autre composé, l'acide acétique, est également présent en quantité notable dans les analyses Tar Protocol.

Les composés azotés, majoritairement retrouvés par SPA et/ou par SPME, sont des dérivés de pyrazine et de pyridine, quelles que soient les techniques de prélèvement utilisées. A noter que les résultats des différentes mesures de Tar Protocol ne permettent pas d'observer autant de composés azotés que les deux autres techniques (SPA et SPME).

Les hydrocarbures aromatiques majoritairement retrouvés par les différentes techniques sont le benzène et ses dérivés (1-methyl-1-butenyl) ainsi que le toluène.

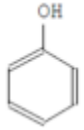
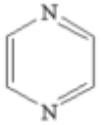
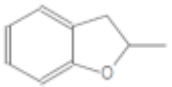
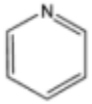
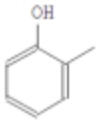
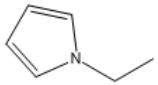
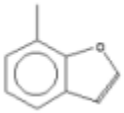
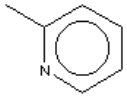
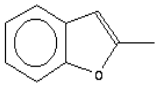
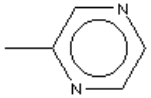
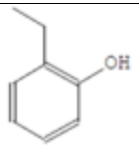
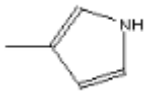
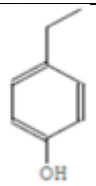
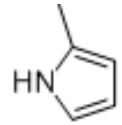
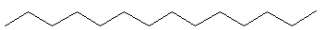
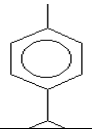
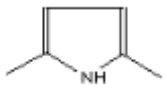
Les hydrocarbures aliphatiques majoritairement retrouvés par SPA et SPME sont des C_{10}, alcane et alcène alors que pour le Tar Protocol il s'agirait plutôt de C_{15} (alcane et alcène).

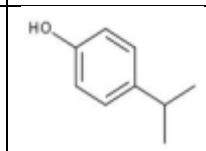
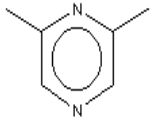
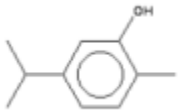
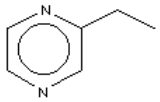
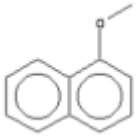
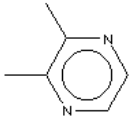
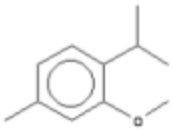
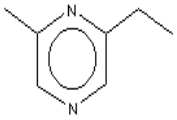
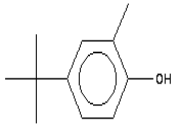
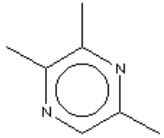
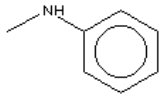
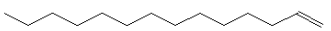
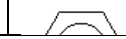
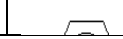
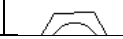
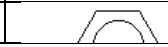
Il faut noter ici que les résultats SPME trouvés pendant les différents essais effectués ont permis d'observer des tendances significativement différentes d'un prélèvement à l'autre pour l'ensemble des familles de composés retrouvées. Les prélèvements ont permis de mesurer des quantités systématiquement plus importantes par rapport à celles retrouvées précédemment sur les essais four. Ceci peut s'expliquer par la plus faible sensibilité des fibres par rapport à la SPA pour cette problématique, qui ne permettrait pas de piéger correctement l'ensemble des composés en dessous d'une certaine concentration dans le four. Ce résultat confirme encore le choix de la SPA comme la technique la plus pertinente pour l'analyse des composés issus de la pyrolyse de la résine époxy.

Concernant le Tar Protocol, nous pouvons cependant supposer une sous-estimation des quantités de composés mesurées du fait du fort facteur de dilution lié à l'isopropanol imposé par le protocole. La position du prélèvement pourrait jouer aussi un rôle dans cette sous-estimation.

Dans la suite, des exemples de résultats SPA de ces expériences en utilisant la thermobalance en présence et en absence d'UO_2 et le four seront analysés. A cause de la grande variété de composés détectés et pour faciliter les interprétations, nous avons choisi de suivre la masse globale de chaque famille : composés oxygénés, composés azotés, hydrocarbures aliphatiques et hydrocarbures aromatiques.

Tableau III.10. Principaux composés à suivre

	Composé	Formule		Composé	Formule		Composé	Formule
Composés oxygénés	Phénol		Composés azotés	Pyrazine		Hydrocarbures aliphatiques	Heptane	
	Benzofuran			Pyridine			Octane	
	Phénol, 2-méthyl-			1H-Pyrrole, 1-éthyl-			Nonane	
	Benzofuran, 7-méthyl-			Pyridine, 2-méthyl-			Décane	
	Benzofuran, 2-méthyl-			Pyrazine, méthyl-			Undécane	
							Dodécane	
	Phénol, 2-éthyl-			1H-Pyrrole, 3-méthyl-			Tridécane	
	Phénol, 4-éthyl-			1H-Pyrrole, -méthyl-			Tetradécane	
	Benzene, 1-méthoxy-4-(1-méthylethyl)			1H-Pyrrole, -diméthyl-			Pentadécane	

	-							
	Phénol, 4-(1-méthyléthyl)			Pyrazine, 2,6-diméthyl-			Hexadécane	
	Phénol, 2-méthyl-5-(1-méthylethyl) -			Pyrazine, éthyl-			Heptène	
	Naphthalene, 1-méthoxy-			Pyrazine, 2,3-diméthyl-			Octène	
	Benzène, 2-méthoxy-4-méthyl-1-(1-méthyléthyl) -			Pyrazine, 2-éthyl-6-méthyl-			Nonène	
	Phénol, 4-(1,1-diméthyléthyl)-2-méthyl-			Pyrazine, triméthyl-			Decène	
	1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro-3,3,6-triméthyl-			Aniline, N-méthyl-			Undecène	
	Dodécanol						Dodécène	
	Hydrocarbures aromatiques						Tridecène	
	Composé	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	(m+p)-Xylène	o-Xylène	Tetradecène	
	Formule						Pentadecène	

							Hexadcène	

III.3.4.2.2.1. Thermobalance

Le tableau III.11 donne les intervalles de température des prélèvements pour un essai effectué sur la thermobalance.

Tableau III.11 : Conditions de prélèvements SPA

	T_i (°C)	T_f (°C)
P1	264	380
P2	393	477
P3	499	588
P4	605	657

Concernant la phase d'échantillonnage, la durée et le débit de prélèvement étaient respectivement de 30 min et de 20 ml/min pour la SPA et la SPME.

Les masses mesurées sur support SPA, en équivalent toluène, en fonction des températures initiales et finales (Ti-Tf) de prélèvement sont présentées sur la figure III.28.

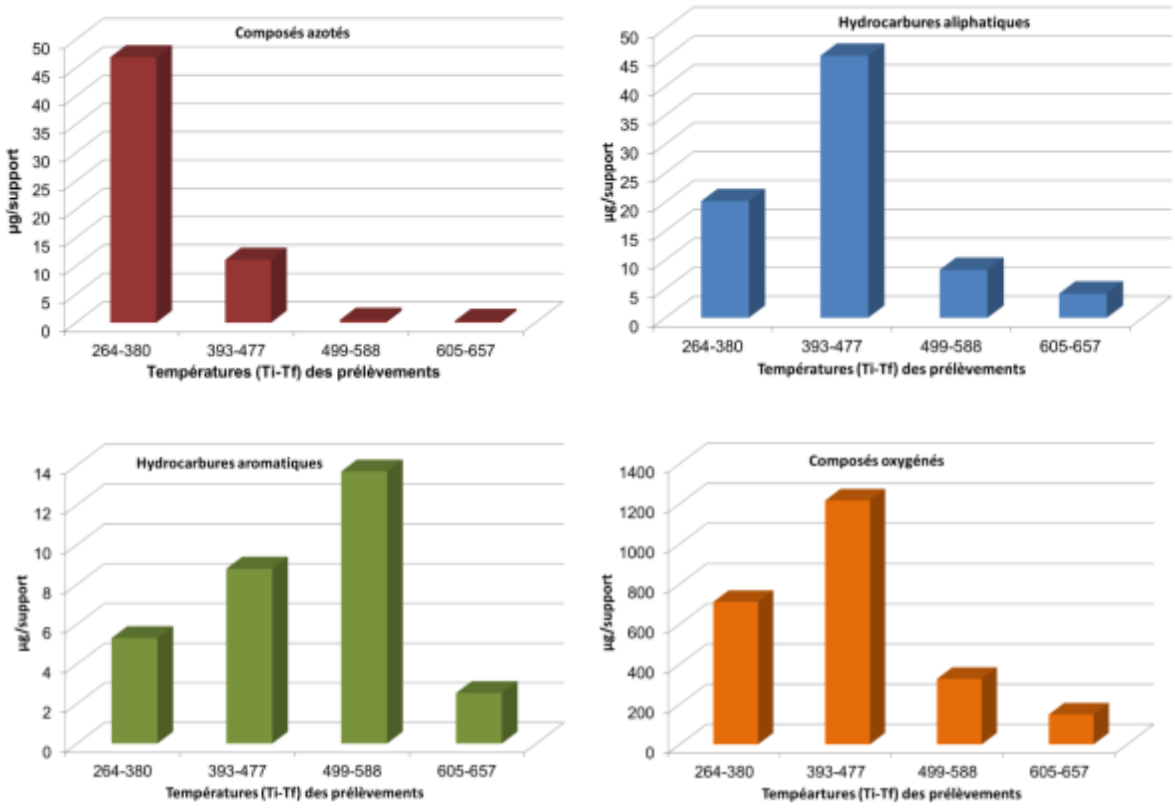


Figure III.28. Evolution des différentes familles de composés en thermobalance (SPA)

Ces résultats montrent l'évolution des différentes familles de composés en fonction de l'avancement de la réaction. Les composés oxygénés et les hydrocarbures aliphatiques atteignent un maximum pour des températures d'environ 393-477 °C, ce qui est en cohérence avec la diminution de la masse totale de la résine. Par contre le maximum des composés azotés est détecté au début de la réaction pour des températures d'environ 264-380 °C. Quant aux hydrocarbures aromatiques, le maximum dégagé correspond à des températures plus élevées (499-588 °C). Toutes ces familles ont tendance à montrer une diminution globale des émissions à mesure de l'avancement de la réaction, correspondant à une montée en température de la thermobalance et de l'échantillon. Les composés oxygénés ont les

concentrations les plus élevées par rapport aux autres familles. Ils ont un maximum d'environ 1200 µg/support en équivalent toluène contre une masse de l'ordre de 45 µg/support pour les hydrocarbures aliphatiques et les composés azotés et 13 µg/support pour les hydrocarbures aromatiques. L'évolution de la masse totale est peu différente de l'évolution des composés oxygénés compte-tenu de la prédominance de ces derniers (Figure III.29).

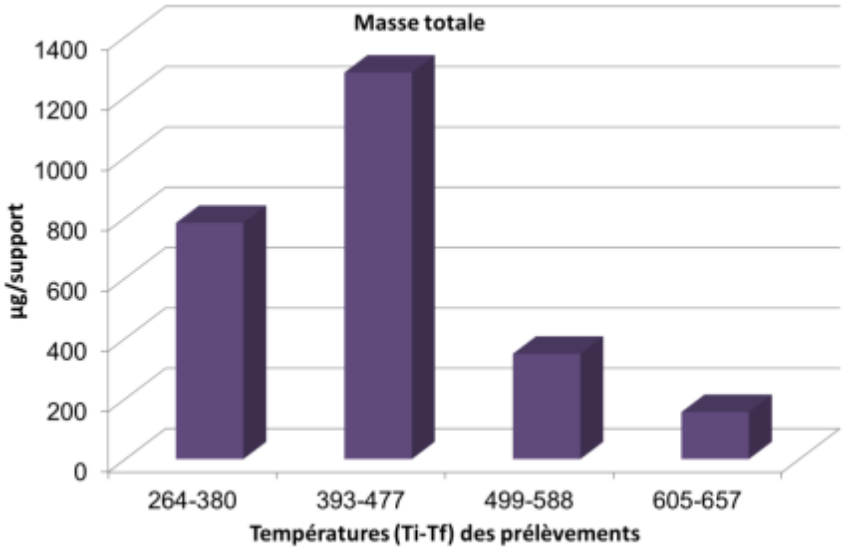


Figure III.29. Evolution de la masse totale de composés en thermobalance (SPA)

III.3.4.2.2.2. Four d'essai CEA

Le tableau suivant donne les différents intervalles de température de prélèvement pour différentes expériences réalisées sur le four d'essai CEA.

Tableau III.12 : Conditions de prélèvements pour les essais four

	Prélèvements	Ti (°C)	Tf (°C)
Essai 1 3g	P1	503	546
	P2	550	641
	P3	666	725
Essai 2 3g	P1	479	541
	P2	552	592
	P3	600	658
Essai 3 10g	P1	409	465
	P2	516	575
	P3	603	690
	P4	712	725

Pour les expériences sur le four, nous présentons la masse totale des goudrons détectés au cours des différents prélèvements de l'essai 3. Les masses en équivalent toluène des différentes familles de composés sont représentées sur les graphes de la figure III.30. Une évolution variable des différentes familles a été remarquée. Ces dernières passent par un maximum pour des températures proches de 550 °C et elles ont une tendance à diminuer en fin d'essai sauf les composés aromatiques (leurs émissions augmentent avec la température).

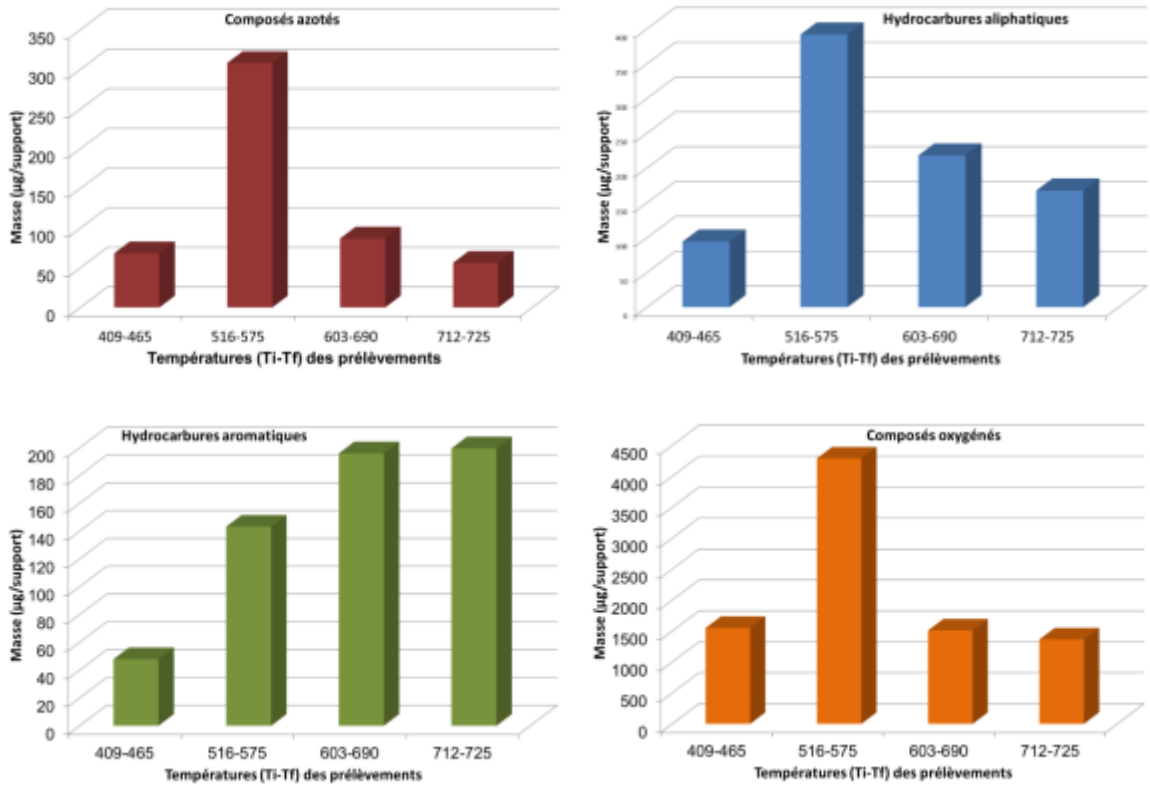


Figure III.30. Evolution des différentes familles de composés lors d'une expérience dans le four (SPA)

Pour les essais réalisés sur le four, une tendance similaire d'une expérience à l'autre pour les composés azotés, composés oxygénés et hydrocarbures aliphatiques (avec néanmoins une différence en termes de masses émises) a été observée. En revanche, pour les hydrocarbures aromatiques, les profils d'émissions sont différents. Globalement, nous pouvons constater que la réaction de pyrolyse de la résine époxy est reproductible (Annexe III.5). Les résultats des expériences réalisées sur le four d'essai ne peuvent pas être comparés directement à ceux trouvés en thermobalance à cause des différences de températures de prélèvement d'un essai à l'autre. Cependant, nous constatons que, conformément aux résultats trouvés sur thermobalance, la famille des composés oxygénés a la masse la plus élevée.

III.3.4.2.2.1. Influence de la présence d'UO_2

Pour étudier l'influence de la présence d'UO_2, nous avons réalisé des essais en thermobalance. Avant la réalisation de ces essais, une confirmation de la non contamination des prélèvements a été validée permettant l'externalisation des analyses en dehors de l'ICPE.

Un essai a été effectué à partir d'un échantillon constitué de 26 mg de résine et 25 mg d'UO_2. Quatre prélèvements SPA et SPME ont été effectués dans les conditions données dans le tableau III.13. Les résultats des mesures SPA sont présentés sur la figure III.31. Nous retrouvons les mêmes familles de composés avec des tendances variables. Nous constatons toujours la dominance des composés oxygénés.

Tableau III.13. Conditions de prélèvements

	T_i	T_f
P1	376	445
P2	467	553
P3	574	637
P4	659	660

Globalement, les mêmes composés ont été détectés au cours de la dégradation de la résine époxy en présence d'UO_2. Cependant, la comparaison entre les résultats ne peut pas se faire aisément à cause des écarts entre les températures de prélèvement. Les mesures pour l'expérience en présence d'UO_2 par exemple ont été commencées à partir d'une température égale à 376 °C. En comparant ces courbes avec celles trouvées dans le cas du traitement de la résine seule à partir de la même température (Figure III.28 : les trois derniers prélèvements à partir d'une température égale à 393 °C), nous constatons une même allure générale des différentes familles de composés. Les composés oxygénés sont toujours majoritaires. Le recours à une identification de composés traceurs est indispensable pour simplifier la comparaison. Cet aspect sera évoqué au cours des paragraphes suivants où la comparaison sera réalisée dans les mêmes conditions.

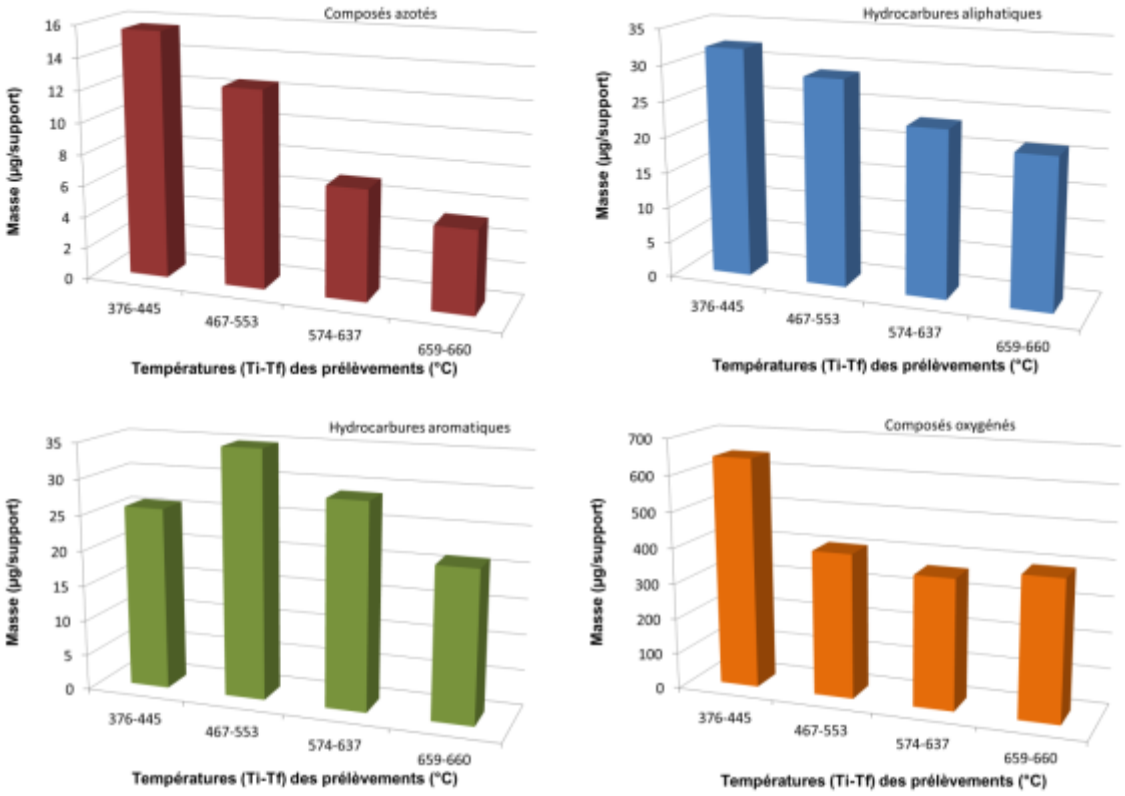


Figure III.31. Evolution des différentes familles de composés lors d'une expérience en présence d'UO_2 (SPA)

Les composés identifiés dans cette partie, et affichés dans le tableau III.10, sont utilisés pour déterminer la signature chromatographique type des émissions de pyrolyse de la résine d'enrobage, ce qui nous permet l'identification d'un nombre réduit de molécules traceurs.

III.3.4.1. Cinétique des émissions

Afin de compléter les résultats trouvés et de déterminer plus précisément les cinétiques des émissions, une méthodologie de mesure « en ligne » des composés sélectionnés comme «traceurs» du procédé a

été définie. Des expériences ont été réalisées en augmentant le nombre de prélèvements tout en réduisant la durée d'exposition des cartouches (10 min de prélèvement avec un débit de 20 ml/min). Deux expériences en thermobalance ont été effectuées, une pour le traitement de la résine seule et l'autre effectuée en présence d'UO_2. Pour cette phase, nous avons utilisé seulement la SPA comme technique d'échantillonnage compte tenu des derniers résultats. 26 et 29 prélèvements ont été effectués respectivement au cours de l'expérience résine seule et celle en présence d'UO_2. Les conditions de prélèvements sont affichées dans l'annexe III.9.

Représentons tout d'abord les résultats de l'expérience réalisée en présence de la résine seule. Il faut noter qu'au cours de cette expérience, deux prélèvements P9 et P10 n'ont pas été réalisés correctement. A cause de ce problème technique, nous choisissons de représenter seulement l'évolution globale des différents composés détectés dans ce cas. Ces résultats sont donnés sur la figure III.32. Les résultats trouvés en présence d'UO_2 seront alors utilisés pour l'interprétation et la détermination de la cinétique des émissions. Une comparaison entre les deux sera réalisée.

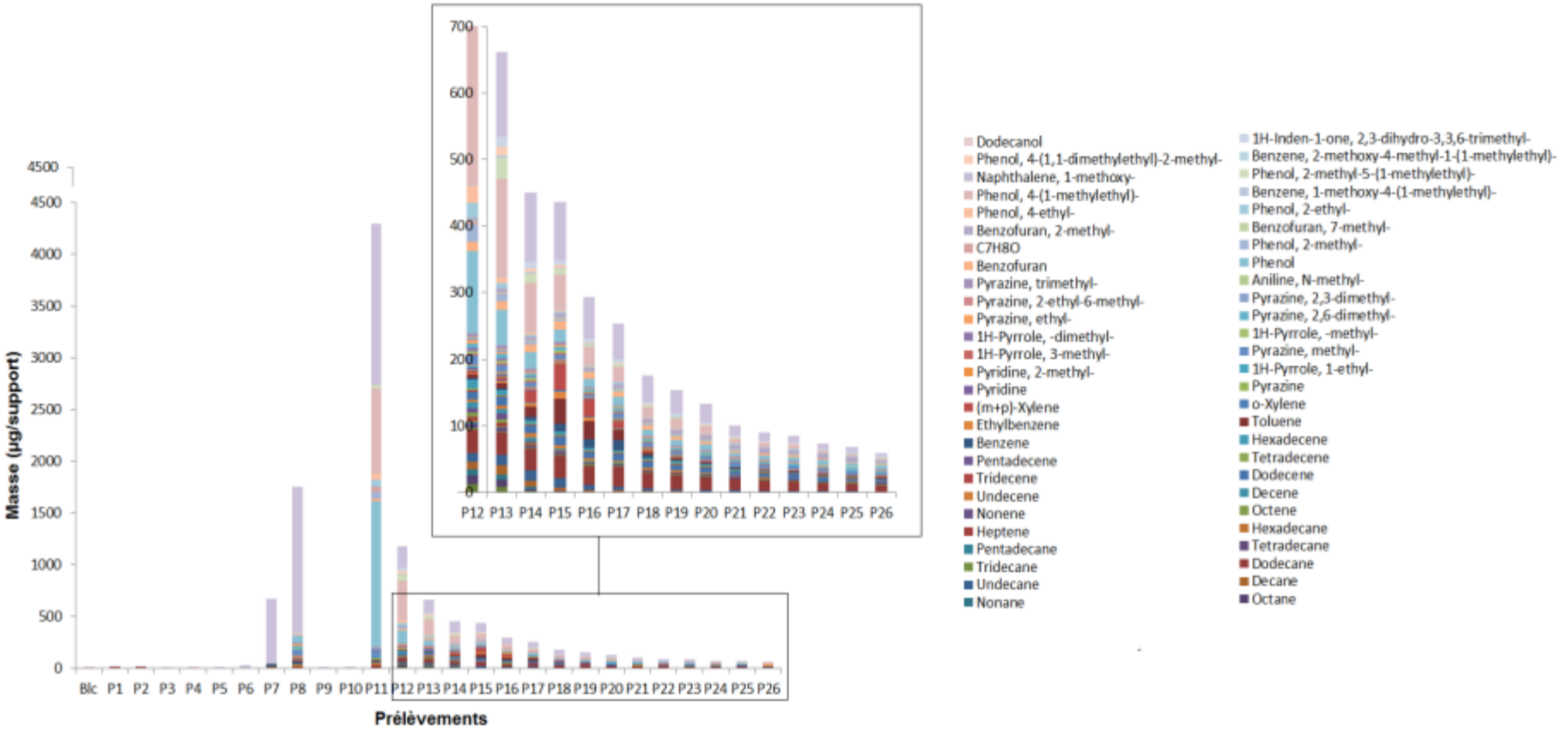


Figure III.32. Répartition totale des différents composés (cas résine seule)

La répartition totale de tous les composés montre que l'émission de la masse totale des goudrons augmente en début de réaction. Des quantités significatives de goudrons apparaissent à des températures comprises entre 242 et 272 °C (P7). A cause des deux prélèvements absents, nous ne pouvons pas être certains des interprétations, mais l'allure montre que les émissions augmentent pour atteindre un maximum et elles diminuent en fin de réaction (au cours du palier).

Nous remarquons clairement l'existence de 3 composés majoritaires sur le prélèvement P11. Ce sont le dodécanol, le phénol et le phénol, 4-1 methyléthyl. Afin de confirmer la nature de ces traceurs et leur pertinence pour le suivi du processus de pyrolyse, une autre phase du projet devrait viser à quantifier précisément ces composés afin de déterminer les facteurs de réponse des analyseurs GC/MS associés.

Concernant les résultats dans le cas du traitement de la résine en présence d'UO_2, les figures III.33, III. 34, III.35 et III.36 montrent l'évolution de la masse des différents composés modèles choisis et correspondant aux quatre familles.

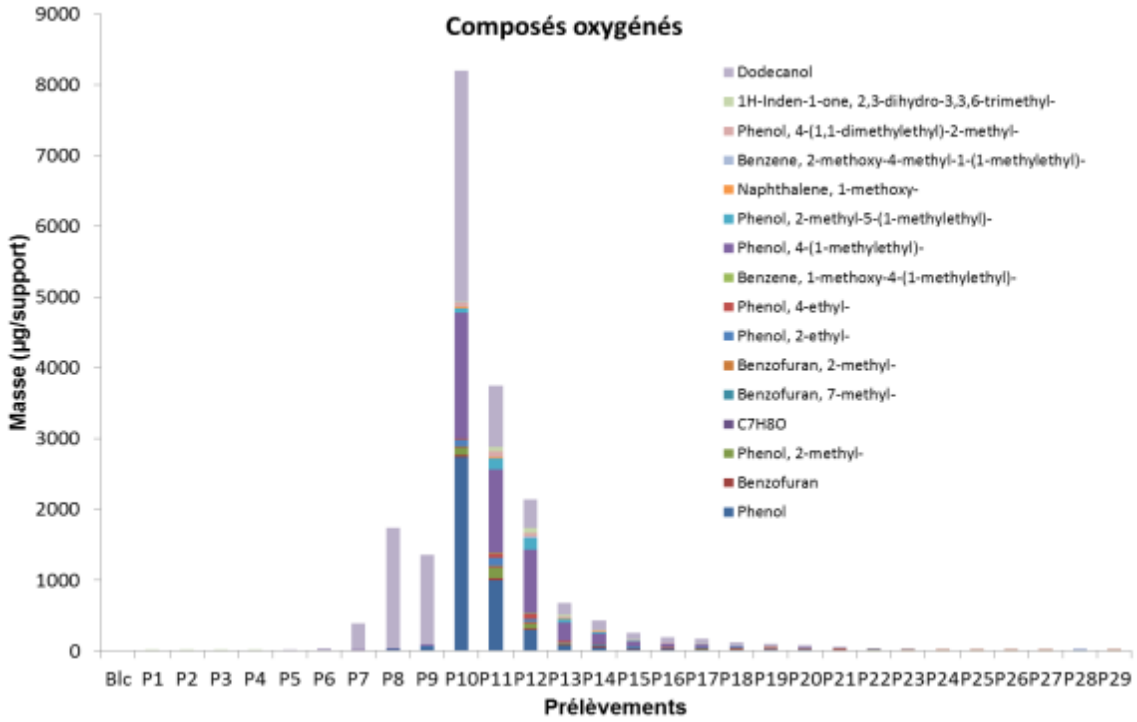


Figure III.33. Evolution des composés oxygénés (cas résine + UO_2)

Le dégagement des composés oxygénés commence à des températures entre 200 et 240 °C (P6, P7). Le composé le plus représentatif des composés oxygénés au début de l'émission est le dodécanol (P7, P8, P9). A partir du prélèvement P10 (343,1<T<372,7 °C), nous remarquons une augmentation brusque des composés oxygénés dégagés. La masse passe de 1300 µg dans la cartouche de prélèvement P9 à une valeur d'environ 8300 µg dans celle de P10. Ce résultat est en cohérence avec la cinétique de dégradation globale de la résine époxy où un pic DTG a été détecté à une température de 352 °C. A partir du prélèvement P10, nous constatons que les composés majoritaires sont le dodécanol, le phénol et le phénol, 4-(1-methyethyl).

Les composés azotés suivent la même allure que celle des composés oxygénés et de la cinétique globale. Un pic a été détecté au prélèvement P10 (343,1<T<372,7 °C). Les émissions commencent vers des prélèvements P7, P8. Cependant, la masse totale dégagée est largement inférieure à celle des composés oxygénés (un pic de 360 µg pour les composés azotés contre 8300 µg pour les composés

oxygénés). Ces composés ont des masses voisines mais nous pouvons remarquer la dominance de pyrazine, methyl, de 1H, pyrole, -dimethyl et de anilline, N-methyl avec des évolutions variables.

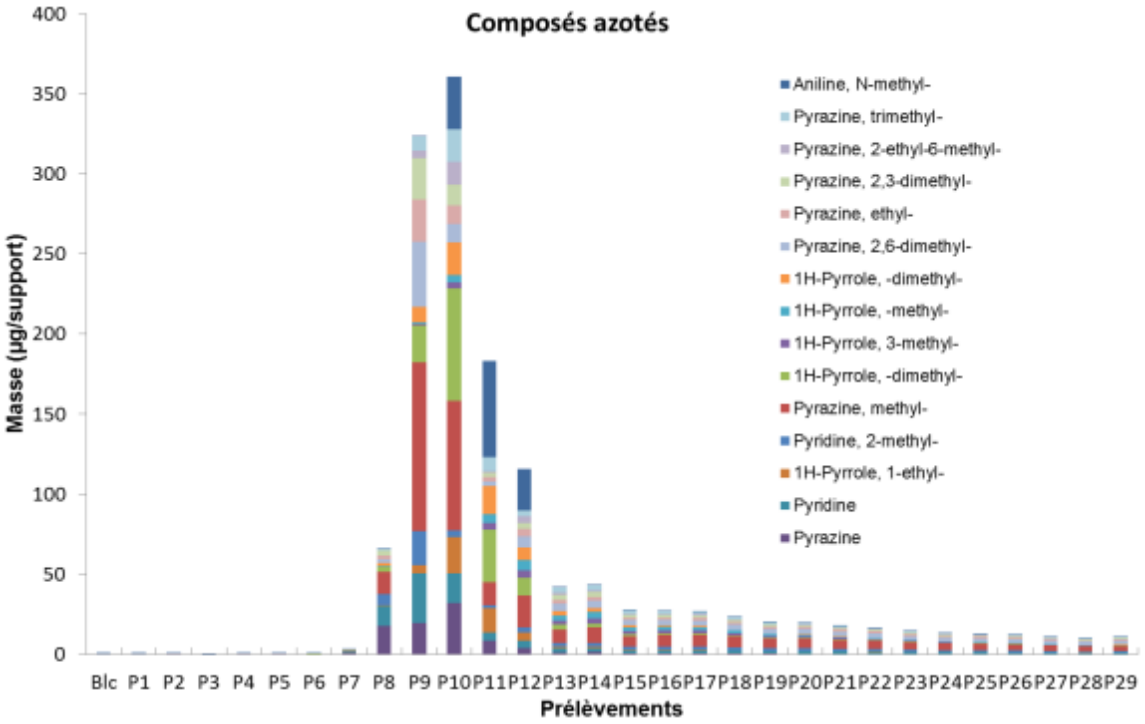


Figure III.34. Evolution des composés azotés (cas résine + UO_2)

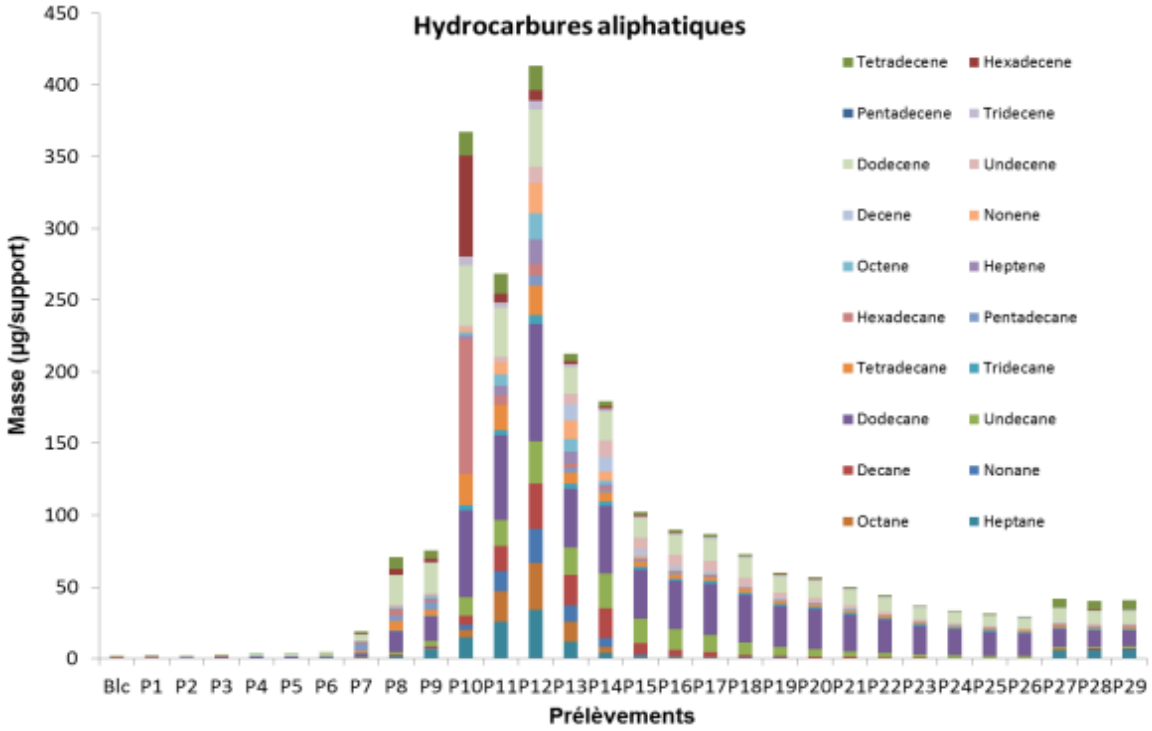


Figure III.35. Evolution des hydrocarbures aliphatiques (cas résine + UO_2)

Nous avons constaté deux pics de même ordre de grandeur pour la variation des hydrocarbures aliphatiques. Le premier, comme dans le cas des composés oxygénés et azotés, a lieu au cours du prélèvement P10. Le deuxième est vers des températures entre 408 et 439 °C (P12). Une masse maximale de l'ordre de 420 µg a été détectée au cours de ce dernier prélèvement. Nous remarquons le

dégagement d'une quantité significative de hexadécane et hexadecène au cours du prélèvement P10. Par contre, ces composés sont presque absents au cours des autres prélèvements. Nous constatons aussi la présence de deux composés du début jusqu'à la fin de l'essai : le dodécane et le dodecène.

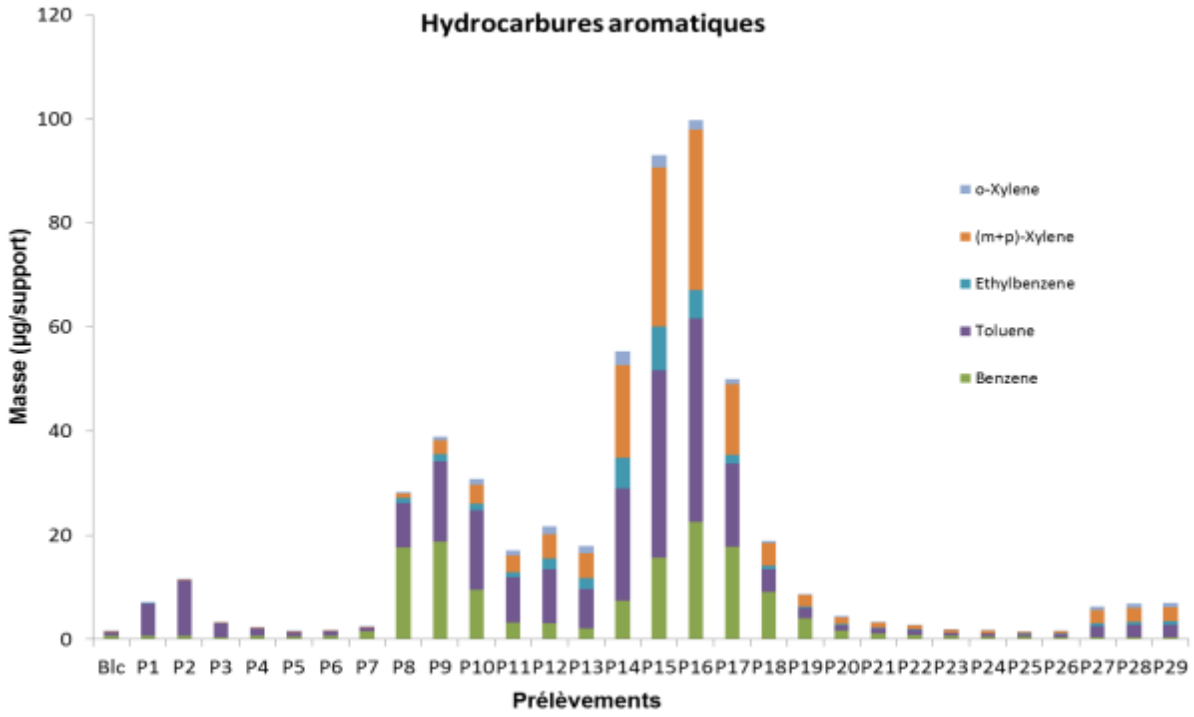


Figure III.36. Evolution des hydrocarbures aromatiques (cas résine + UO_2)

Les hydrocarbures aromatiques ont une allure totalement différente des autres familles de composés. Nous constatons l'existence de différents petits pics au cours du traitement. Dès le début de l'essai nous remarquons un dégagement de toluène avec un pic détecté à des températures comprises entre 78,6 et 107,4 °C (P2). Deux autres pics sont remarquables au cours des prélèvements P9 (309,9<T<340,9 °C) et P16 (541,6<T<572,0 °C). Les températures de ces pics sont en cohérence avec les températures des pics des gaz permanents (pic CH_4 à 533 °C). Cette variation peut expliquer l'augmentation des masses des hydrocarbures aromatiques avec la température au cours des résultats représentés dans le paragraphe III.3.4.2.2.

Ces derniers résultats confirment que les composés oxygénés sont les composés majoritaires au cours de la dégradation de la résine époxy. La répartition totale des différents composés dégagés pour chaque prélèvement est donnée sur la figure III.37. En comparant cette répartition avec celle des composés oxygénés, nous remarquons une grande ressemblance dans l'allure globale. De plus, nous constatons clairement, même sur la variation des différents composés sur la figure III.37, la dominance du dodécanol, phénol et phénol, 4-(1-methyéthyl). Ces composés peuvent être choisis comme composés traceurs de la dégradation thermique de la résine époxy. Cependant, les autres composés ne peuvent pas être négligés donc quatre autres traceurs ont été définis. Ils s'agissent de chacune des quatre familles considérée dans sa globalité, en excluant le dodécanol, le phénol et le phénol, 4-(1-methyéthyl)-dans le cas de la famille des composés oxygénés.

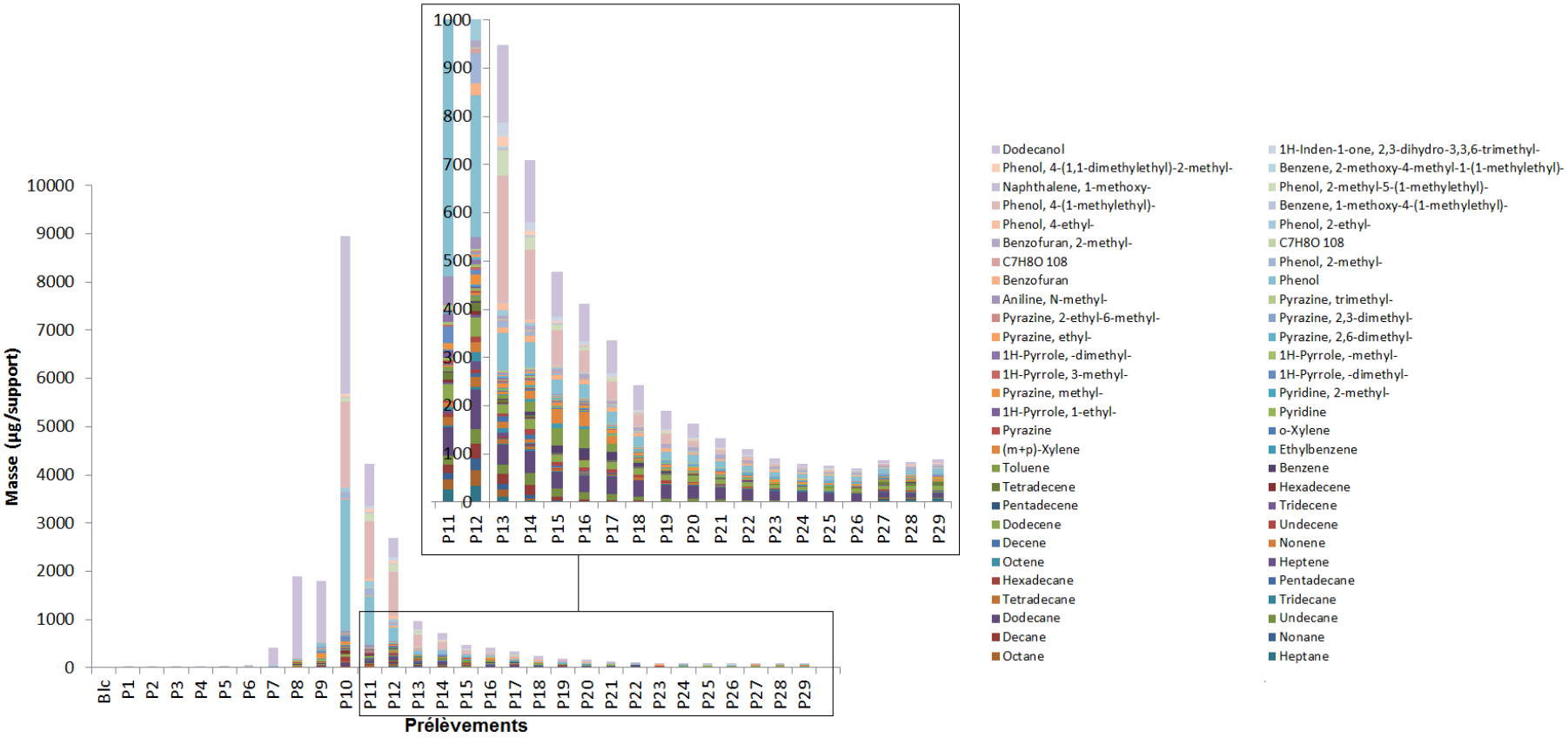


Figure III.37. Répartition totale des différents composés (cas résine+UO_2)

Revenons maintenant à la variation des différents composés majoritaires. Les répartitions des composés azotés, des hydrocarbures aliphatiques et des hydrocarbures aromatiques ont déjà été représentées respectivement sur les figures III.34, III.35 et III.36. Concernant les composés oxygénés, ils ont été répartis sur 4 composés traceurs à savoir : le dodécanol, le phénol, le phénol, 4(1-methyléthyl)- et un traceur qui se compose de tout le reste des composés oxygénés. La figure III.38 donne la répartition de ces composés oxygénés choisis comme traceurs. La figure montre une variation similaire pour le phénol et le phénol, 4(1-methyléthyl). Un pic brusque apparait au cours du prélèvement P10 et diminue pour arriver à des valeurs de l'ordre de 10 µg à la fin de l'essai. Les valeurs de pics sont de l'ordre de 2700 et 1800 µg respectivement pour le phénol et le phénol, 4(1-methyléthyl). Concernant le dodécanol, à côté du pic à P10 (3300 µg), nous constatons l'existence d'un autre pic au cours du prélèvement P8 (1700 µg). Les autres composés oxygénés constituent un pic un peu décalé au prélèvement P11 avec une valeur de 700 µg (températures entre 375,1 et 406,4 °C).

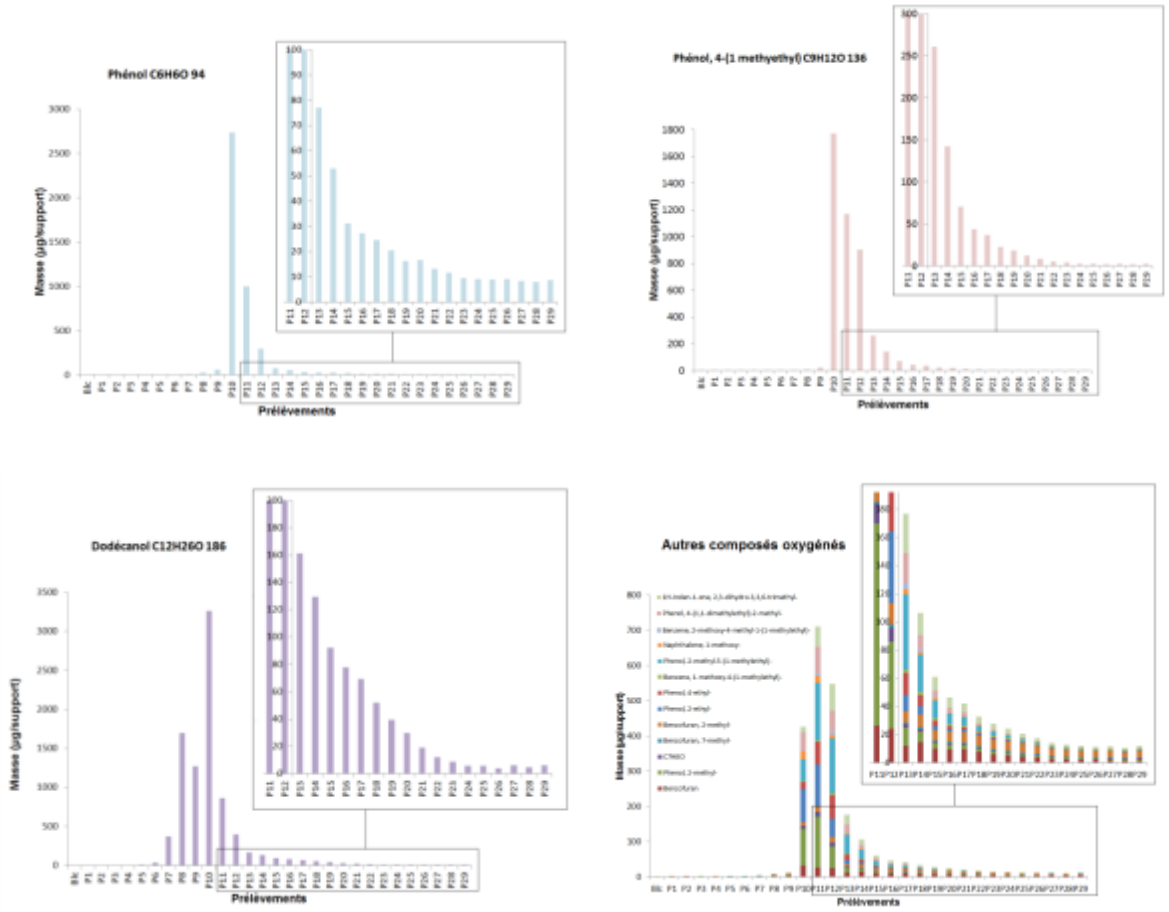


Figure III. 38. Répartition des composés oxygénés (composés traceurs)

Rappelons que le dodécanol, le phénol et le phénol, 4-(1-methyéthyl)- ont été majoritairement retrouvés aussi au cours du traitement de la résine seule. Cependant, si nous comparons par exemple les deux parties agrandies sur les figures III.32 et III.37 (résine seule et résine $+UO_2$), nous remarquons une quantité dégagée légèrement supérieure dans le cas du traitement de la résine en présence de l'UO_2. A titre d'illustration, pour le prélèvement P13 nous remarquons une masse d'environ 950 µg au cours du traitement en présence de l'UO_2 contre 660 µg dans le cas du traitement de la résine seule. Ce résultat est en cohérence avec les résultats trouvés pour les gaz permanents.

Pour mieux comparer les deux cas avec et sans UO_2, nous avons affiché sur le tableau III.14 les tendances des différents composés. Les tendances de la cinétique globale et des gaz permanents ont été parallèlement intégrés afin de les comparer avec celles des goudrons. Pour la représentation, nous avons choisi les 7 composés traceurs des goudrons définis précédemment.

Tableau III.14. Tendances des différents composés



N°P : numéro de prélèvement
CG : cinétique globale
Dod : dodécanol
Ph : phénol
Phm : phénol, 4-(1- methyléthyl)
Ox : reste des composés oxygénés
Al : hydrocarbures aliphatiques
Ar : hydrocarbures aromatiques
Az : composés azotés

Augmentation
Diminution
Prélèvement non réalisé

Au début de la réaction, nous remarquons le dégagement de CO_2 et des produits aromatiques en faibles quantités. Ce dégagement n'a pas une influence notable sur la perte de masse globale de la résine. A partir du prélèvement P6 (208<T<239 °C), nous constatons un changement brusque dans la masse totale de la résine qui est dû au dégagement de CO_2 et des goudrons, excepté le phénol 4-(1-methyléthyl) et le reste des composés oxygénés qui se libèrent vers les prélèvements P9 et P8 respectivement. La majorité des composés ont un pic au prélèvement P10 (344<T<374 °C), ce qui est en cohérence avec la perte de masse de la résine à l'exception de H_2, du reste des oxygénés, des aromatiques et des azotés. L'existence des autres pics après le prélèvement P10 n'a pas été détectée clairement sur la cinétique globale mais son influence a été remarquée sur les courbes ATD (paragraphe III.2.2). La comparaison entre les deux cas avec et sans UO_2 montre une tendance globale similaire avec un retard de dégagement pour le phénol, le phénol 4-(1-methylethyl), les oxygénés et les azotés. Le calcul de la masse des goudrons dégagés en équivalent toluène est donné sur le tableau III.15. A cause des prélèvements non réalisés dans le cas du traitement de la résine seule (P9, P10, P27, P28 et P29), la comparaison est faite sans prendre en compte les masses de ces prélèvements dans le cas du traitement en présence d'UO_2.

Tableau III.15. Calcul de la masse des goudrons dégagés en équivalent toluène dans le cas du traitement de résine seule et en présence d'UO_2

	Masse (µg/support)			
Goudrons	Résine +UO_2	Résine +UO_2 (sans prendre en compte le P9 et P10)	Résine + UO_2 (sans prendre en compte le P9, P10, P27, P28 et P29)	Résine (sans prendre en compte le P9, P10, P27, P28 et P29)
Dodécanol	8602	4 074	4 058	4433
Phénol	4520	1 724	1 699	1778
Phénol, 4-1 methyléthyl	4522	2 729	2 722	1606
Reste des composés oxygénés	2354	1 917	1 884	1001
Hydrocarbures aliphatiques	2441	1998	1875	1092
Hydrocarbures aromatiques	549	479	459	435
Composés azotés	1409	724	692	744
Somme	24397	13 645	13 389	11 089

En comparant les deux premières colonnes, nous constatons que les masses dans les prélèvements P9 et P10 constituent 44,07 % de la masse totale libérée. La comparaison entre les deux cas avec et sans UO_2 montre que la masse dégagée des goudrons en présence d'UO_2 est supérieure à celle mesurée dans le cas du traitement de la résine de seulement 17 %. Ce résultat est en cohérence avec celui des gaz permanents. L'influence de la présence d'UO_2 n'a pas été remarquée sur la cinétique globale ni sur sur l'allure générale des dégagements en fonction du temps mais nous constatons une petite augmentation du volume des dégagements dans le cas du traitement de la résine en présence d'UO_2. Cette conclusion reste à confirmer en réalisant tous les prélèvements dans le cas du traitement de la résine seule et en montrant la reproductibilité des résultats.

Pour le calcul de la masse des goudrons et pour des raisons de représentativité, le phénol, 2-methyl-5-(1-methylethyl)-, le dodecane, le toluène et le pyrazine, methyl ont été choisis comme composés modèles pour représenter respectivement le reste des composés oxygénés, les hydrocarbures aliphatiques, les hydrocarbures aromatiques et les composés azotés. Nous utilisons ici les résultats

dans le cas de la présence d'UO_2 car tous les prélèvements ont été réalisés correctement. La somme de la masse globale de ces différents composés « traceurs» dégagés a été calculée. Il faut noter qu'une correction de masse a été faite : nous supposons que 1/10 de la masse a été perdue pendant les phases de changement de cartouche (1 minute perdue sur 10 min de prélèvement). A cause des contraintes de réalisation dans le laboratoire Ecométrix, les facteurs de réponse des différents composés n'ont pas été fournis jusqu'à présent. Des facteurs approximatifs ont été déterminés en utilisant les facteurs de réponse d'un capteur commercial pour mesurer les COV sur le gaz isobutylène. Les résultats sont donnés dans le tableau III.16.

Tableau III. 16. Calcul de la quantité globale des goudrons dégagés

Composé	Masse (mg)					Composé modèle
	Masse en équivalent toluène dans 20 ml/min (débit de prélèvement)	Masse corrigée en équivalent toluène	Masse en équivalent toluène dans 100 ml/min (débit de traitement)	Facteur de réponse approximatif	Correction avec facteur de réponse (mg)	
Composés oxygénés	20,0	22,2	111,0			
dodécanol	8,6	9,5	47,5	3,02	143,5	Dodécanol
phénol	4,5	5,0	25,0	1,89	47,3	Phénol
phénol, 4-1 methyl	4,5	5,0	25,0	1,89	47,3	Phénol, 4-1 methyl
Reste des oxygénés	2,4	2,7	13,5	1,89	25,5	Phénol, 2-methyl-5-(1-methylethyl)-
Hydrocarbures aliphatiques	2,5	2,8	14,0	3,02	42,3	Dodécane
Hydrocarbures aromatiques	0,6	0,7	3,5	1	3,5	Toluène
Composés azotés	1,5	1,7	8,5	1,49	12,7	Pyrazine, methyl
Somme	24,6	27,4	137,0		322,1	

Une masse de 322 mg de goudrons libérés a été déterminée, ce qui équivaut à 64% de la masse initiale.

III.3.4.2. Modélisation

La méthode de modélisation des cinétiques de dégagement des différents gaz permanents (cf. paragraphe III.3.3.4) peut être utilisée pour déterminer les cinétiques des différents composés « traceurs » identifiés dans le paragraphe précédent. Dans le cadre de notre étude, par manque de temps nous n'avons pu réaliser ce travail que pour un des goudrons : le dodécanol. L'objectif est de montrer la faisabilité de la démarche et de présenter la méthodologie développée. Des valeurs égales à 152,57 kJ/mol, $5{,}20.10^{9}$ s^{-1} et 3,01 ont été déterminées respectivement pour l'énergie d'activation, le facteur pré-exponentiel et l'ordre de réaction. La figure III.39 donne une comparaison entre les valeurs des degrés d'avancement $\alpha_{Dodécanol}$ expérimentales et calculées. Un bon accord a été montré entre les deux cas.

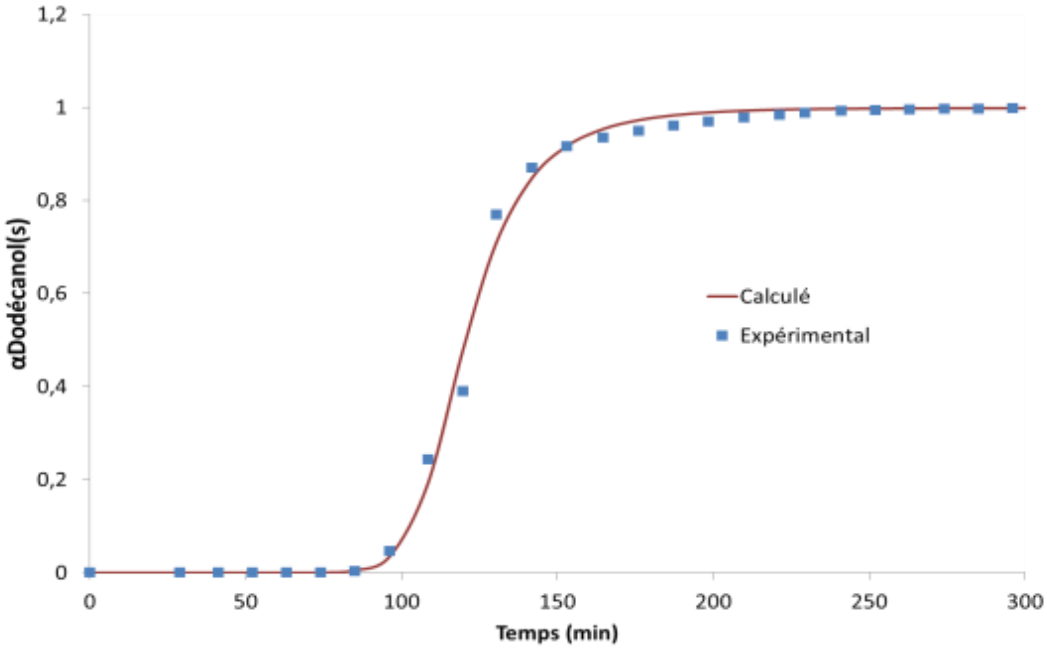


Figure III.39. Comparaison entre modèle et expérience (degré d'avancement dodécanol)

III.3.5. RESIDU CARBONE

Les résultats de dégradation des résines époxy sous atmosphère inerte montrent l'existence de résidus pour les différentes vitesses de chauffe. Les caractéristiques du résidu pour une vitesse de chauffe de 3 °C/min sont présentées dans le paragraphe qui suit.

III.3.5.1. Quantification

Les deux tableaux III.17 et III.18 représentent les résultats concernant le résidu carboné respectivement pour la thermobalance et le four d'essai. Nous trouvons la masse initiale de la résine au début de l'expérience, le pourcentage massique de résidu de pyrolyse et les analyses élémentaires effectuées sur ce dernier. Le résidu en fin de traitement, après 2 heures de palier, représente en moyenne 12,41±0,47et 12,10±2,64 % de la masse initiale pour des essais réalisés respectivement avec la thermobalance et le four. Nous avons une teneur résiduelle de 1,56 ±0,09 en hydrogène pour les expériences réalisées en thermobalance et de 1,40±0,22 pour celles réalisées dans le four.

Tableau III.17. Pourcentage et composition des résidus carbonés récupérés en thermobalance

Masse résine initiale (mg)		793,5		525,8		500,9		501,4		Moyenne
RC (% massique)		12,02		12,03		12,98		12,61		12,41±0,47
Analyses élémentaires (%massique)	C	86,21	84,43	88,81	86,48	80,54	80,03	83,71	85,72	84,49±3,00
	H	1,66	1,60	1,55	1,64	1,44	1,43	1,51	1,61	1,56±0,09
	N	5,65	5,67	5,48	5,42	4,93	4,90	4,84	4,49	5,17±0,44
	O	2,36	2,37	2,39	2,53	-	-	3,21	3,13	2,57±0,36

Tableau III.18. Pourcentage et composition des résidus carbonés récupérés en four

Masse résine initiale (g)		3,2		8,0		8,0		10,5		23,1		Moyenne
RC (% massique)		16,8		11,1		10,8		10,5		11,3		12,10±2,64
Analyses élémentaires (%massique)	C	77,12	81,71	83,33	85,93	81,85	81,36	85,19	75,30	83,91	84,08	81,98±3,41
	H	1,61	1,63	1,14	1,16	1,68	1,65	1,33	1,25	1,20	1,39	1,40±0,22
	N	4,57	5,02	5,44	5,59	5,43	5,45	4,96	5,12	5,57	5,58	5,27±0,34
	O	-	-	2,47	2,36	3,88	3,78	1,77	1,86	3,24	3,21	2,82±0,82

Pour les résidus des expériences four, nous remarquons une différence notable dans les résultats des analyses des deux prélèvements (75,30 et 85,19 pour le carbone par exemple). Cela est dû au gradient thermique dans le four. Les résultats montrent globalement une cohérence entre les différents pourcentages massiques des différents éléments C, H, N et O. Les essais sur four représentent une diminution de la masse résiduelle par rapport à celle récupérée en thermobalance pour la plupart des essais (sauf le premier), ce qui peut être expliqué par l'introduction d'une légère quantité d'oxygène dans le four pendant les essais.

III.3.5.2. Influence de la présence d'UO_2

La comparaison des cinétiques globales de dégradation de la résine époxy présentée sur la figure III.14 montre que la présence d'UO_2 n'a pas une influence significative sur la vitesse de dégradation de la résine époxy. Cependant une influence a été remarquée sur la quantité des gaz et goudrons dégagés. Calculons maintenant le pourcentage de résidu carboné (masse finale) en considérant qu'au cours de l'essai, la masse d'UO_2 ne subit aucune modification (masse constante). Le tableau III.19 donne les masses initiales de la résine et de l'UO_2 ainsi que les pourcentages massiques expérimentaux (résidu + UO_2) et celui calculé (résidu seulement) des masses finales. Le pourcentage massique de la masse résiduelle de résine et UO_2 est égal à 55,79±0,91 %. Avec une masse d'UO_2 constante au cours du traitement, nous constatons que le pourcentage moyen de la masse de résine résiduelle par rapport à celle initiale est de l'ordre de 11,04±1,57 contre 12,41±0,47 dans le cas du traitement de la résine seule. La masse résiduelle dans le cas du traitement de la résine en présence de l'UO_2 est alors inférieure à celle calculée pour la résine seule. Notons que l'écart obtenu pourrait être supérieur si nous prenions en compte une légère oxydation d'UO_2.

Tableau III.19. Pourcentage massique de la masse résiduelle en présence d'UO_2

Masse résine (mg)	27,6	26,2	50,6	500,9	
Masse UO_2 (mg)	27,2	26,8	52,8	500	
% massique expérimental	54,48	56,40	55,88	56,40	55,79±0,91
% massique calculé (sans UO_2)	9,62	11,80	9,84	12,88	11,04±1,57

III.3.6. Exploitation des bilans sur les éléments atomiques

En fonction des données expérimentales acquises, il a été choisi de faire des bilans sur les atomes suivants : C, H, O et N. Le calcul du nombre de moles en entrée et en sortie est donné dans le tableau III.20. Les différents paramètres ainsi que leurs dimensions sont donnés dans le glossaire.

Tableau III.20. Etablissement des bilans par élément, en ne prenant en compte que les espèces mesurées

Entrée mesurée	**Sortie mesurée**
$n_c{}^e = \frac{\%C \times m_{c_xH_yN_zO_t}{}^e}{M_C}$	$n_c{}^s = n_{CO_2}{}^{Gaz} + n_{CO}{}^{Gaz} + 2 \times n_{C_2H_2}{}^{Gaz} + n_{CH_4}{}^{Gaz} + 2 \times n_{C_2H_4}{}^{Gaz} + 12 \times n_{C_{12}H_{26}O}{}^{G} + 6 \times n_{C_6H_6O}{}^{G} + 9 \times n_{C_9H_{12}O}{}^{G} + 10 \times n_{C_{10}H_{14}O}{}^{G} + 12 \times n_{C_{12}H_{26}}{}^{G} + 7 \times n_{C_7H_8}{}^{G} + 5 \times n_{C_5H_6N_2}{}^{G} + n_C{}^{RC} \times n_{RC}$
$n_H{}^e = \frac{\%H \times m_{c_xH_yN_zO_t}{}^e}{M_H}$	$n_H{}^s = 2 \times n_{C_2H_2}{}^{Gaz} + 4 \times n_{CH_4}{}^{Gaz} + 4 \times n_{C_2H_4}{}^{Gaz} + 2 \times n_{H_2}{}^{Gaz} + 26 \times n_{C_{12}H_{26}O}{}^{G} + 6 \times n_{C_6H_6O}{}^{G} + 12 \times n_{C_9H_{12}O}{}^{G} + 14 \times n_{C_{10}H_{14}O}{}^{G} + 26 \times n_{C_{12}H_{26}}{}^{G} + 8 \times n_{C_7H_8}{}^{G} + 6 \times n_{C_5H_6N_2}{}^{G} + n_H{}^{RC} \times n_{RC}$
$n_N{}^e = \frac{\%N \times m_{c_xH_yN_zO_t}{}^e}{M_N}$	$n_N{}^s = 2 \times n_{C_5H_6N_2}{}^{G} + n_N{}^{RC} \times n_{RC}$
$n_O{}^e = \frac{\%O \times m_{c_xH_yN_zO_t}{}^e}{M_O}$	$n_O{}^s = 2 \times n_{CO_2}{}^{Gaz} + n_{CO}{}^{Gaz} + n_{C_{12}H_{26}O}{}^{G} + n_{C_6H_6O}{}^{G} + n_{C_9H_{12}O}{}^{G} + n_{C_{10}H_{14}O}{}^{G} + + n_O{}^{RC} \times n_{RC}$

Pour le calcul, nous supposons que seuls deux composés n'ont pas été mesurés : H_2O et NO. La vapeur d'eau est le seul composé non mesuré comprenant de l'hydrogène donc :

$$n_{H_2O}{}^{Gaz} = n_H{}^e - n_H{}^s$$

De même, nous pouvons obtenir le nombre de moles de NO en sortie par la différence de nombre de moles d'azote mesuré en entrée et en sortie, en posant l'hypothèse que NO est le seul composé non mesuré comprenant de l'azote :

$$n_{NO}{}^{Gaz} = n_N{}^e - n_N{}^s$$

Nous pouvons ainsi reprendre les calculs des nombres de moles de C, H, O et N en sortie en prenant en compte les quantités d'eau et d'oxyde d'azote.

$$n_H{}^{s'} = n_H{}^s + 2 \times n_{H_2O}{}^{Gaz}$$

$$n_N{}^{s'} = n_N{}^s + n_{NO}{}^{Gaz}$$

$$n_O{}^{s'} = n_O{}^s + n_{H_2O}{}^{Gaz} + n_{NO}{}^{Gaz}$$

La détermination des quantités des différentes sorties du système a été faite au cours des paragraphes précédents. Le tableau suivant donne un récapitulatif de ces résultats. A la lumière de ces résultats, nous avons pu déterminer les quantités d'eau et d'oxyde d'azote. Des quantités de 39,23 et 5,02 mg ont été respectivement calculées pour NO et H_2O.

Tableau III.21. Bilan sur les éléments atomiques entrée/sortie

	Composés			Masse (mg)	Pourcentage par rapport à la masse des éléments C, H, O et N (%)
Entrée	Résine 500 (mg)		C	349,45	71,78 ± 0,07
			H	40,75	8,37 ± 0,01
			O	79,5	16,33 ± 0,02
			N	17,15	3,52 ± 0,03
			Total	486,85	100±0,13
Sortie	Gaz permanents	Dihydrogène	H_2	2,1	0,43±0,01
		Méthane	CH_4	12,95	2,66±0,01
		Oxyde de carbone	CO	3,85	0,79±1e-3
		Dioxyde de carbone	CO_2	21,2	4,35±0,01
		Acétylène	C_2H_2	1,3	0,27±8e-4
		Ethylène	C_2H_4	3,1	0,66±8e-4
		Total		44,5	9,15±0,03
	Goudrons	Dodécanol	$C_{12}H_{26}O$	142,88	29,35
		Phénol	C_6H_6O	46,99	9,65
		Phénol, 4-1 methyl	$C_9H_{12}O$	47,01	9,66
		Autres oxygénés	$C_{10}H_{14}O$	24,47	5,02
		Hydrocarbures aliphatiques	$C_{12}H_{26}$	40,55	8,33
		Hydrocarbures aromatiques	C_7H_8	3,02	0,62
		Composés azotés	$C_5H_6N_2$	11,55	2,37
		Total		316,47	65
	Résidu carboné (C, H, O et N)		C	49,6	10,19±4e-4
			H	0,85	0,17±4e-4
			O	1,7	0,35±8e-4
			N	3,19	0,66C4e-4
			Total	55,34	11,37±0,01
	Vapeur d'eau			5,02	1,03
	Oxyde d'Azote			39,23	8,06
	Total			460,56	94,60
Ecart	5,4 %				

Le bilan sur la masse globale Entrée/Sortie conduit à un écart de seulement 5,4 %. Notons cependant qu'au cours de ce calcul et surtout dans la détermination de la masse des goudrons, une hypothèse majeure a été faite. Les facteurs de réponses des différents composés n'ont pas été déterminés et des valeurs approximatives ont été utilisées. Cela laisse une grande incertitude sur la masse calculée. Les résultats doivent être confirmés après la détermination des facteurs de réponses corrects. Il faut noter aussi que les quantités de goudrons sont calculées par plusieurs méthodes d'échantillonnage/analyse, ce qui génère une accumulation des incertitudes. La SPA (la technique utilisée pour la quantification) nécessite une phase de restitution des composés adsorbés une fois le prélèvement en phase gaz réalisé. Ceci peut sous-estimer les quantités réelles de goudrons présents dans les gaz. Un effort supplémentaire devra être fait pour l'estimation des incertitudes et pour l'affinement des résultats engendrant les plus fortes incertitudes. Ce calcul devrait fournir le degré de confiance à accorder au pourcentage calculé des goudrons et préciser quelles sont les sources prédominantes d'incertitude.

Cette partie constitue une perspective. Afin de diminuer les incertitudes et obtenir plus d'informations sur la quantité des COV totaux dégagés, un détecteur de COV portable type MiniRAE 3000 de marque RAE (concentration de 0 à 15 000 ppm détectables) a également été approvisionné et pourra être utilisé.

III.3.7. Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, la cinétique globale de dégradation de la résine époxy EpoFix® a été étudiée par TG, DTG et DTA. Les résultats expérimentaux montrent que celle-ci peut être modélisée par une seule réaction globale apparente. Pour mieux comprendre et analyser la cinétique de dégradation de cette résine époxy, trois méthodes d'iso-conversion ont été utilisées (Kissinger, Flynn-Wall-Ozawa (FWO) et Friedman) et comparées avec une méthode d'estimation non-linéaire des moindres carrés NLSQ. Les méthodes de Kissinger, Friedman et FWO ont permis de déterminer des valeurs d'énergie d'activation apparente, sans aucune hypothèse sur la fonction d'avancement $f(\alpha)$. Par contre, pour le calcul du facteur pré-exponentiel, ces méthodes supposent une réaction d'ordre fixe, dans notre cas pris égal à 1. Avec la méthode non linéaire des moindres carrés, l'ensemble des trois paramètres (E, k_0 et n) a été estimé simultanément sur la base d'un modèle cinétique global.

Les trois premières méthodes d'iso-conversion révèlent l'existence d'un seul mécanisme sur un large intervalle d'avancement α, avec une valeur constante de l'énergie d'activation, E. Contrairement aux méthodes d'iso-conversion qui nécessitent de répéter les essais à différentes vitesses de chauffe, la méthode d'estimation non-linéaire des moindres carrés NLSQ est capable de fournir une estimation des paramètres cinétiques avec un seul essai. L'inconvénient majeur de cette méthode réside dans le fait que, compte tenu de l'existence de minima locaux, une estimation initiale des paramètres est nécessaire pour assurer la convergence vers la solution physique. Ce point peut être surmonté en utilisant comme initialisation, soit une estimation des paramètres obtenue par linéarisation, soit les résultats des méthodes d'iso-conversion. Il apparait ainsi intéressant de combiner la méthode NLSQ avec les autres méthodes d'iso-conversion.

Des expériences en thermobalance ont été réalisées avec différentes masses de résine. Les résultats montrent que, dans l'intervalle d'étude, la masse de l'échantillon n'a pas d'influence notable sur la cinétique globale de dégradation de la résine.

La modélisation de la cinétique globale de la dégradation de la résine époxy ne permet pas de suivre l'évolution des différents produits qui résultent de la dégradation thermique de la résine époxy. Pour maitriser les conditions au voisinage du combustible, l'identification des différents produits et des cinétiques est alors une étape nécessaire. Sur le plan global, un nombre conséquent de composés émis lors de la dégradation thermique des résines époxy a pu être observé. L'étude de la cinétique d'émission en fonction de la montée en température des fours montre de nettes et importantes évolutions dans la nature et les concentrations des composés produits par la pyrolyse de la résine. Les différentes sorties du système ont été décomposées en 3 groupes de produits, à savoir, les gaz permanents, les goudrons et le résidu de pyrolyse. Pour chacun de ces groupes, une identification des composés qualitativement et quantitativement a été faite. L'influence de la présence d'UO_2 a été étudiée et la modélisation des cinétiques a été effectuée pour 2 constituants représentatifs des gaz permanents et des goudrons : l'hydrogène et le dodécanol. Pour ses avantages, la méthode NLSQ a été utilisée pour l'estimation des paramètres des cinétiques d'émissions des gaz au cours de la pyrolyse de la résine.

Concernant l'étude des goudrons, cette partie a mis en évidence la grande variété des composés détectés. La méthode SPA a été identifiée comme la méthode la plus exhaustive pour la détection des goudrons dans le cas de la dégradation de la résine époxy. Au cours de cette étude, un protocole a été

défini pour suivre l'évolution des composés et rendre les analyses SPA quantitatives. Un grand nombre de composés a été analysé. Certains d'entre eux, notamment le dodécanol, le phénol et le phénol, 4(1-methyléthyl) ont été identifiés comme traceurs témoignant de l'avancée du procédé et donc de la dégradation de la matrice. Les composés restants ont été répartis sur quatre familles et un composé modèle a été attribué à chacune de ces dernières.

Sur la base des résultats trouvés, un bilan sur les éléments atomiques entrée/sortie a été effectué. Il a permis la détermination des quantités d'eau produites (et non mesurée) et d'oxyde d'azote (NO).

Les résultats de cette étude seront utilisés dans le chapitre V pour modéliser les réactions de pyrolyse de la résine couplées avec les transferts de masse, de chaleur et de quantité de mouvement. Par la suite, cette information pourrait être utilisée pour développer un outil pour la conception et le contrôle du processus optimal de traitement thermique à l'échelle finale.

Concernant l'influence de la présence du combustible, les résultats ont montré l'existence d'un changement dans les quantités de gaz et de goudrons dégagés ainsi que la masse résiduelle de la résine époxy. Une masse un peu plus importante a été dégagée dans le cas de la pyrolyse en présence d'UO_2. Cependant, cette influence reste à confirmer. Quoi qu'il en soit, toute la résine n'est pas dégradée et une masse résiduelle, bien que moins importante, existe toujours. Cela confirme la nécessité d'avoir recours à une deuxième étape d'oxydation pour éliminer la quantité résiduelle d'hydrogène. Cet aspect sera étudié dans le chapitre suivant.

Chapitre IV. Etude du traitement des résidus de pyrolyse

IV.1. INTRODUCTION

Le traitement thermique par pyrolyse a été choisi car il permet la dégradation de la résine en toute sûreté. L'émission de gaz combustibles s'effectue dans une atmosphère sans oxygène ce qui permet d'éliminer le risque « explosion ». En effet, effectuée sous air, cette dégradation s'accompagnerait d'une combustion rapide avec un risque certain d'emballement thermique et d'apparition de flammes. Compte-tenu de la présence d'hydrogène au sein du résidu solide après l'étape de pyrolyse, il a été choisi a priori de faire suivre celle-ci d'une étape d'oxydation des résidus. Cette dernière étape intègre deux contraintes fortes : l'élimination totale de la quantité résiduelle d'hydrogène et la conservation de l'intégrité du combustible. Cette conservation permettra de réduire le risque de contamination associé à la mise en œuvre de poudre et aussi de diminuer la quantité relâchée de gaz de fission. Au cours de ce chapitre, nous présentons les différents procédés d'oxydation envisageables et leur comparaison.

IV.2. PROCEDE DE REFERENCE

Au premier stade de l'étude, un procédé dit « de référence » a été défini par des études préexistantes au CEA. Il se compose de deux étapes : une première étape de pyrolyse et une seconde étape d'oxydation sous air. Les effets du traitement thermique, d'une part sur la résine seule et d'autre part sur l'UO_2 fritté seul, ont été présentés dans le paragraphe I.4 du chapitre I. Des études préliminaires ont été réalisées sur des composés de type « pastille d'UO_2 fritté-résine époxy » [HANUS, 2007] afin d'étudier l'impact du couplage des deux constituants. Après pyrolyse à 600 °C pendant 2 h (tableau IV.1), l'oxydation du combustible reste limitée. Une oxydation en surface a été mise en évidence révélant la formation d'U_3O_7 et d'U_3O_8. La comparaison de ces résultats à la pyrolyse d'UO_2 vierge montre que la pyrolyse en présence de résine est plus oxydante pour l'UO_2 que le simple traitement thermique de pyrolyse appliqué à l'UO_2 seul. Ceci est dû à la nature des gaz dégagés au cours de la pyrolyse de la résine, avec présence notamment de CO_2.

Tableau IV.1. Caractérisation d'un traitement de pyrolyse sous Ar-N55 à 600 °C pendant 2 h : quantité de résidu après réaction comparée à la masse initiale de résine (exprimée en % massique), oxydation volumique (rapport O/U) et surfacique (analyse par diffraction X)

Traitement d'un enrobé UO_2+résine	Quantité résidu (résine)	O/U déterminé par thermobalance	Phases cristallographiques mises en évidence (autres qu'UO_2)
2 h 600 °C Ar N55	8,1 %	2,00	U_3O_7 –U_3O_8

E.HANUS et al. ont cherché à interpréter les mécanismes mis en jeu en réalisant des expériences sur des produits issus de la pyrolyse. Ces essais ont été réalisés en thermobalance sur un système enrobé + résine, en enchainant une pyrolyse puis une oxydation sous air à 600 °C.

La pyrolyse se traduit par une importante variation de masse puis une stabilisation. Lorsque l'échantillon est mis en contact avec l'air, on observe une légère perte de masse liée à la combustion de la résine. S'ensuit un gain de masse lié à l'oxydation de la phase UO_2. Par pesée, Hanus et al. ont estimé la reprise de masse à environ 3,2 %. L'échantillon récupéré est totalement pulvérulent. Le changement de structure cristallographique lors du passage UO_2 à U_3O_8 est responsable de la ruine des produits. Ce traitement oxydant ne répond donc pas aux attentes. C'est pourquoi des efforts ont été concentrés sur la recherche de traitements alternatifs.

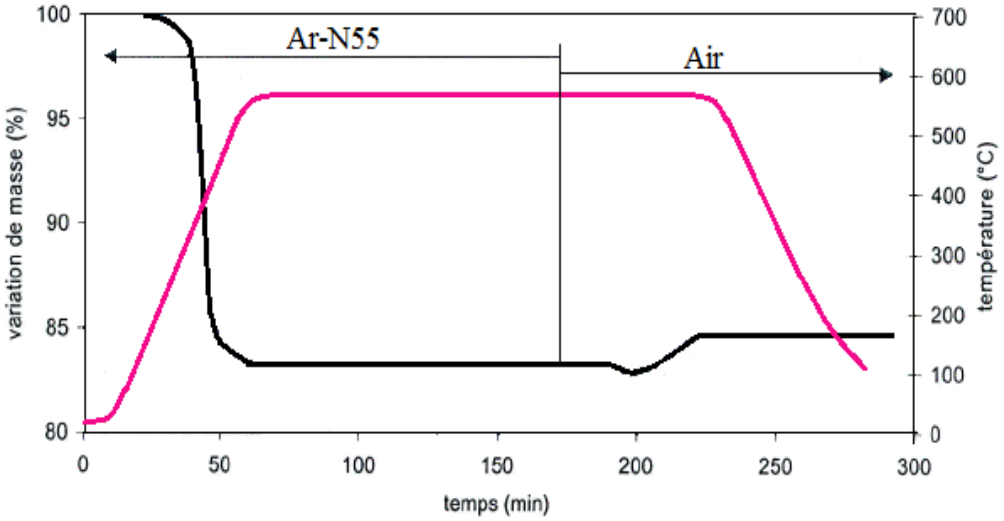


Figure IV.1. Pyrolyse sous argon Ar-N55 (2 h à 600 °C) d'un enrobé « UO_2-résine » puis oxydation sous air (45 min à 600 °C), essai LCU 07-101. Perte de masse (noir), Profil thermique (rose) [HANUS et al., 2007]

Un traitement par séparation (figure IV.2) a été proposé afin d'éviter la ruine (désagrégation) des pastilles combustibles et le départ des produits de fission. Il consiste à séparer le combustible et le résidu de pyrolyse lors de l'étape de pyrolyse. Puisque à haute température la viscosité de la résine ou de ses produits de dégradation permet un écoulement, l'utilisation d'une pelle à double fond peut faciliter cette séparation. Seul le résidu va subir une oxydation à l'air par un cycle complémentaire. Cependant, cette séparation physique n'apparait pas toujours réalisable surtout dans le cas de caviars (mélanges de poudre combustible et résine). Par ailleurs, il est difficile d'estimer la quantité de résine restant au contact du combustible et par conséquent, la quantité d'hydrogène résiduelle.

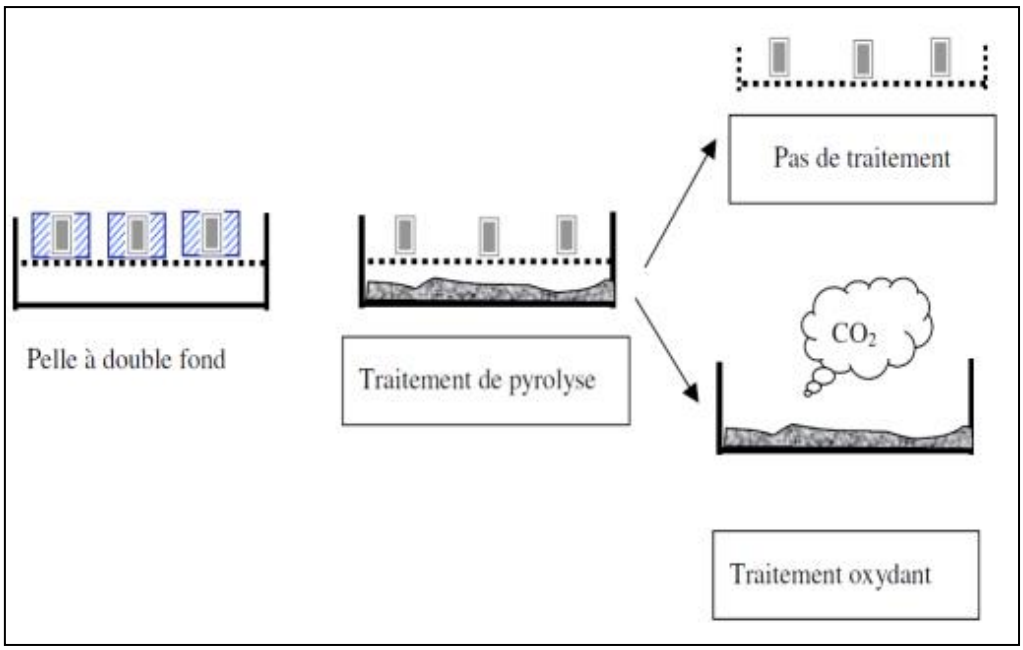


Figure IV.2. Schéma de principe de séparation physique des CSE [FIQFV 2007]

Cette solution pourrait être appliquée sur les combustibles particuliers, de type UNGG par exemple qui doivent subir des traitements spécifiques. Cependant la recherche de procédés alternatifs reste nécessaire pour le traitement de l'ensemble des combustibles sans emploi.

IV.3. LES DIFFERENTES ALTERNATIVES DE TRAITEMENT

Différentes voies alternatives pour réaliser une oxydation du résidu de pyrolyse peuvent être envisagées. L'utilisation d'une atmosphère présentant une pression partielle en oxygène réduite ou des mélanges CO/CO_2, ou H_2/H_2O pourraient permettre une diminution de la quantité d'hydrogène résiduelle après pyrolyse.

IV.3.1. Pyrolyse oxydante

La pyrolyse permet la dégradation de la résine époxy à partir d'une température d'environ 350 °C. Cependant, la teneur résiduelle d'hydrogène reste toujours au-dessus de la valeur exigée. Un apport d'une faible quantité d'oxygène peut-il aider à l'élimination de cette quantité résiduelle ?

Tout d'abord, l'étude présentée dans le paragraphe I.4.2.3 du Chapitre I montre que l'oxygène n'a pas une influence remarquable sur la masse restante de résine en-dessous de 500 °C par rapport au traitement sous argon. Au-delà de cette température, l'effet est remarquable. Cela montre qu'il n'y a pas un intérêt particulier à introduire l'oxygène à des températures inférieures à 500 °C. De plus, l'introduction d'oxygène dès le début de traitement pourrait provoquer des conditions d'inflammation selon les quantités introduites. Pour ces raisons, il a été choisi de garder la première étape de pyrolyse et de réaliser l'étude de ce traitement en présence d'oxygène sur les résidus de pyrolyse. Des expérimentations ont alors été réalisées pour évaluer l'influence d'un apport d'oxygène sur la structure et la composition du résidu de la pyrolyse.

La présence d'oxygène dans la composition même de la résine peut provoquer une oxydation surfacique du combustible (cf. Chapitre I, I.4.3) La quantité d'oxygène ajoutée doit donc être bien déterminée pour assurer la dégradation de la résine sans affecter l'intégrité du combustible.

La phase U_3O_7 a été choisie comme phase limite acceptable pour la conservation de l'intégrité du combustible. L'oxydation du combustible est difficile à éviter d'une manière pratique même sous pyrolyse. Cependant, une oxydation surfacique des pastilles d'UO_2 reste toujours acceptable. L'essentiel est de conserver leur intégrité pour éviter le relachement des produits de fission.

Enfin, pour montrer la pertinence de cette voie, une étude de sensibilité de la dégradation de la résine époxy ainsi que celle de l'intégrité du combustible par rapport à la teneur en oxygène dans l'atmosphère sera réalisée. Les résultats de cette étude feront l'objet du paragraphe IV.4.1.

IV.3.2. Gazéification

Lorsque l'atmosphère de traitement d'une matière organique soumise à une haute température est enrichie en vapeur d'eau et/ou dioxyde de carbone (en l'absence d'air), des réactions de transformation thermochimiques se produisent à des températures supérieures à 850°C. Ces réactions sont dites de gazéification.

Ces réactions procèdent principalement par l'intermédiaire d'un processus en deux étapes, pyrolyse suivie d'une gazéification à proprement parler. Mais elles peuvent aussi consister en une gazéification directe. Le choix du type de gazéification (directe ou pyro-gazéification) pour le traitement de la

biomasse [ANTON, 2004] apparaît dépendre du type d'utilisation finale du gaz produit. Une valorisation matière peut être souhaitée, par la génération d'un gaz de synthèse (filière H_2, par exemple). Dans ce cas, une gazéification directe de la matière brute est, a priori, préférable. Dans les cas où une valorisation énergétique est envisagée, par combustion des gaz produits dans un moteur à gaz ou une turbine à gaz, alors, un dispositif à gazéification étagée est mieux adapté. Dans notre cas, l'essentiel est de minimiser la quantité d'hydrogène restante dans la résine après traitement. Les deux possibilités restent envisageables, mais il est nécessaire de prendre en compte le fait que le domaine de température balayé dans le cas de ce type de traitement est clairement supérieur aux températures de fusion des enrobeurs en aluminium et des gaines en magnésium (environ 650-660 °C) (paragraphe I.4.1). A ce stade de l'étude, seul le traitement du résidu de pyrolyse est pris en compte et il conviendra d'étudier comment gérer les fusions de ces métaux lors du traitement ou comment séparer ces objets avant l'étape de gazéification.

IV.3.2.1. Gazéification du résidu carboné

Les réactions principales impliquées dans le traitement d'une matière organique sont décrites ci-dessous [ANTON 2004]:

Réaction de gazéification par la vapeur d'eau

$$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2 \qquad \Delta H_{298} = +131\ kJ.mol^{-1} \qquad \text{Eq.IV.1}$$

Réaction de BOUDOUARD

$$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO \qquad \Delta H_{298} = +173\ kJ.mol^{-1} \qquad \text{Eq.IV.2}$$

Réaction de combustion par l'oxygène

$$C + ½\ O_2 \leftrightarrow CO \qquad \Delta H_{298} = -111\ kJ.mol^{-1} \qquad \text{Eq.IV.3}$$

Réaction de formation d'hydrocarbures

$$nC + {}^{m}/_{2}\ H_2 \leftrightarrow C_nH_m \qquad \text{exothermique} \qquad \text{Eq.IV.4}$$

$$nCO + (n+{}^{m}/_{2})\ H_2 \leftrightarrow C_nH_m + nH_2O \qquad \text{exothermique} \qquad \text{Eq.IV.5}$$

Réaction water gas shift

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 \qquad \Delta H_{298} = -41\ kJ.mol^{-1} \qquad \text{Eq.IV.6}$$

Réaction de formation du méthane

$$C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4 \qquad \Delta H_{298} = -74{,}87\ kJ.mol^{-1} \qquad \text{Eq.IV.7}$$

Certaines de ces réactions prendront plus ou moins d'importance et pourront agir sur la structure de la matière traitée suivant la nature de l'agent de gazéification utilisé (O_2, H_2O ou CO_2) et son débit. La formation des produits dans les réactions exothermiques est défavorisée par l'augmentation de la température, ce qui est le cas des réactions IV.4, IV.5 et IV.7. En revanche, la formation des produits dans les réactions endothermiques est favorisée par l'augmentation de la température. La consommation du carbone par CO_2 ou H_2O est ainsi favorisée à haute température (Eq.IV.1 et Eq.IV.2).

Le recours à la représentation des équilibres de gazéification des différents couples CO(g)/C(s), CO_2(g)/CO(g), CO_2(g)/C(s) et H_2O/H_2 selon le diagramme d'Ellingham à pression atmosphérique présenté figure IV.3 permet de définir les domaines de prédominance des espèces chimiques, mais non d'existence exclusive comme pour les oxydes d'uranium (cf. diagramme d'Ellingham de la Figure I.26). Par souci de simplification, seules les espèces C, CO, CO_2, H_2, H_2O et O_2 ont été considérées pour l'établissement du diagramme.

La lecture de ce diagramme fournit plusieurs informations quant à la nature des composés stables en fonction du gaz oxydant et de la température.

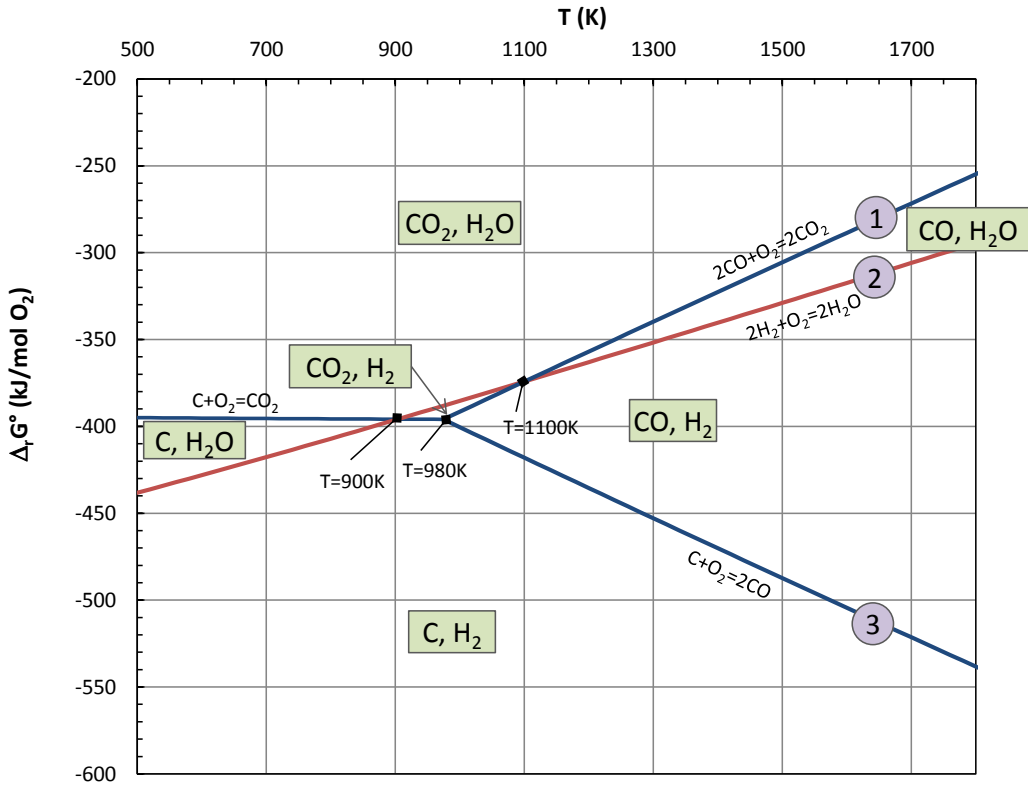


Figure IV.3. Représentation des équilibres de gazéification et des domaines de prédominance dans un diagramme d'Ellingham

Dans le cas où l'oxydant est un mélange gazeux de type H_2O/H_2 ou CO_2/CO, la présence simultanée des deux espèces impose de se déplacer sur le diagramme selon une frontière entre ces deux espèces. Il en ressort que :

- En présence d'un mélange H_2O/H_2, le carbone s'oxyde en CO_2 à partir de 900 K, puis en CO à partir de 1100 K (frontière 2),
- En présence d'un mélange CO_2/CO, le carbone s'oxyde en CO à partir de 980 K (frontière 1). Pour T<980 K, du fait de l'équilibre de Boudouard (Eq. IV.2), CO n'est pas stable.

Par conséquent, le recours à une gazéification sous une atmosphère H_2O/H_2 pourrait contribuer à l'élimination du carbone présent dans le résidu de pyrolyse à partir de 900 K, tandis que le recours à une atmosphère CO_2/CO nécessite une température légèrement supérieure (980 K)

Dans le cas où le gaz oxydant est utilisé pur et non en mélange, l'oxydation des résidus est également réalisable, avec les mêmes températures seuils. En effet, tant qu'il reste du carbone dans le résidu, le diagramme de prédominance indique que :

- L'oxydation de C par H_2O forme CO_2 à partir de 900 K, puis CO à partir de 980 K, tandis que H_2O se réduit en dihydrogène (frontière 3),
- L'oxydation de C par CO_2 forme CO à partir de 980 K, l'hydrogène issu du résidu étant stable sous forme de dihydrogène (frontière 3).

Vérifions dans la suite si ces traitements pourraient impacter l'intégrité du combustible.

IV.3.2.2. Effet d'un traitement de gazéification sur les dioxydes d'uranium

Etudions maintenant comment l'oxydation des résidus par CO_2 ou H_2O peut impacter l'état d'oxydoréduction des pastilles d'UO_2. En exploitant le diagramme d'Ellingham, si l'on superpose les droites $\Delta_rG°(T) = RT \ln (P_{O2})$ représentées dans la figure I.26 aux graphes de la figure IV.3 on obtient la figure IV.4. En comparant les différents domaines de prédominance, on en déduit qu'un mélange CO/CO_2 ne pourra pas oxyder les oxydes UO_{2+x} au-delà d'une valeur de x = 0,002 pour des températures inférieures à 1475 K (1202 °C). Pour des températures supérieures, jusque 1800 K, l'oxydation de UO_{2+x} ne dépasse pas x = 0,01. Ceci indique qu'une pastille d'UO_2 présente dans le milieu sera légèrement oxydée, sans atteindre la formation de la phase U_4O_9, ni à plus forte raison la phase métastable U_3O_7. De même, une pastille d'UO_2 sous un mélange de H_2O/H_2 devrait faiblement s'oxyder jusqu'à x = 0,002 pour des températures arrivant jusqu'à 1750 K (1477 °C), ce qui conserverait l'intégrité du combustible.

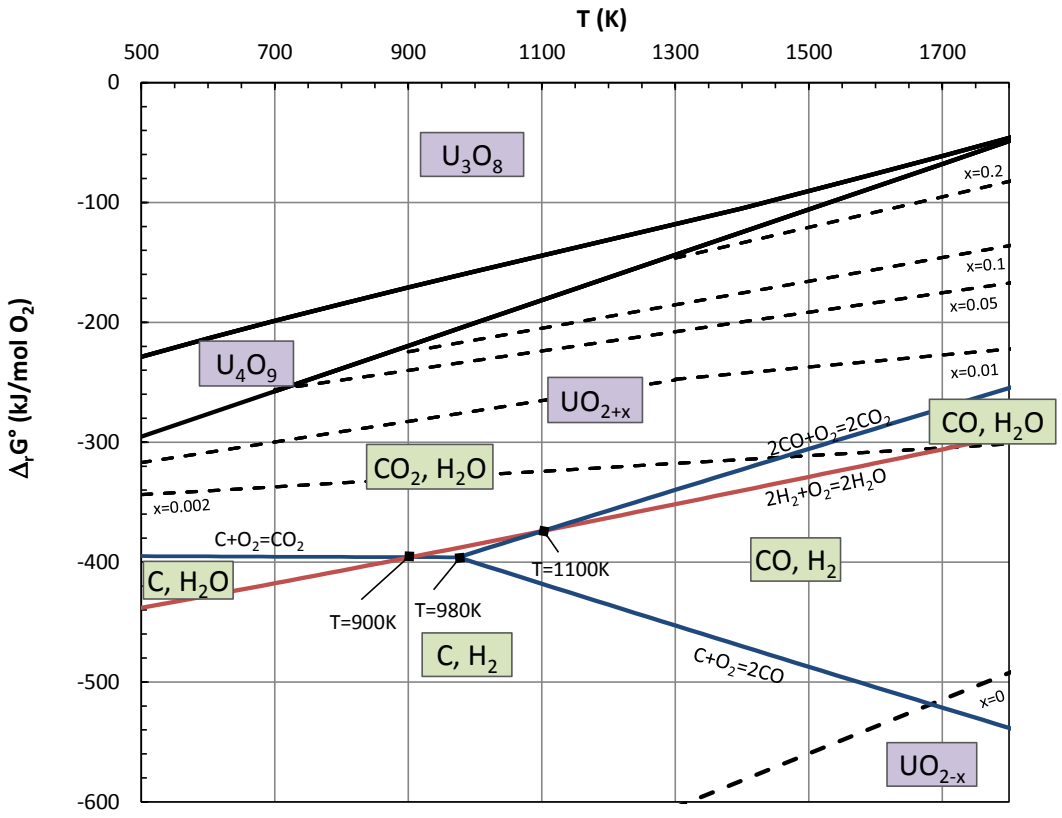


Figure IV.4. Superposition du système uranium-oxygène et des équilibres de gazéification

La conservation de l'intégrité du combustible pourrait être ainsi réalisée par gazéification sous atmosphère H_2O/H_2 ou CO/CO_2. Cependant, en cas de traitement avec un mélange H_2O/H_2, nous devons prendre en considération que l'utilisation de la vapeur d'eau est délicate dans le contexte d'exploitation d'une cellule de manipulation de combustible irradié. Une alimentation en gaz contenant de la vapeur implique un risque de condensation d'eau dans les canalisations et une prise en compte de l'apport en modérateur (hydrogène) dans les calculs de criticité.

Par ailleurs, dans le cas de l'utilisation de CO_2 pur comme oxydant, il est préférable, pour limiter tout risque d'oxydation de l'oxyde d'uranium, de maintenir du carbone dans le système, afin de se déplacer sur la frontière 3 (figure IV.3). Ceci nous laisse penser qu'un ajout d'une quantité de carbone solide à celle présente dans le résidu carboné pourrait aider à éliminer la quantité résiduelle d'hydrogène de la résine sans dégrader le combustible. Cette voie nécessite la démonstration de la possibilité d'assurer d'une part, la bonne dégradation de la résine, sous ces conditions, et d'autre part, la conservation de l'intégrité du combustible. Cette voie est prise en compte au niveau des investigations expérimentales. Restera cependant à vérifier la faisabilité dans les cellules blindées.

IV.3.3. Essais exploratoires

Pour récapituler, le tableau suivant donne les différents avantages et inconvénients de chaque possibilité de traitement :

Tableau IV.2: Avantages et inconvénients des différents procédés de dégradation de la résine

<table>
<tr><th colspan="2">Procédé</th><th colspan="2">Avantages</th><th>Inconvénients</th></tr>
<tr><td rowspan="4">Pyrolyse +</td><td>Séparation physique de l'UO_2 et du résidu carboné avant oxydation sous air</td><td rowspan="3">Des études de pyrolyse préexistantes</td><td>Pas d'oxydation du combustible</td><td>Difficile à appliquer dans le cas des échantillons réels et surtout des caviars</td></tr>
<tr><td>Atmosphère à P_{O2} contrôlée</td><td>Même température que la pyrolyse (650 °C)</td><td>Possible oxydation du combustible (à vérifier)</td></tr>
<tr><td>CO/CO_2
ou
H_2/H_2O</td><td>Réduction des oxydes d'uranium</td><td rowspan="2">Mis en œuvre de températures élevées (T > 650 °C)
Application à vérifier pour les combustibles de type UNGG (présence de Mg)
Présence d'Al ?
Implication dans les calculs de criticité et risques de condensation en cas de gazéification par H_2/H_2O</td></tr>
<tr><td colspan="2">Gazéification directe
H_2/H_2O ou CO/CO_2</td><td colspan="2">Réduire l'UO_2
Dégrader la résine</td></tr>
<tr><td colspan="2">Oxydation en présence d'additifs (exemple carbone solide)</td><td colspan="3">Reste à éprouver que la présence ne gêne pas la dégradation de la résine et permet la conservation de l'intégrité du combustible</td></tr>
</table>

Lors de la réalisation des essais d'orientation suivants, nous mènerons simultanément une analyse sur l'oxydation du résidu et sur la conservation de l'état d'oxydation d'un combustible modèle pris comme UO_2. Nous avons évoqué dans le paragraphe précédent comment nous pourrions résoudre ce problème par l'exploration des autres traitements thermiques d'oxydation, qui doivent idéalement laisser intègre la pastille d'UO_2 tout en éliminant suffisamment le résidu. La solution de gazéifier le résidu sous atmosphère H_2/H_2O a été éliminée pour des problèmes de criticité et de mise en œuvre dans les cellules blindées. Donc, pour l'étape d'oxydation, deux options restent ouvertes : l'oxydation sous un mélange O_2/Argon ou l'oxydation sous CO/CO_2.

Une étude expérimentale a été définie pour faire une première évaluation de voies intéressantes.

Pour la définition du procédé d'oxydation complémentaire, nous avons choisi de travailler sur le résidu de pyrolyse. A cette fin, un lot de résidu a été formé à partir des résidus de plusieurs pyrolyses réalisées dans le four (figure IV.5). Travailler directement avec le résidu permet d'éviter le bouchage des lignes de gaz lors des essais en thermobalance. En effet, le traitement de la résine génère des produits condensables qui peuvent conduire au bouchage des tuyaux. Ce problème de bouchage a déjà été rencontré lors des expériences de pyrolyse de la résine. L'analyse des résultats des expériences en thermobalance fait l'objet du paragraphe suivant.

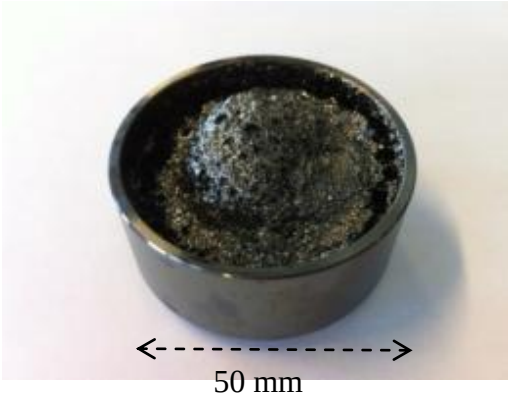


Figure IV.5. Exemple d'un résidu de pyrolyse dans la petite nacelle après un traitement réalisé avec le four d'essai

Afin de connaitre la composition de ce résidu de référence, il a fait l'objet d'analyses élémentaires C, H, O et N. Les résultats sont reportés dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3: Analyses élémentaires du résidu de pyrolyse de référence (échantillon utilisé comme entrée du procédé d'oxydation)

Pourcentage massique (%)	C	H	N	O	Total
Moyenne	82,72±2,05	1,76±0,05	5,68±0,30	3,03±0,06	93,18±2,33

L'écart à 100% pourrait être dû à la présence de chlore (Figure I.7) et d'autres minéraux/impuretés.

Des essais exploratoires ont été effectués en thermobalance sur le résidu de pyrolyse seul ou accompagné d'une pastille d'UO_2. Le tableau IV.4 détaille les différentes conditions opératoires pour chacun de ces essais. Un numéro est attribué à chacun des essais pour simplifier la lecture. La masse d'échantillon lors des essais sur résidu seul est de l'ordre de 100 mg. Les essais réalisés avec l'oxyde d'uranium ont une masse d'échantillon de l'ordre de 1000 mg. Pour ces essais, des fragments de

pastilles frittées d'UO_2 ont été utilisés en ajoutant de la résine en poudre. Les conditions opératoires des essais exploratoires sont données en annexe IV.1.

Chacun de ces essais est réalisé en différentes étapes. Celles-ci sont présentées sur la figure suivante :

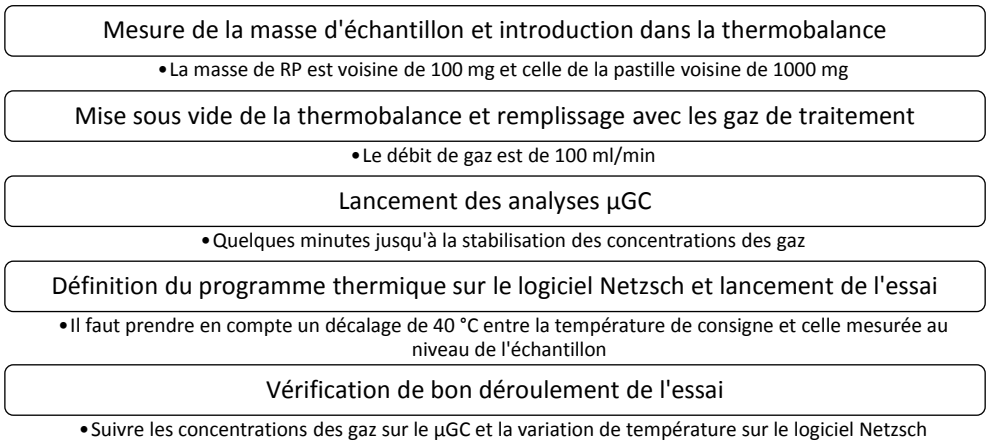


Figure IV.6. Différentes étapes de déroulement d'un essai (RP : Résidu de Pyrolyse)

IV.4. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Dans ce paragraphe, sont présentés les résultats des expériences d'oxydation de résidu de pyrolyse. Nous avons procédé par étapes pour trouver les mécanismes mis en jeu. A été réalisé dans un premier temps un essai sur le résidu seul, puis sur le résidu en présence d'une pastille d'UO_2. Premièrement, la comparaison des résultats permet d'évaluer si la conversion du résidu paraît affectée par la présence d'UO_2 (éventuel effet catalytique par exemple) et/ou si une cinétique d'oxydation du combustible est mesurable. Deuxièmement, l'inspection de l'état du fragment d'UO_2 après essai permet d'évaluer l'effet du traitement sur le combustible, en particulier le risque de perte d'intégrité.

IV.4.1. Oxydation en présence d'oxygène

IV.4.1.1. Résidu carboné seul

Pour avoir un ordre de grandeur de la vitesse d'oxydation du résidu de pyrolyse par l'oxygène, nous avons conduit un premier essai en utilisant un mélange argon/oxygène avec une teneur volumique de 1 % O_2. Cette première expérience a été réalisée avec un cycle thermique composé d'une pente de 3 °C/min jusqu'à 1300 °C suivie d'un palier de 8 h. La variation de la masse et le programme thermique sont affichés sur la figure IV.7.

Il faut 16 heures de cycle pour brûler presque la totalité de la masse. La réaction est donc lente malgré la température élevée. Il reste après essai 1,26 % de résidu.

Comme évoqué dans le paragraphe I.4 du premier chapitre, le traitement des combustibles nucléaires contenant du magnésium à des températures supérieures à 650-660 °C, peut présenter un risque d'inflammabilité. Or, avec une teneur de 1 % en oxygène et une température de 660 °C environ, seulement 10 % du résidu a été oxydé. Nous avons alors choisi de garder cette température de 660 °C comme limite supérieure et de faire varier la teneur en oxygène pour évaluer son influence sur la cinétique d'oxydation.

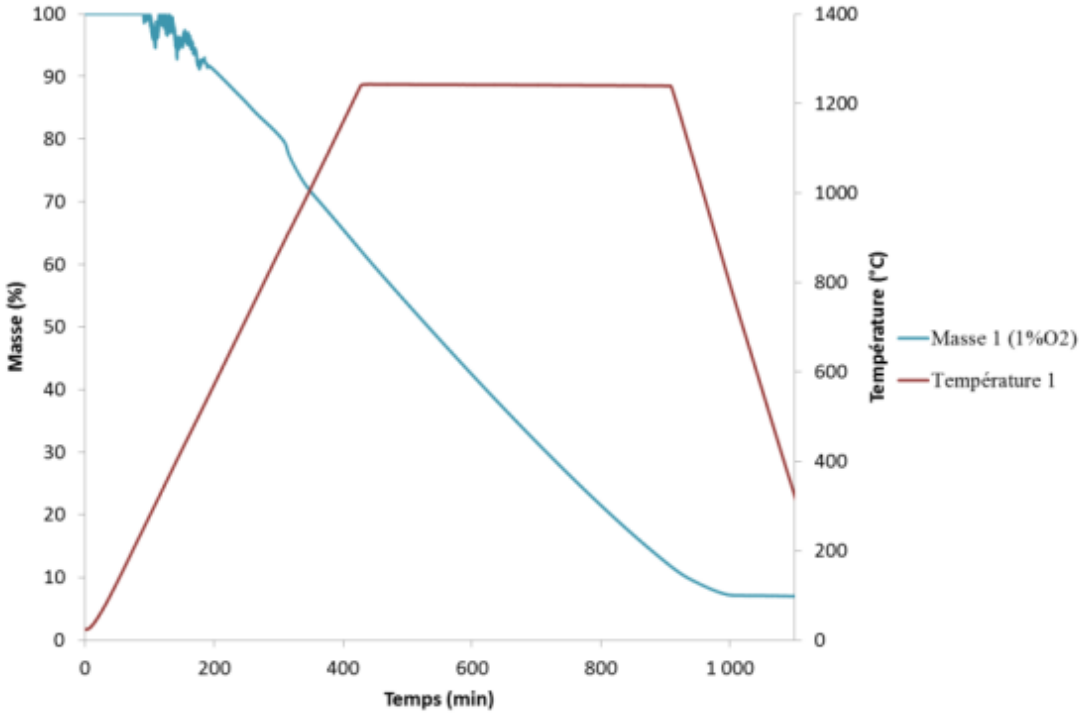


Figure IV.7. Traitement sous 1% d'oxygène (essai 1)

Une fois la température d'oxydation définie, différents essais ont été réalisés sous atmosphères plus au moins riches en oxygène afin d'étudier l'effet sur la composition du résidu. Des mélanges azote/air ont été réalisés conduisant à différentes teneurs en oxygène (2 %, 5 %, 10 % oxygène et 21 % (air)). Afin d'arriver à la température de 660 °C, une augmentation rapide de température est effectuée suivie d'un palier de 6 h.

Pour comparer l'effet de la concentration d'oxygène sur la dégradation du résidu carboné, la figure IV.8 représente la perte de masse en fonction du temps pour les différentes teneurs en oxygène (2, 5, 10 et 21 %). L'analyse de cette figure révèle qu'après une légère perte de masse au début de l'expérience, qui pourrait être liée au départ d'eau dû à la reprise d'humidité de l'échantillon, la vitesse d'oxydation est constante et sa valeur dépend de la teneur en oxygène. Nous pouvons estimer les vitesses moyennes de décomposition des résidus pour cette phase prépondérante à environ 0,2, 0,4, 0,9 et 1,9 mg/min respectivement pour 2 %, 5 %, 10 % et 21 % en oxygène.

La figure IV.8 montre que presque la totalité de la masse a été dégradée pour les atmosphères 5, 10 et 21 % en oxygène sur la durée du palier. Cette masse résiduelle est respectivement de l'ordre de 2,4, 2,3 et 2,4 mg et elle est atteinte après une durée de palier de 201, 101 et 39 min pour des teneurs de 5, 10 et 21 % en oxygène respectivement. Par contre une masse résiduelle de 18,5 mg a été constatée dans le cas d'oxydation sous 2 % en oxygène. Cependant, nous constatons que la réaction a été interrompue à cause de la diminution de la température après le palier de 6 h. La vitesse d'oxydation étant constante jusqu'à la consommation de la quasi-totalité du résidu, la durée de conversion totale peut être estimée ; la dégradation de la totalité du résidu nécessiterait 522 min de palier sous 2 % oxygène.

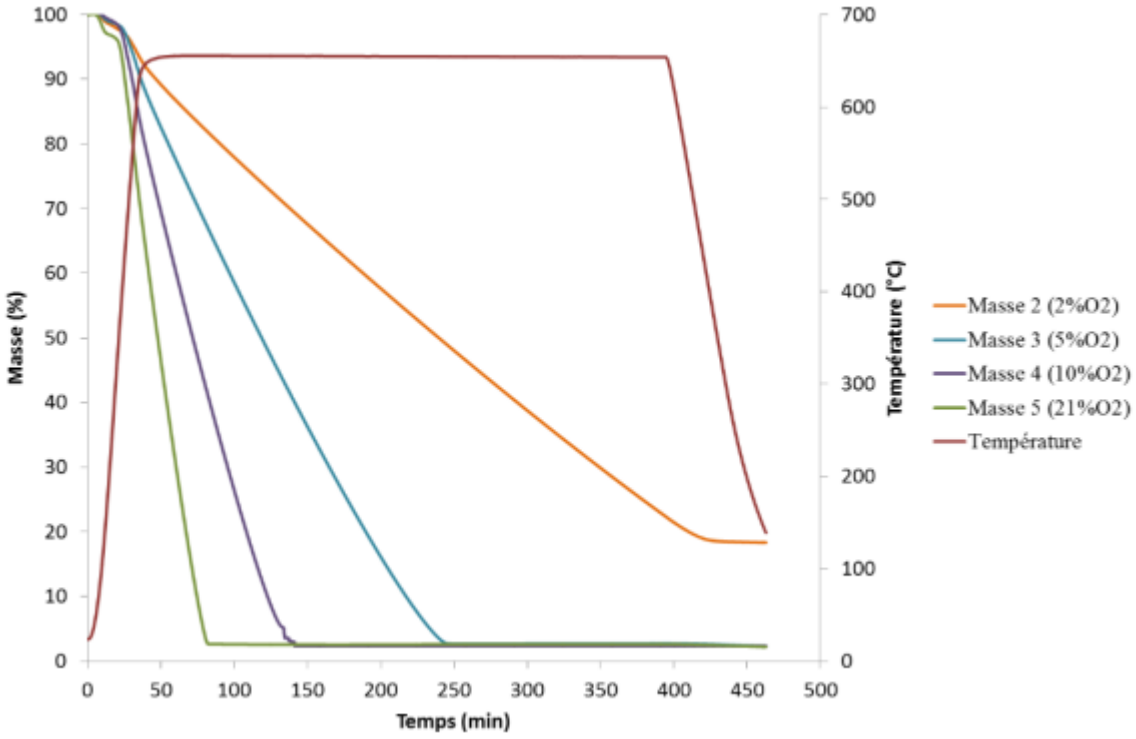


Figure IV.8. Variation de la masse de résidu carboné pour différentes teneurs en oxygène

Les échantillons récupérés en fin d'essai ont été envoyés au laboratoire de Structure et Réactivité des Systèmes Moléculaires Complexes (SRSMC) de l'Université de Lorraine pour des analyses élémentaires en C, H, O et N. Les résultats sont affichés sur le tableau IV.5.

Tableau IV.5. Masses et analyses élémentaires des résidus après oxydation

% volumique en O_2		2 %	5 %	10 %	21 %
Masse résiduelle (mg)		18,5	2,4	2,3	2,4
% massique	C	24,16	0,37	0,01	0,69
	H	0,27	0,1	0,00	0,13
	O	1,68		-	
	N	4,32		-	

Pour l'essai à 2 % en oxygène où nous avons pu effectuer les analyses élémentaires sur tous les composants C, H, O et N du résidu final, la somme de la masse de ces derniers représente seulement 30,4% de la masse de résidu final. Cela signifie que d'autres éléments chimiques sont présents. Ce résidu final est considéré comme minéral et sans doute composé d'oxydes métalliques provenant d'ajouts et de pollutions diverses.

Après oxydation sous atmosphère oxygène, nous avons un pourcentage résiduel en hydrogène de 0,1±0,03 % par rapport à la masse de résidu de pyrolyse (en ne prenant pas en compte l'essai sous 2 % oxygène car la réaction n'a pas été complète). Sachant que la masse de résidu de pyrolyse correspond à 12 % de la masse initiale de la résine, le pourcentage d'hydrogène résiduel correspond alors à 0,012 % de la masse initiale de résine.

Le tracé de la vitesse de décomposition moyenne en fonction de la concentration en oxygène (% volumique) est donné sur la figure IV.9. Nous remarquons que cette vitesse est directement

proportionnelle à la teneur en oxygène. La valeur du facteur de proportionnalité est 0,089. On en déduit donc la loi cinétique suivante en fonction de la pression partielle en oxygène :

$$\frac{dm}{dt} = 0{,}089\,\frac{P_{O2}}{P^0} \qquad \text{Eq.IV.8}$$

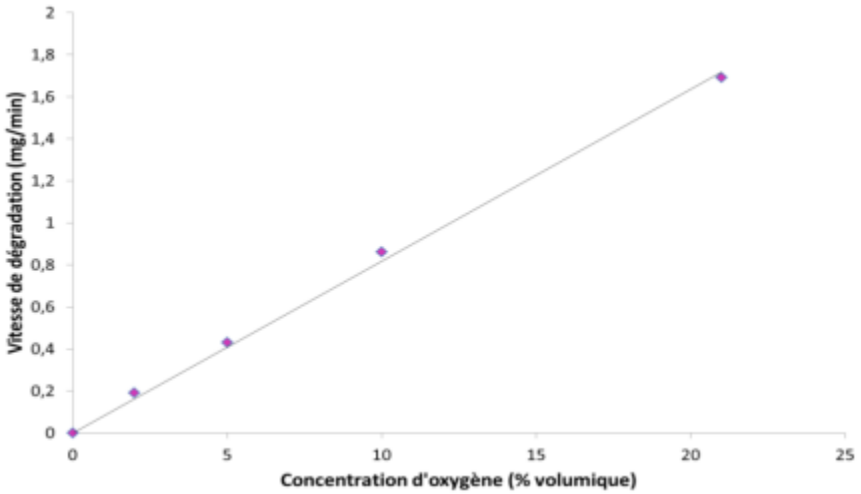


Figure IV.9. Cinétique d'oxydation du résidu en fonction de la concentration d'oxygène dans les gaz

Un bilan des traitements par oxydation est effectué à partir des quantités des gaz analysés en cours des essais. Nous représentons sur les figures suivantes simultanément les programmes thermiques, les courbes de perte de masse ainsi que les concentrations des gaz dégagés mesurées par µGC pour les cas 2, 5, 10 et 21 % en oxygène.

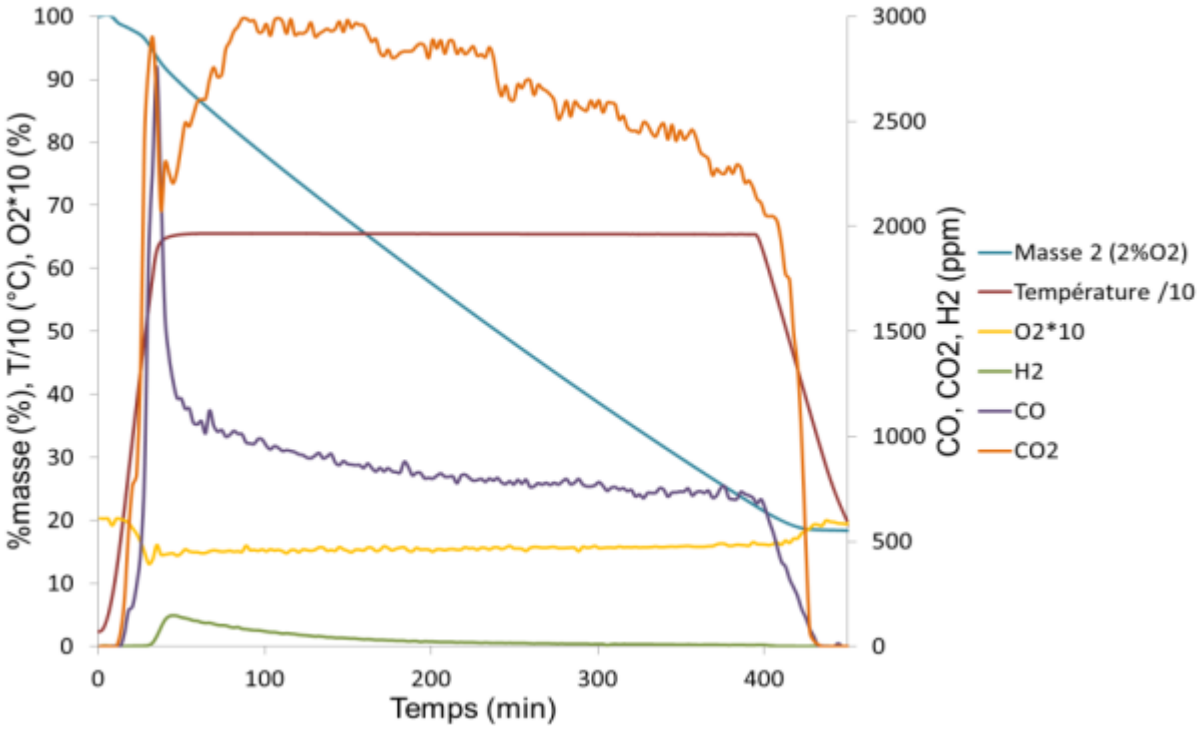


Figure IV.10. Oxydation de résidu de pyrolyse sous une atmosphère 2 % en oxygène

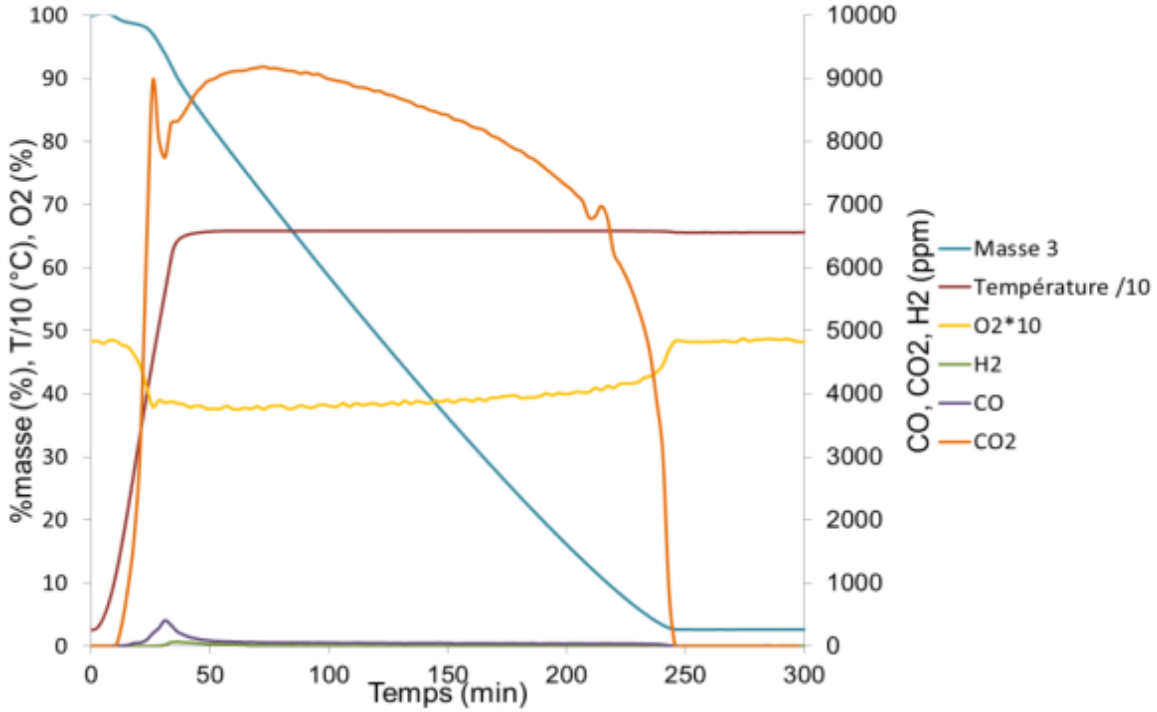


Figure IV.11. Oxydation de résidu de pyrolyse sous une atmosphère 5 % en oxygène

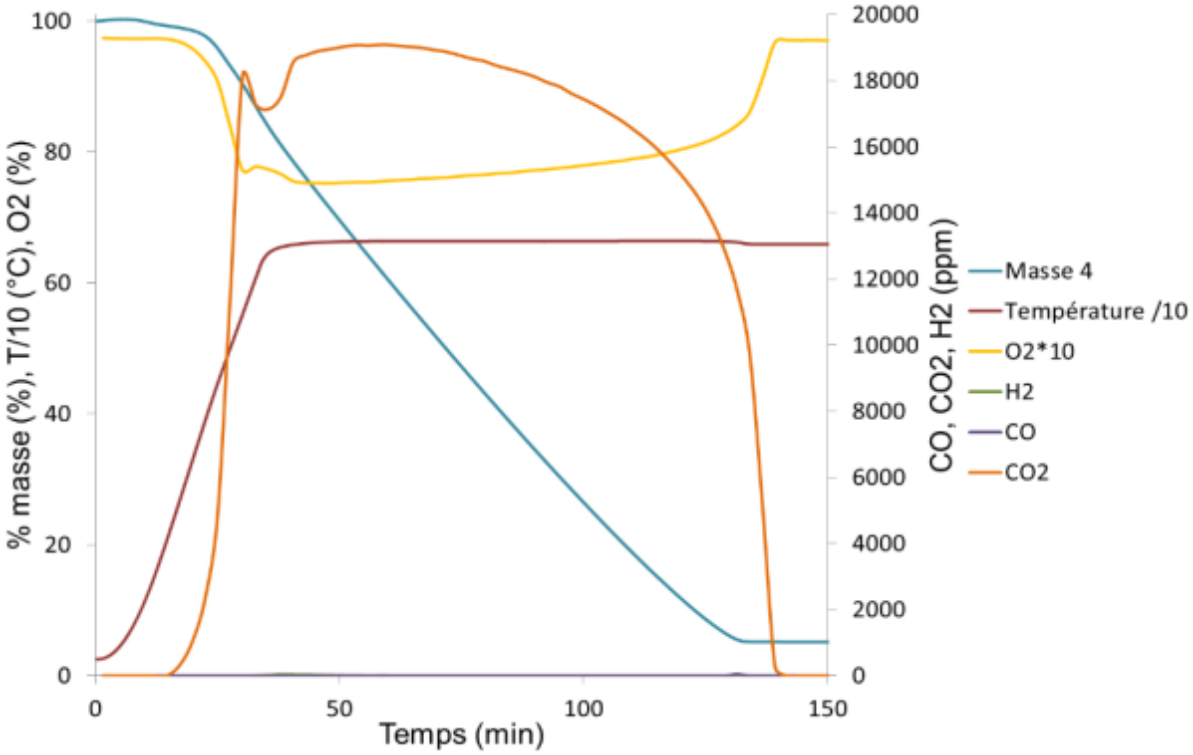


Figure IV.12. Oxydation de résidu de pyrolyse sous une atmosphère 10 % en oxygène

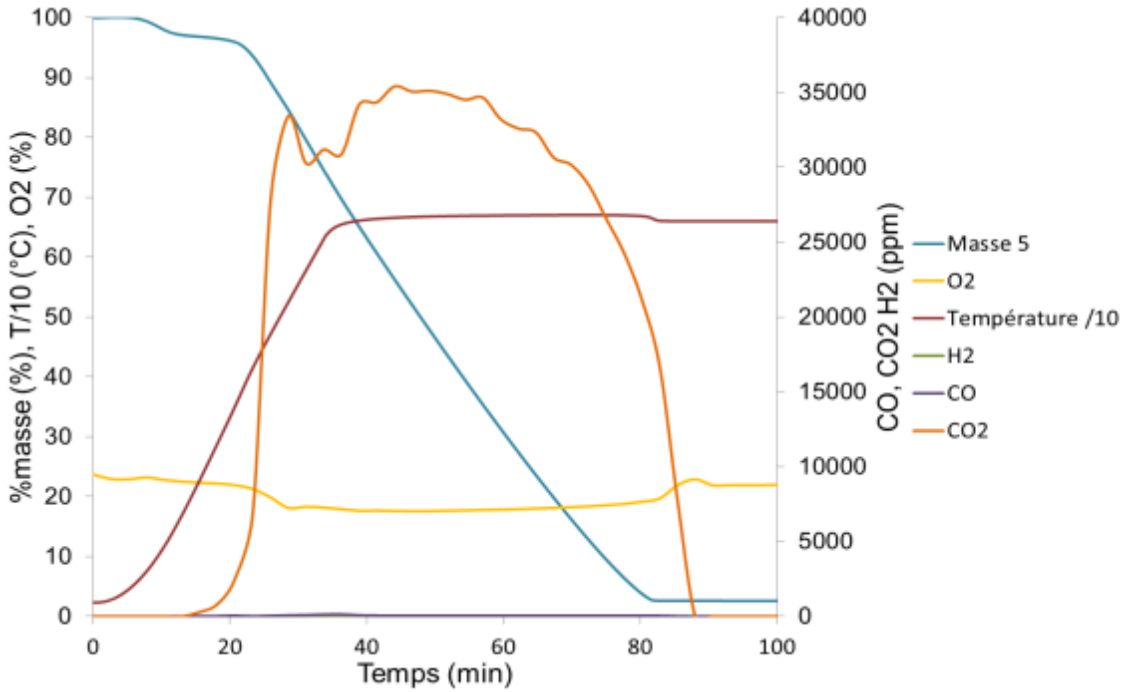


Figure IV.13. Oxydation de résidu de pyrolyse sous air

Nous constatons une allure générale semblable entre ces différents essais effectués à différentes teneurs en oxygène. Les principaux gaz générés sont le CO et le CO_2. Une faible quantité de H_2 a été détectée. Nous remarquons une bouffée de gaz générés jusqu'au palier et après une stabilisation, ce qui correspond à la phase de perte de masse constante. Connaissant le débit, l'intégration des concentrations en gaz en fonction du temps permet le calcul des quantités totales dégagées.

Le tableau IV.6 dresse un bilan massique entrée/sortie des essais d'oxydation. Nous avons utilisé la méthode explicitée dans le paragraphe III.3.6 du chapitre III pour établir ces bilans. En entrée on comptabilise par élément C, H, O et N les quantités contenues dans le résidu et les apports gazeux. A partir de l'analyse des produits finaux et des concentrations en gaz relâchés, on calcule les quantités relevées en sortie. Les bilans sur N et H permettent la détermination des quantités d'oxyde d'azote (NO) et d'eau libérées respectivement, en supposant que ce sont les seuls gaz non mesurés présents en sortie. Les quantités estimées de ces deux gaz sont alors intégrées dans le calcul des bilans. On désigne par RC1 et RC2 respectivement les résidus de pyrolyse et d'oxydation

Tableau IV.6. Bilan des différents composants en entrées/sorties du système pour différentes atmosphères en oxygène

% O_2	Masse (mg)										Ecart (%)
	Entrée			Sortie							
	RC1	O_2	Total	CO_2	CO	H_2	H_2O	NO	RC2	Total	
2 %	100,9	234,68	335,58	187,93	39,23	0,11	13,34	7,42	18,5	266,53	20,58
5 %	100,0	249,33	349,33	300,48	16,41	0,01	13,41	9,96	2,4	342,67	1,91
10 %	101,4	275,26	376,66	342,88	0,06	0,005	13,70	10,1	2,3	369,05	2,02
21%	111,2	262,44	373,64	337,76	0,40	0,003	15,28	11,07	2,4	366,91	1,80

Un écart de masse de 20,58, 1,91, 2,02 et 1,80 % est détecté respectivement pour les essais de 2, 5, 10 et 21 % oxygène. Les bilans bouclent relativement bien pour les essais réalisés en thermobalance à

l'exception de l'essai à 2 % d'oxygène. Cela pourrait être dû aux fluctuations détectées au cours de l'intégration des gaz pour cet essai (figure IV.2).

IV.4.1.2. Résidu carboné + UO_2

Afin d'évaluer l'influence de la présence d'UO_2, représenté par une pastille de combustible UO_2, sur la dégradation du résidu de pyrolyse et son comportement sous atmosphères riches en oxygène, deux essais complémentaires ont été réalisés pour des teneurs en oxygène de 2 et 21 % (Air). La figure IV.14 donne la variation de la masse et de la température en fonction du temps pour les deux expériences.

L'analyse des résultats montre que dans le cas d'un traitement sous 2 % d'oxygène, l'oxydation du résidu n'entraine pas de dégradation de la pastille en UO_2. La pastille conserve son intégrité. Cependant une oxydation de surface est remarquée et l'oxydation du résidu n'est pas complète. Le même essai réalisé sous air conduit à l'oxydation de l'UO_2 en U_3O_8. Nous remarquons clairement sur la figure IV.14 la prise de masse de la pastille. A la fin de l'essai l'échantillon a été transformé en poudre.

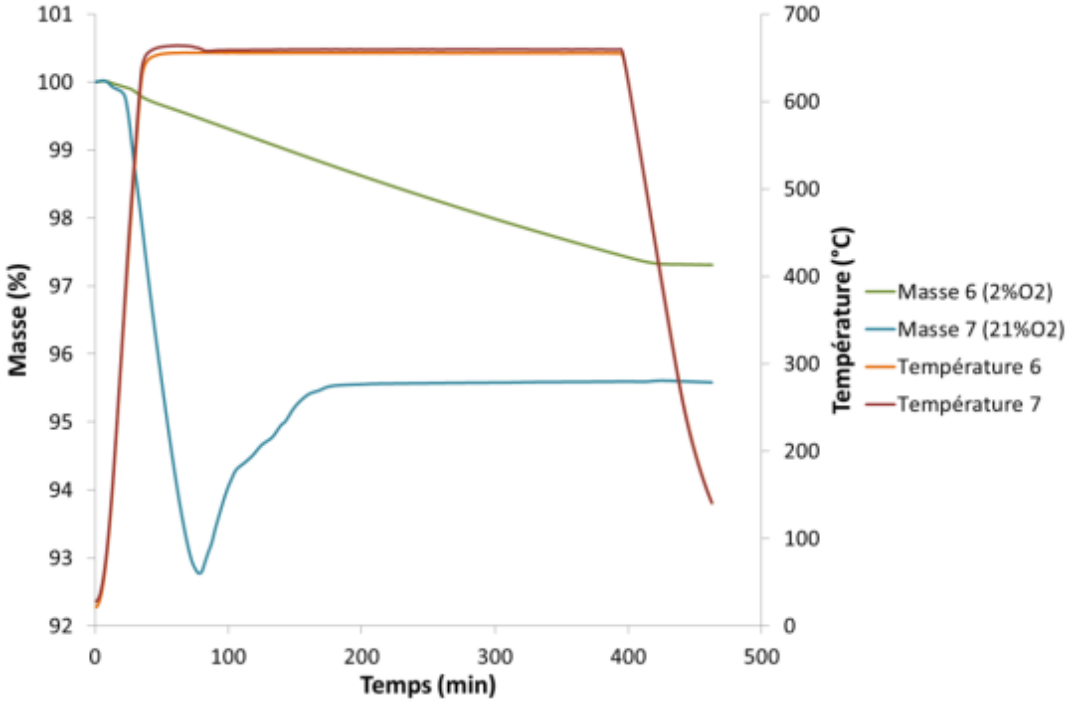


Figure IV.14. Variation de la masse en présence d'UO_2

Afin d'évaluer si la cinétique d'oxydation est influencée ou non par la présence d'UO_2, on calcule les pertes de masse (et les cinétiques) à partir des cinétiques relevées lors de l'oxydation du résidu seul. On prend alors comme hypothèse que l'UO_2 ne subit pas de transformation. La figure IV.15 donne les variations de la masse expérimentale et de celle calculée.

Nous remarquons un léger décalage, d'une valeur maximale de 1 %, entre les deux courbes à 2 % oxygène. Si l'on écarte l'incertitude expérimentale, cela pourrait être dû soit à une influence de la présence d'UO_2 sur l'oxydation du résidu soit à une oxydation surfacique de l'UO_2. Sous air, les deux courbes sont très proches au début de la réaction. Le début de prise de masse correspond à la fin de

l'oxydation du résidu de pyrolyse obtenue par le calcul (t = 78 min). Ceci nous laisse penser que le comportement du résidu lui-même ne semble pas influencé par la présence de l'UO_2. Pour vérifier cette conclusion, nous représentons sur figure IV.16 la variation des gaz dégagés au cours du temps dans le cas de l'oxydation sous air.

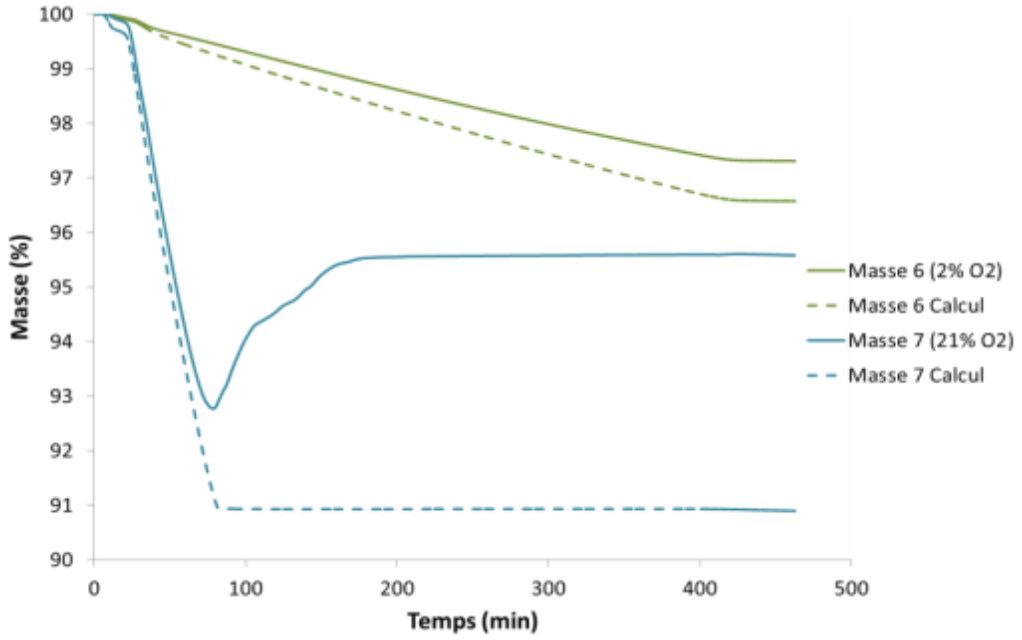


Figure IV.15. Variations des masses expérimentale et calculée en présence d'UO_2

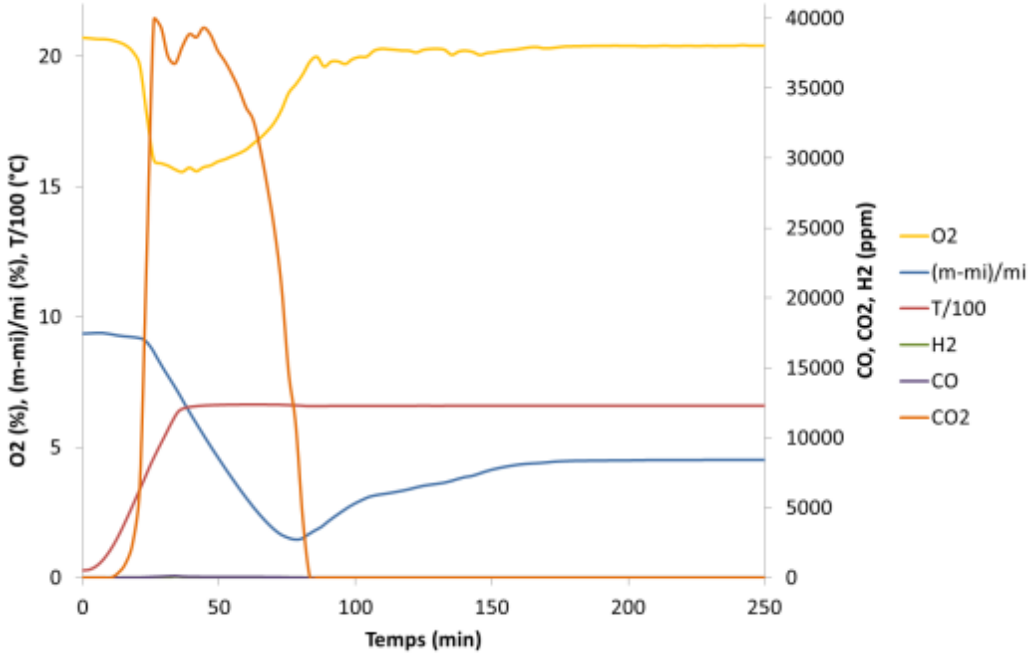


Figure IV.16. Oxydation du résidu de pyrolyse sous air en présence d'une pastille d'UO_2.
* mi = masse initiale de l'UO_2, m=masse à l'instant t

Les trois gaz, CO, CO_2 et H_2 sont présents. L'allure générale est semblable à celle obtenue dans le cas du traitement du résidu seul. Le dégagement gazeux commence à t=10,4 min (105 °C) et se termine à

t=85,9 min (660 °C). Ces résultats sont du même ordre de grandeur que dans le cas du traitement de résidu seul : début de la réaction à t=13,02 min (170 °C) et fin de la réaction à t=88,5 min (660 °C). Nous constatons que la consommation en oxygène persiste après le dégagement des gaz (CO, H_2 et CO_2). Cette consommation est liée à l'oxydation de l'UO_2.

La même démarche que celle du paragraphe précédent a été suivie pour la réalisation du bilan matière entrée/sortie. Le tableau suivant donne les valeurs calculées. Les quantités d'UO_2 et (U_3O_8 + RC2) ont été déterminées par pesée. Nous affichons dans le même tableau les résultats déjà trouvés dans le cas du traitement du résidu seul pour faciliter la comparaison.

Tableau IV.7. Bilan des différents composants en entrée/sortie du système dans le cas de l'oxydation sous air du résidu carboné seul et en présence de dioxyde d'uranium

Sous air	Masse (mg)											Ecart (%)
	Entrée				Sortie							
	RC1	UO_2	O2	Total	CO_2	CO	H_2	H_2O	NO	RC2+U_3O_8	Total	
RC+UO_2	101,5	1084,0	307,90	1493,4	339,64	0,35	0,006	13,57	10,12	1128,4	1492,09	0,09
RC	111,2	-	262,44	373,64	337,76	0,40	0,003	15,28	11,07	2,4 -	366,91	1,80

Les quantités de gaz dégagés sont voisines de celles calculées dans le cas du traitement du résidu seul. L'écart sur la quantité d'oxygène consommée est dû à l'oxydation de l'UO_2. En couplant ces résultats avec les variations de masses, nous constatons que la cinétique de dégradation du résidu de pyrolyse n'a pas été influencée par la présence de l'UO_2. L'écart entre les deux courbes de la figure IV.16 est dû à une légère oxydation de l'UO_2 au début de la réaction. Une fois la majorité du résidu dégradée, une oxydation significative de l'UO_2 a lieu. Ces résultats confirment que le résidu de pyrolyse est plus réactif à l'oxygène que l'UO_2 sous ces conditions. Cela peut être dû aussi à l'effet réducteur du CO par rapport à l'UO_{2+x} (cf. paragraphe IV.3.2.2 de ce chapitre). Après épuisement du résidu, le combustible s'oxyde.

Un certain nombre d'hypothèses formulées ici doivent faire l'objet d'essais de confirmation. Cependant ces premiers résultats montrent que l'oxydation sous pression partielle d'oxygène pourrait être une voie de traitement possible du résidu. Le cycle d'oxydation doit cependant être interrompu au moment où le dégagement de CO diminue pour limiter l'oxydation du combustible. La bonne maîtrise des conditions opératoires, le bon choix de la teneur en O_2 et du temps de réaction pourraient permettre d'atteindre les principaux objectifs que nous nous sommes fixés. Le choix de la concentration en oxygène peut aussi être fortement lié à une exigence de durée maximale de traitement.

IV.4.1.3. Résidu carboné + UO_2 + Graphite

Comme indiqué au début de ce chapitre (paragraphe IV.3.2.2), la présence d'un mélange C/CO_2 pourrait a priori réduire le dioxyde d'uranium même pour des températures inférieures à 950 °C. Cela est en accord avec les résultats expérimentaux trouvés précédemment (oxydation significative d'UO_2 seulement après consommation de la totalité du carbone et dégagement de CO_2). Ainsi, pour confirmer ce résultat, nous avons effectué une expérience sous air en présence de carbone solide (graphite), de résidu de pyrolyse et de dioxyde d'uranium. Cette voie permet d'augmenter le temps de présence de ces deux composés C et CO_2 et nous permet d'évaluer l'influence de cette présence sur la structure du combustible. Nous calculons les valeurs des variations de masse, $(m-m_i)/m_i$ avec m la masse à l'instant t et m_i la masse initiale d'UO_2. Sur la figure IV.17 nous présentons ces valeurs pour les deux essais

sous air et en présence d'UO_2 réalisés en présence de carbone d'une part et en l'absence de carbone d'autre part. Les conditions opératoires de cette expérience ont été données dans l'annexe IV.1.

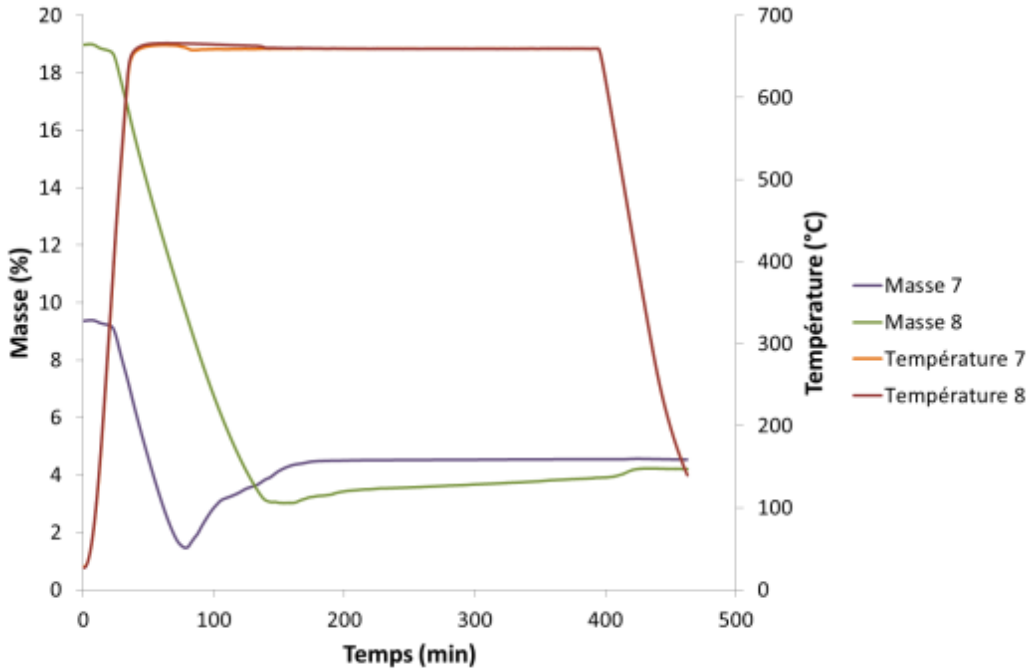


Figure IV.17. Cycles d'oxydation sous air du résidu carboné en présence d'UO_2 et en présence de carbone d'une part (essai 8) et en l'absence de carbone d'autre part (essai 7)

Dans les deux cas, les échantillons récupérés sont complètement pulvérulents. La valeur finale de la masse reflète la prise de masse du combustible. Dans les deux cas une prise de masse d'environ 4 % a été constatée. Cette voie d'oxydation pourrait être intéressante si le résidu s'oxyde en premier et que l'on peut alors arrêter le traitement avant oxydation totale du carbone (C) ajouté. L'UO_2 ne devrait pas s'oxyder totalement dans ce cas. En revanche, le suivi de la variation des gaz dégagés au cours du temps montre un dégagement d'hydrogène dès le début de la réaction et jusqu'à la fin de la dégradation du résidu + C. Les dégradations des deux composés sont difficiles à dissocier. Ce traitement pourrait être intéressant si nous pouvons trouver un carbone dont la réactivité est située entre celle du résidu et celle de l'UO_2. Reste à savoir combien de carbone doit être ajouté et à quel moment le cycle d'oxydation doit être stoppé. Un autre problème de cette solution est la faisabilité en cellule blindée qui est loin d'être acquise.

Pour résumer, nous constatons que le résidu de pyrolyse s'oxyde préférentiellement à l'UO_2. Lorsque le résidu est épuisé, l'atmosphère riche en oxygène transforme progressivement l'UO_2 en oxyde supérieur. Pour retarder cette échéance et mieux la maitriser, on peut proposer un ajout volontaire de carbone qui doit avoir une réactivité à l'oxygène entre celle de résidu et celle de dioxyde d'uranium. Cet ajout permettrait peut-être de limiter l'oxydation du combustible. Les spécifications du projet à l'échelle finale pourront aider à déterminer la concentration d'oxygène utilisée et la durée de traitement.

IV.4.2. Gazéification en présence de CO_2

Thermodynamiquement, les études ont montré que la phase UO_2 n'est pas affectée par un traitement de gazéification sous un mélange CO/CO_2 (cf. paragraphe III.2.2). En raison des problèmes pouvant

être rencontrés dans le cas d'utilisation de CO (analyse de risque particulière, introduction de bouteille en zone contrôlée…), nous avons choisi d'effectuer les expériences sous atmosphère CO_2 uniquement. A des températautres élevées, l'équilibre de Boudouard (Eq. IV.2) permet d'avoir alors la formation d'un mélange CO, CO_2. La même démarche que pour les précédents essais va être suivie. Dans un premier temps nous avons évalué la cinétique d'oxydation du résidu de pyrolyse seul sous CO_2 et dans un second temps nous avons effectué une comparaison en présence d'UO_2.

IV.4.2.1. Résidu carboné seul

Deux expériences ont été réalisées à deux températures de palier (1040 °C (Essai 9) et 1200 °C (Essai 10)). Ces deux températures ont été choisies pour l'intérêt démontré thermodynamiquement de gazéification des matières organiques par CO_2 à des températures supérieures à 980 K et de faible oxydation des pastilles sous cette atmosphère (cf. paragraphe IV.3.2 de ce chapitre). Les résultats de ces gazéifications sous CO_2 de résidu de pyrolyse sont représentés sur la figure IV.18.

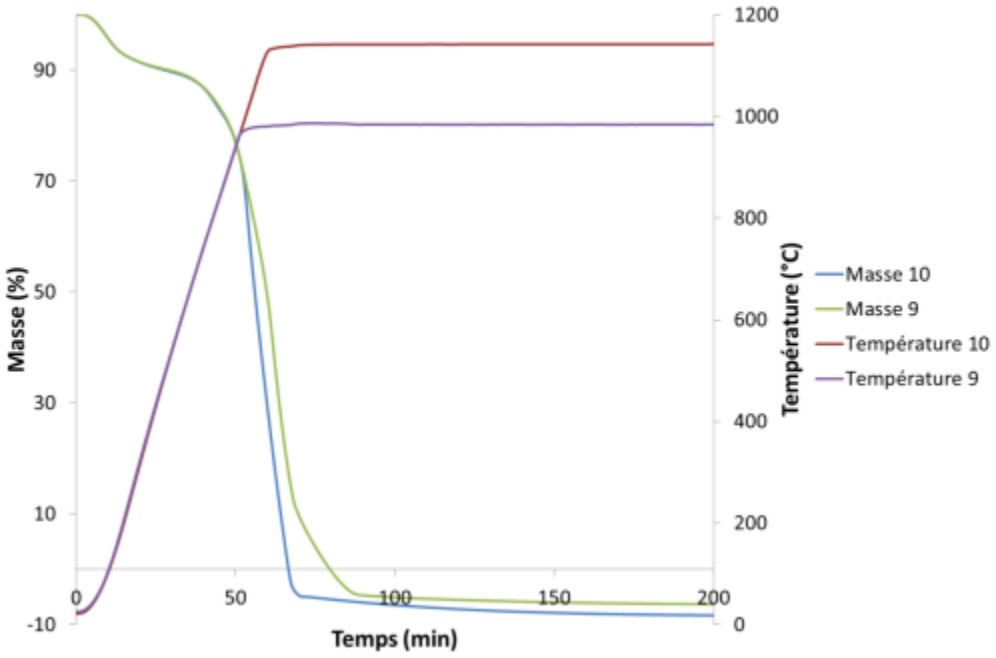


Figure IV.18. Variation de la masse de résidu de pyrolyse au cours de la gazeification sous CO_2 à des températures de palier de 1040 °C (Essai9) et 1200 °C (Essai10)

Nous constatons une légère perte de masse au début de l'essai, semblable à celle trouvée sous oxygène mais plus remarquable. A partir de 700 °C, l'oxydation du résidu débute, conformément aux prévisions thermodynamiques. La vitesse de dégradation augmente pour atteindre un maximum aux alentours de 981 et 987 °C pour les deux essais. Après ces deux essais, la totalité de la quantité de résidu de pyrolyse a été oxydée. Pour l'essai à 1200 °C, ce résultat a été atteint après seulement 7 min de palier. La stabilisation des masses à la fin des essais conduit à des valeurs négatives. Cela pourrait être dû à un dépôt du carbone au cours de l'essai et qui se dégrade à la fin après oxydation du résidu de pyrolyse. Les principaux gaz dégagés au cours de ce traitement sont, comme pour les essais effectués sous oxygène, le CO, le CO_2 et l'H_2. Le domaine de température est quant à lui significativement plus élevé. Un exemple des variations de ces gaz au cours du temps est donné sur la figure IV.19.

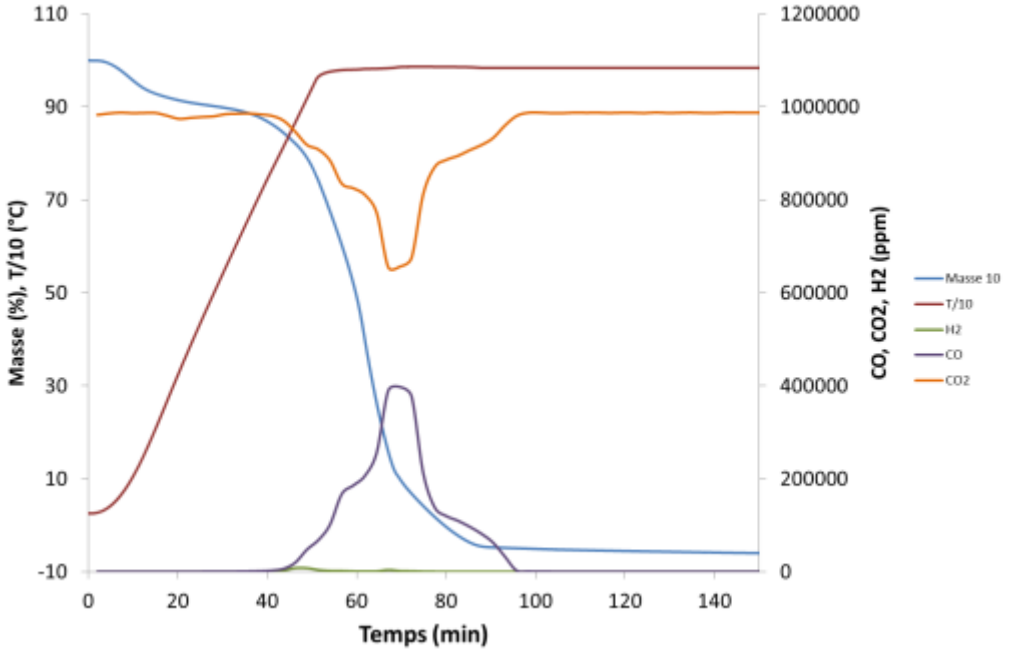


Figure IV.19. Gaz dégagés au cours d'une gazéification sous CO_2

Nous remarquons que la consommation de CO_2 et la génération de CO sont totalement symétriques. Elles augmentent jusqu'à un maximum. Cette augmentation est due à la consommation du résidu de pyrolyse. Une faible quantité de carbone pourrait être générée au début de cette phase à cause de l'instabilité et la dismutation du CO dans ces conditions. Ensuite, la perte de masse change de pente et la consommation de CO_2 et la génération de CO commencent à diminuer. A la fin de l'essai, un changement de la couleur de creuset de thermobalance a été remarqué ; nous constatons une coloration noire irréversible du creuset, ce qui pourrait renforcer l'hypothèse de l'existence d'un dépôt du carbone au cours de l'essai.

Les principales réactions et phénomènes mis en évidence au cours des essais sont les suivants :

- une déshydratation au début de cycle thermique ;

- pour des températures inférieures à 980 K (707 °C), une faible masse du résidu carboné est consommée selon la réaction:

$$C_nH_m + nCO_2 \leftrightharpoons m/2H_2 + 2nCO$$

$$2\,CO \leftrightharpoons C(s) + CO_2$$

- pour des températures supérieures à 707 °C, chacun des composés pris individuellement C, CO et CO_2 est stable. La réaction suivante se produit :

$$C + CO_2 \leftrightharpoons 2\,CO$$

- la réaction de consommation d'hydrogène présent dans le résidu commence à des températures voisines de 827 °C, ce qui accélère, avec la gazéification du carbone, la dégradation du résidu carboné :

$$CO_2 + H_2 \leftrightharpoons CO + H_2O$$

$$H_2O + C \leftrightharpoons CO + H_2$$

IV.4.2.2. Résidu carboné + UO_2

La gazéification du résidu de pyrolyse sous CO_2 a montré de bons résultats pour les deux températures envisagées. Thermodynamiquement, le traitement sous CO_2 peut conserver l'intégrité du combustible UO_2, l'oxydation n'est pas complète (paragraphe IV.3.2.2). Etudions maintenant l'impact de ce traitement sur le combustible en présence de résidu de pyrolyse pour trois températures, 660 °C, 1040 et 1200 °C, et s'il y aura une reprise de masse de la pastille d'UO_2 portée sous atmosphère CO_2. Nous représentons la variation de la masse pour les trois essais sur la figure IV.20.

La lecture de ce graphe montre que l'essai à 660 °C n'a pas permis la dégradation complète du résidu de pyrolyse, une perte de masse seulement de 1% a été observée. Cette perte est due probablement à la déshydratation du résidu. En effet, un traitement sous CO_2 à la température de pyrolyse (660°C) ne peut pas oxyder le résidu de pyrolyse. Ce qui a été démontré thermodynamiquement (cf.paragraphe IV.3.2.2) et expérimentalement. Par contre nous n'avons pas détecté de prise de masse due à l'oxydation de la pastille UO_2, ce qui peut confirmer que le couple CO_2/C est un réducteur pour le dioxyde d'uranium (en fonction des conditions).

Pour les autres essais, nous constatons une allure semblable à celle obtenue dans le cas de la gazéification du résidu de pyrolyse seul. Les étapes de déshydratation et de dégradation existent. Nous remarquons en fin d'essai une faible prise de masse due à une légère oxydation de la pastille d'UO_2. A la fin des essais, les échantillons récupérés sont constitués de pastilles totalement intègres. L'oxydation surfacique n'est pas remarquable à l'œil nu. On n'observe pas de quantité résiduelle de résidu de pyrolyse mais une coloration noire, semblable à celle des essais précédents, est visible.

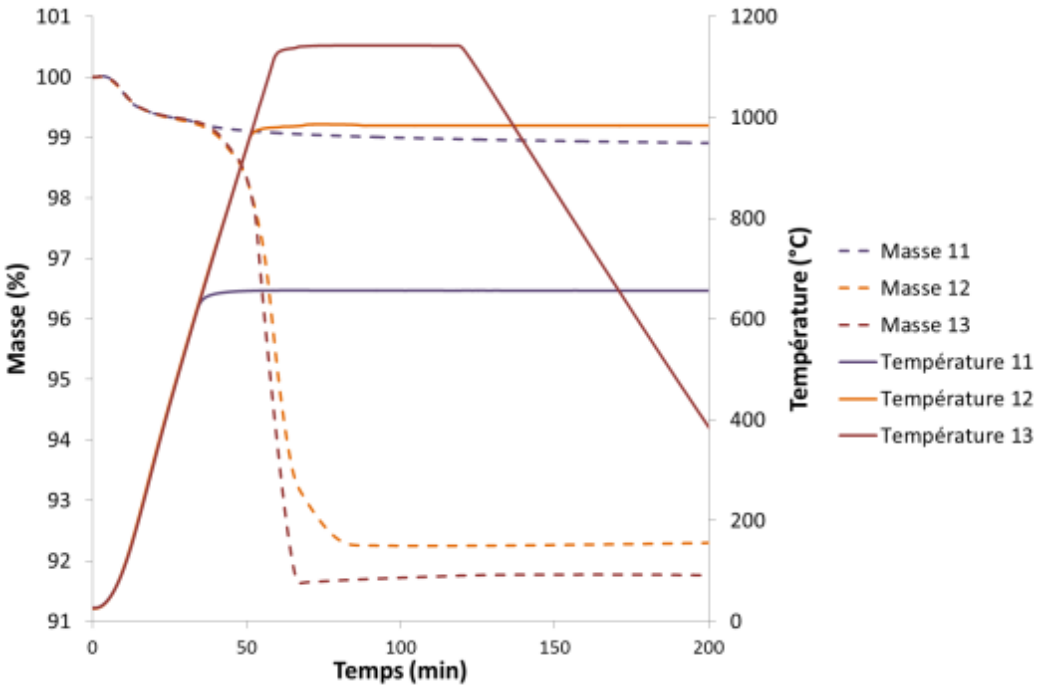


Figure IV.20. Influence de la température sur le traitement des résidus de pyrolyse sous CO_2 (températures de palier de 700 (essai 11), 1040 (essai 12) et 1200 °C (essai13))

Pour évaluer l'influence de la présence d'UO_2, nous avons tracé simultanément les pertes de masse expérimentales et calculées (figure IV.21. Le calcul a été fait en prenant les résultats trouvés dans le cas du traitement du résidu seul et en supposant aucun changement pour la pastille d'UO_2.

Pour les quatre courbes, l'allure générale est la même. Tout d'abord, un premier plateau est détecté qui correspond à la déshydratation de l'échantillon. Entre 100 et 650 °C, la masse se stabilise. Le décalage entre les deux courbes avec la même température de palier révèle la prise de masse due à l'oxydation de la pastille. Ainsi lors du traitement sous CO_2 une légère oxydation est mise en évidence. Celle-ci reste limitée (de l'ordre de 0,4 % de prise de masse).

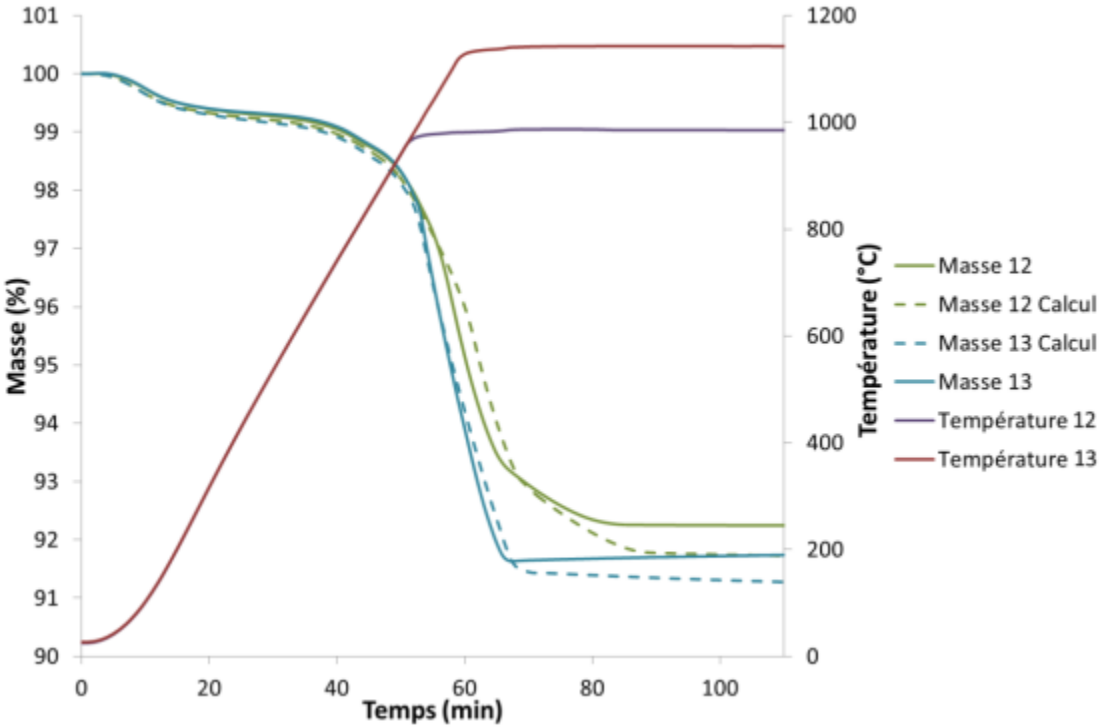


Figure IV.21. Variation des masses expérimentales et calculées au cours de la gazéification sous CO_2 en cas de présence d'UO_2 (températures de palier de 1040 (essai 12) et 1200 °C (essai13))

Cette voie de traitement nous semble prometteuse car elle répond au critère de traitement que l'on se donne pour l'amélioration du procédé : élimination totale du résidu carboné et conservation de l'intégrité du combustible uranium. Cependant une augmentation de la température de traitement (1000 °C au lieu de 650 °C) entrainera la fusion de certains métaux (Mg, Al). Les conséquences pour le traitement devront alors être évaluées. Une séparation mécanique de ces derniers en fin de pyrolyse pourrait être envisagée mais cette opération n'est pas facile à réaliser en cellule blindée. Une étude du comportement de ces métaux sous CO_2 pourrait orienter le choix du procédé en fonction du type de combustible à traiter. En ce qui concerne les combustibles ne contenant pas de métaux, ceux-ci pourront être traités par cette voie.

IV.5. CONCLUSION

Rappelons que le procédé thermique défini pour le traitement des combustibles sans emploi est constitué de deux étapes. Une première étape de pyrolyse, qui a été étudiée dans le chapitre précédent,

et une deuxième étape d'oxydation, objet de ce chapitre, qui doit dégrader la quantité résiduelle de résidu de pyrolyse et laisser en même temps intègre le combustible uranium. Cette deuxième condition a pour objectif de réduire la contamination associée à la mise en œuvre de poudre et diminuer la quantité des gaz de fission dégagés. Nous avons alors effectué une approche thermodynamique et expérimentale pour définir un traitement capable d'atteindre ces objectifs. Après une première étude en prenant en compte les contraintes de criticité et de faisabilité en cellule blindée, le choix s'est basé sur deux types de traitement à savoir : l'oxydation sous pression réduite en oxygène et la gazéification sous CO_2. Pour montrer l'efficacité de ces deux traitements, des expériences ont été conduites en thermobalance avec un suivi des gaz dégagés. L'influence de la présence de combustible a été examinée en comparant le traitement de résidu carboné seul et en présence de l'UO_2. Ces essais ont montré que :

- L'oxydation en présence d'oxygène permet de dégrader le résidu de pyrolyse et d'atteindre une teneur résiduelle en hydrogène de l'ordre de 0,01 % de la masse initiale de la résine. Le temps de traitement dépend fortement de la concentration en oxygène. Toutefois, cela conduit à l'oxydation de la pastille d'UO_2. Cette oxydation devient significative après disparition de la majorité de la quantité de résidu initialement présente. Une maîtrise de la durée de traitement doit alors être étudiée. Ainsi, un suivi des gaz au cours du traitement aidera à ajuster le temps de traitement et l'arrêt du cycle oxydant. Cette voie peut être réalisée à la température de pyrolyse (660 °C) et permettrait donc de limiter la fusion des métaux. Elle pourra être appliquée dans le cas de traitement des caviars qui sont globalement sous forme de poudres. Avec ce traitement, si on considère que le combustible sous forme UO_2 ne commence vraiment à s'oxyder qu'à partir de l'épuisement du résidu de pyrolyse, on peut imaginer faire un ajout de carbone pour éviter l'oxydation avant disparition complète du résidu. Ce carbone, qui doit avoir une réactivité à l'oxygène plus faible que celle de notre résidu et plus importante que celle l'UO_2, agirait comme une protection. Reste à savoir combien de carbone doit être ajouté et à quel moment le cycle d'oxydation doit être stoppé.
- La gazéification sous CO_2 permet, pour des températures supérieures à 980 °C, la dégradation complète du résidu de pyrolyse avec une valeur finale nulle en hydrogène tout en conservant l'intégrité du combustible. Par contre les températures mises en jeu sont supérieures aux températures de fusion des métaux présents dans les échantillons réels. Elle pourra être appliquée sur les échantillons ne contenant pas de métaux fusibles à basse température, surtout le magnésium qui peut présenter des problèmes d'inflammabilité. Une étude du comportement de ces métaux sous CO_2 pourrait aider à choisir au mieux les types de combustibles à traiter. La formation probable d'un dépôt de carbone lors du traitement reste à vérifier. Cette voie est à développer en évaluant les conséquences possibles sur l'exploitation du procédé.

Suite à la proposition de deux voies possibles de perfectionnement de l'étape d'oxydation des résidus de pyrolyse, une évaluation de ces traitements sur des quantités représentatives, en utilisant le dispositif d'essai, est à réaliser. Ces deux méthodes de traitement permettent a priori, sous certaines conditions, l'oxydation sélective des résidus tout en maintenant la cinétique d'oxydation de l'UO_2 à un niveau faible.

Chapitre V. SIMULATION ET OPTIMISATION DU FOUR D’ESSAI

V.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, le système étudié est le four tubulaire utilisé pour les essais de traitement. La modélisation d'un système de traitement thermique de solides sous atmosphère gazeuse nécessite de prendre en compte les nombreux phénomènes physiques et chimiques mis en jeu, ceux-ci étant fortement couplés entre eux.

Au cours du traitement thermique de solides, les caractéristiques de l'atmosphère évoluent d'une manière non maîtrisée. Dans le cas de traitement des combustibles araldités, la dégradation de la résine conduit au dégagement gazeux de divers constituants qui peuvent rendre l'atmosphère localement oxydante. Afin de déterminer les conditions locales (oxydation du combustible et sûreté du procédé à l'échelle finale), la détermination des concentrations des gaz au voisinage du combustible est nécessaire. Pour cela, nous avons fait appel à la modélisation. Le modèle développé dans l'environnement COMSOL Multiphysics® prend en compte différents phénomènes physiques : transferts de chaleur, de matière et de quantité de mouvement ainsi que les réactions chimiques. Sa mise au point est effectuée en deux étapes. La première étape consiste à définir le modèle à prendre en compte pour déterminer la température ainsi que l'écoulement gazeux afin d'assurer une bonne représentativité des températures dans le four. La deuxième étape se limite à proposer une approche pour l'intégration des transferts de matière et du modèle chimique.

V.2. GEOMETRIE DU SYSTEME

Le système considéré est le four Nabertherm. Il est composé de deux zones de traitement chauffées individuellement, permettant d'imposer des températures différentes pour chaque zone. La figure V.1 donne la vue en coupe du tube du four de traitement. Afin d'éviter un point froid pouvant occasionner la condensation des sous-produits du traitement, les deux zones sont placées dans une même enceinte. Les résistances de chauffe sont placées sur la paroi interne de cette dernière. Dans la première chambre (zone 1), l'échantillon va subir l'étape de pyrolyse (T = 660 °C) puis l'étape d'oxydation. Dans la seconde chambre (zone 2), les gaz générés lors de la pyrolyse sont brûlés sous air. Le tube de la zone 1 a un diamètre interne de 132 mm et une longueur de 512 mm. L'entrée des gaz est désaxée de 40 mm par rapport à l'axe de symétrie et a un diamètre de 6 mm. La chambre de combustion a un diamètre interne de 90 mm et une longueur de 750 mm. Le tube reliant les deux zones a un diamètre de 39 mm.

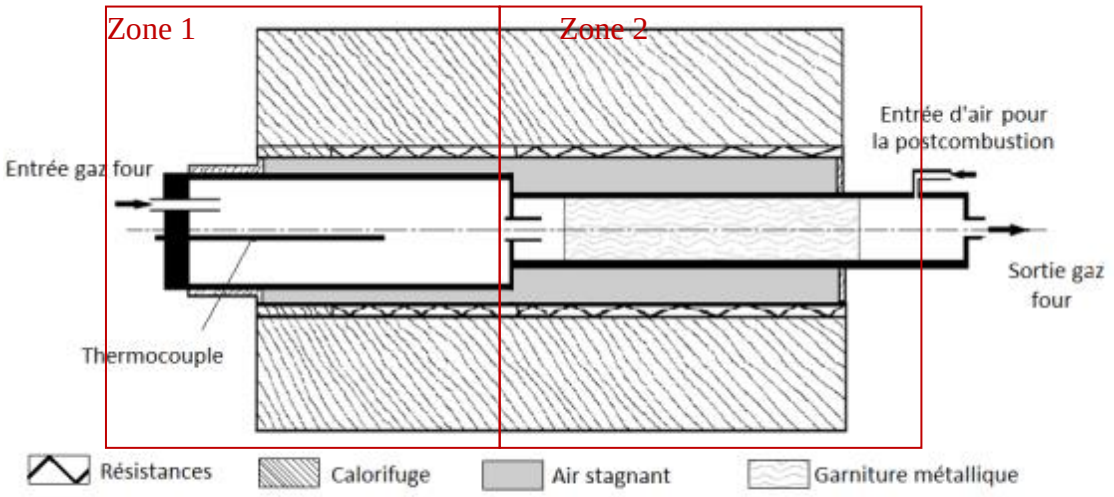


Figure V.1. Schéma du tube du four de traitement (vue en coupe)

Dans un premier temps, seule la zone 1 correspondant à la zone de traitement des solides sera considérée. Pour simplifier le modèle, l'entrée des gaz est positionnée sur l'axe de symétrie, ce qui permet de considérer une géométrie 2D axisymétrique. La figure V.2 présente une comparaison entre la géométrie du système réel (Figure V.2.a) et celle prise en compte pour la modélisation (Figure V.2.b). Par la suite, un domaine a été défini pour chaque matériau : l'acier allié à haute résistance pour les parois du four, l'argon pour l'intérieur du réacteur et l'air pour les zones situées entre les résistances de chauffe et la paroi interne du four. La géométrie avec les matériaux associés est représentée sur la figure V.2.c. La zone post combustion a également été intégrée au modèle. Ceci supprime la difficulté de la détermination de l'évolution de la température de l'interface entre les deux chambres en fonction du temps (segment vert [1,2] sur la figure V.2.c). Les parois chauffantes simulant les résistances de chauffe sont représentées en rouge (segment [3,4]) pour la zone 1 et en jaune (segment [4,5]) pour la zone 2.

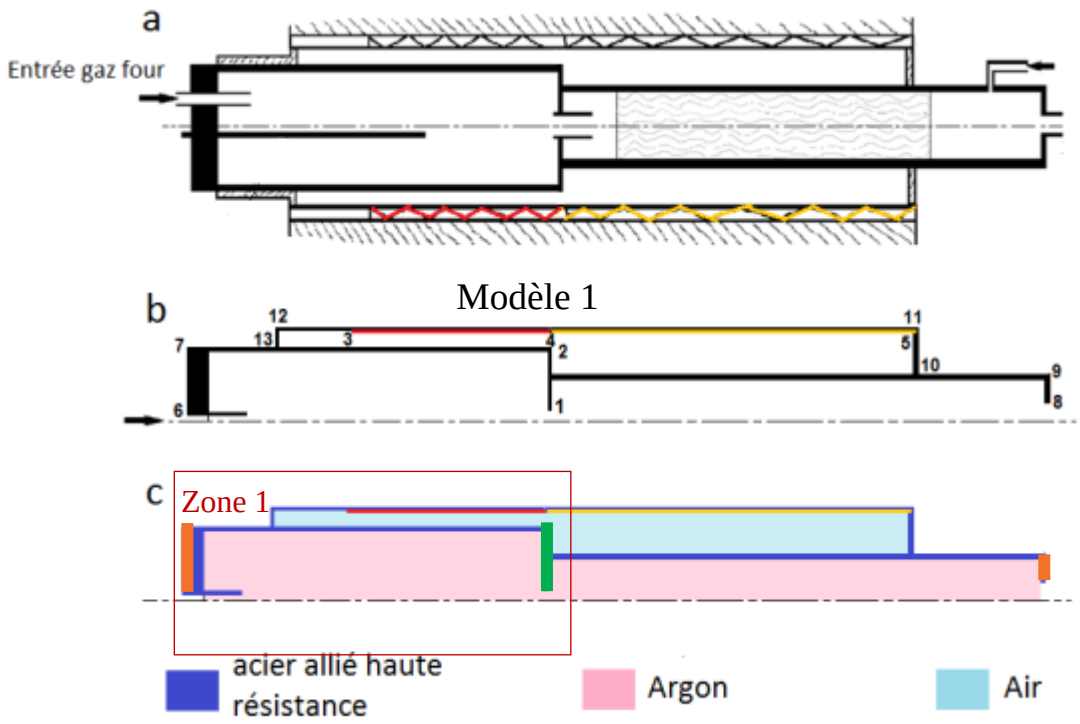


Figure V.2. Plan du four (a) ; géométrie Comsol 2D axisymétrique (b) ; définition des domaines (c)

Après avoir défini la géométrie de notre modèle, nous allons présenter les différents phénomènes physiques pris en compte dans le modèle.

V.3. PHENOMENES PHYSIQUES MIS EN JEU

Les phénomènes mis en jeu sont :

- l'hydrodynamique de l'écoulement des gaz ;
- le transfert thermique dû aux parois chauffées et à la convection au niveau de l'entrée et de la sortie des gaz ;
- la dégradation de la résine due à l'augmentation de la température et la libération des gaz ;
- le transfert de matière des différentes espèces.

Chacun de ces phénomènes interagit avec les autres. L'augmentation de la température au niveau des parois du réacteur provoque l'augmentation de la température dans le réacteur. Cette dernière provoque la dégradation de la résine à l'origine de dégagements gazeux de sous-produits. Ces dégagements provoquent une modification de la composition (nature et concentration) de la phase gazeuse et, dans une moindre mesure, de l'écoulement. Ces phénomènes sont plus au moins fortement couplés, chacun d'entre eux agissant sur l'autre.

Pour prédire la nature et la composition des gaz au voisinage du combustible, le recours à la modélisation parait une étape nécessaire. Ce modèle permettra, à terme, l'extrapolation à l'échelle finale. La modélisation multi-physique et multi-échelle nait de la nécessité de prendre en compte les différents phénomènes couplés entre eux, agissant sur ce système. Ce type de modélisation vise à donner une description des phénomènes à différentes échelles. Elle permet de définir l'atmosphère gazeuse à une échelle locale et l'influence des conditions de traitement à l'échelle globale. Elle permet également de coupler les différents phénomènes d'ordres de grandeur très différents. Cette modélisation les intègre à différentes échelles, dans des briques élémentaires à assembler.

L'étude de l'hydrodynamique et de la thermique dans le four permet la détermination des conditions au niveau de l'échantillon. L'intégration du modèle chimique rend compte de l'effet des conditions de traitement sur le comportement de l'échantillon. La connaissance des concentrations des différentes espèces au voisinage du combustible permettra la détermination des pressions partielles des espèces oxydantes pour le combustible. Cette information pourra permettre de prédire l'évolution du combustible lors du traitement. Nous allons présenter dans la suite les équations prises en compte dans les différents modèles en commençant par le modèle thermique hydrodynamique.

V.4. MODELE THERMIQUE/HYDRODYNAMIQUE

V.4.1. Equations du modèle

Le système étudié est constitué de trois phases : deux phases fluides et une phase solide séparées par des frontières solides. Pour le modèle thermique hydrodynamique, le comportement est décrit par les équations de conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie pour les phases fluides et par seulement l'équation de conservation de l'énergie pour la phase solide.

V.4.1.1. Conservation de la masse et de quantité de mouvement

La réalisation d'un bilan de masse sur un élément de volume, fixe dans l'espace, au travers duquel un fluide s'écoule, conduit à l'équation de continuité qui décrit le taux de changement de la masse volumique du fluide. Cette équation s'écrit comme suit :

$$\underbrace{\frac{\partial \rho}{\partial t}}_{\text{Taux d'augmentation de masse par unité de volume}} = \underbrace{-(\mathrm{div}\rho v)}_{\text{Taux net d'addition de masse par convection par unité de volume}} \qquad \text{Eq.V.1}$$

Le bilan de quantité de mouvement pour un élément de volume donné est représenté par l'équation suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho v = -[\mathrm{div}\rho vv] - \mathrm{grad}p - [\mathrm{div}\tau] + \rho g \qquad \text{Eq.V.2}$$

Accumulation de quantité de mouvement	Taux d'addition de quantité de mouvement par convection par unité de volume	Taux d'addition de quantité de mouvement par forces de pression par unité de volume	Taux d'addition dans le fluide de quantité de mouvement par diffusion par unité de volume	Force externe

L'insertion de l'expression newtonienne du tenseur τ dans l'équation de quantité de mouvement conduit aux équations de Navier-Stockes. L'écoulement du fluide est alors décrit par ces équations. Pour un nombre de Mach (le rapport entre la vitesse du fluide et la célérité du son dans le fluide) inférieur à 0,3 [PATAN 1980], l'équation de quantité de mouvement peut être simplifiée en supposant un fluide incompressible. Dans notre cas, il est de l'ordre de 10^{-6} et l'équation de quantité de mouvement prend la forme suivante :

$$\rho\frac{D}{Dt}v = -[\mathrm{div}\rho vv] + \mathrm{grad}[-p + \mu(\mathrm{grad}v + (\mathrm{grad}v)^t) - \left(\frac{2}{3}\mu\right)(\mathrm{div}v)\delta] \qquad \text{Eq.V.3}$$

On note $\frac{Dv}{Dt}$ la dérivée particulaire de la vitesse ou dérivée de vitesse en fonction du temps en suivant le mouvement de fluide.

Le traitement est réalisé sous un débit d'argon de 3 Nl/min. Cela correspond à une vitesse de 1 m/s en entrée du tube. Cette vitesse correspond à un nombre de Reynolds (Re) de l'ordre de 0,02 dans le tube de four, ce qui correspond à un écoulement laminaire. Les forces externes (poids) dans notre cas sont supposées nulles du fait de la faible masse volumique du gaz. Une pression constante et égale à la pression atmosphérique a été définie en sortie. Les vitesses sont prises nulles sur les parois.

V.4.1.2. Conservation de l'énergie

L'équation de conservation de l'énergie interne du système pour un élément de volume s'écrit sous la forme suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho\hat{U} = -\left(\mathrm{div}\rho\hat{U}v\right) - (\mathrm{div}q) - p(\mathrm{div}v) - (\tau : \mathrm{grad}v) \qquad \text{Eq.V.4}$$

Taux d'augmentation de l'énergie interne par unité de volume	Taux net d'addition de l'énergie interne par transport convectif par unité de volume	Taux d'addition de l'énergie interne par conduction de chaleur par unité de volume	Taux réversible de l'augmentation de l'énergie interne par compression par unité de volume	Taux irréversible de l'augmentation de l'énergie interne par dissipation visqueuse par unité de volume

A cette équation, d'autres termes sources peuvent être ajoutés, dus à l'énergie issue des réactions chimiques et au transfert thermique par rayonnement. Dans notre cas, ces deux formes d'énergie sont supposées négligeables. En effet, la température maximale dans cette zone est de l'ordre de 660 °C. Cette valeur appartient aux valeurs limites de prise en compte du rayonnement. De plus, au cours de ce traitement, différents gaz absorbant les rayonnements sont libérés à savoir : CO, CO_2 et H_2O. L'énergie due aux réactions chimiques est négligée par rapport à l'inertie du four et l'hydrodynamique d'argon du fait de la faible quantité de matériau transformée.

Pour un gaz incompressible, le terme $(-\mathrm{p}(\mathrm{div}\mathrm{v}))$ est nul. Le dernier terme de l'équation est négligé à cause de faibles dissipations visqueuses. Lorsque la loi de Fourier est utilisée, le terme $-(\mathrm{div}q)$ est remplacé par $+(\mathrm{div}\mathrm{k}\nabla\mathrm{T})$. En introduisant la température dans cette équation, elle peut être écrite sous la forme :

$$\rho \mathrm{C_p} \frac{\partial \mathrm{T}}{\partial \mathrm{t}} + \rho \mathrm{C_p} \mathrm{v}(\mathrm{divT}) = (\mathrm{div}\mathrm{k}\nabla\mathrm{T}) \qquad \text{Eq.V.5}$$

Pour les solides, les transferts thermiques sont gouvernés par la conduction uniquement alors que la conduction et la convection sont à prendre en compte pour les fluides. Le système d'équations à résoudre est donc le suivant :

Equation de conservation de l'énergie dans le fluide :

$$\rho_\mathrm{f} \mathrm{C_{pf}} \frac{\partial \mathrm{T}}{\partial \mathrm{t}} + \rho_\mathrm{f} \mathrm{C_{pf}} \mathrm{v}(\mathrm{divT}) = (\mathrm{div}\mathrm{k_f}\nabla\mathrm{T}) \qquad \text{Eq.V.6}$$

Equation de conservation de l'énergie dans les solides :

$$\rho_s C_{ps} \frac{\partial T}{\partial t} = (\mathrm{div} k_s \nabla T) \qquad \text{Eq.V.7}$$

Les frontières extérieures (segments [9,10], [10,11], [11,12], [12,13] et [13,7] sur la figure V.2.b) du système air/isolant sont soumises à des conditions de type adiabatiques, sauf sur les faces d'entrée et de sortie des gaz (segments [6,7] et [8,9] sur la figure V.2.b). Un transfert de chaleur par convection a été défini avec un coefficient de convection acier/air h de 23 W/m^2.K [COMPIERGE]. Le gaz introduit à l'entrée du four est pris à la température ambiante.

Pour les frontières intérieures, deux programmes thermiques ont été définis sur les segments [3,4] et [4,5] (Figure V.2.b) pour modéliser l'effet de l'augmentation de température au niveau des résistances de chauffe. Les températures des deux zones de four peuvent être contrôlées séparément, mais l'influence de la chauffe de la zone de post-combustion à 800 °C entraîne inévitablement un réchauffement de la chambre de pyrolyse qui est la partie la moins chaude du four. Ces températures ont été mesurées à l'aide de thermocouples placés sur les parois du four. Les deux fonctions de températures imposées sont les suivantes :

- segment [3,4] (chambre de pyrolyse) : T = 20 + 3,23/60*t pour 0 < t < 11880 s
  T = 660 °C pour 11880 < t < 19000 s
- segment [4,5] (chambre postcombustion) : T = 20 + 6,67/60*t pour 0 < t < 7200 s
  T = 825 °C pour 7200 < t < 19000 s

Le couplage des flux thermiques est effectif sur les parois internes des tubes (frontières intérieures entre deux domaines), où il est supposé un contact parfait entre le fluide et le solide : la température et la densité de flux sont continues à l'interface fluide/solide.
Un récapitulatif de l'ensemble des équations à résoudre pour les différents domaines constituant le système est donné dans le tableau V.1. Pour définir les valeurs des paramètres intervenant dans ces équations, les propriétés physico-chimiques correspondantes à chaque domaine ont été déterminées et sont répertoriées dans l'annexe V.1. Les gaz sont considérés comme des gaz parfaits. Les propriétés des solides dépendent uniquement de la température. Pour les propriétés thermiques de la résine époxy, étant donné leur faible impact du fait de la faible masse de résine et du manque de données, il a

été décidé de travailler avec des valeurs indépendantes de la température. Les différentes propriétés physico-chimiques des différents matériaux sont données dans l'annexe V.1.

Tableau V.1.Synthèse des équations, conditions aux limites, variables indépendantes et propriétés physiques du modèle thermique-hydrodynamique.

Domaine argon	**Equations et variables indépendantes**		
	Variable dominante	**Equations indépendantes**	**Conditions aux limites ; variables ; propriétés physiques**
	Equation de continuité		
	Masse volumique ρ	$\frac{\partial \rho_{Ar}}{\partial t} = -(\mathrm{div}\rho_{Ar}\mathrm{v})$	$v_{entrée}$= 1 m/s ; v ; $\rho_{Ar}(T, p)$
	Equation de quantité de mouvement		
	Vitesse v Pression p	$\rho_{Ar}\frac{D}{Dt}\mathrm{v} = -[\mathrm{div}\rho_{Ar}\mathrm{vv}] + \mathrm{grad}[-\mathrm{p} + \mu_{Ar}(\mathrm{gradv} + (\mathrm{gradv})^{t}) - \left(\frac{2}{3}\mu_{Ar}\right)(\mathrm{divv})\delta]$	$v_{entrée}$= 1 m/s p_{sortie} = 1 atm ; v, p ; $\rho_{Ar}(T, p), \mu_{Ar}(T)$
	Equation d'énergie		
	Température T	$\rho_{Ar}C_{pAr}\frac{\partial T}{\partial t} + \rho_{Ar}C_{pAr}\mathrm{v}(\mathrm{divT}) = (\mathrm{div}k_{Ar}\nabla T)$	$T_{entrée}$ = 20 °C $T_{paroi} = T_{solide}$; T, v ; $\rho_{Ar}(T, p), Cp_{Ar}(T), k_{Ar}(T)$
	Equations et variables indépendantes		
	Variable dominante	**Equations indépendantes**	**Conditions aux limites ; variables ; grandeurs et paramètres associées**
	Equation de continuité		
	Densité ρ	$\frac{\partial \rho_{Air}}{\partial t} = -(\mathrm{div}\rho_{Air}\mathrm{v})$	$v_{entrée}$= 0 m/s ; v ; $\rho_{Air}(T, p)$

<table>
<tr><td rowspan="3">Domaine air</td><td colspan="3">Equation de quantité de mouvement</td></tr>
<tr><td>Vitesse v
Pression p</td><td>$\rho_{Air}\frac{\mathrm{D}}{\mathrm{Dt}}\mathrm{v} = -[\mathrm{div}\rho_{Air}\mathrm{vv}] + \mathrm{grad}[-\mathrm{p} + \mu_{Air}(\mathrm{gradv} + (\mathrm{gradv})^{\mathrm{t}}) - \left(\frac{2}{3}\mu_{Air}\right)(\mathrm{divv})\delta]$</td><td>v, p ;
$\rho_{\mathrm{Air}}(\mathrm{T},\mathrm{p}), \mu_{\mathrm{Air}}$</td></tr>
<tr><td colspan="3">Equation d’énergie</td></tr>
<tr><td>Température T</td><td>$\rho_{Air}\mathrm{C_{pAr}}\frac{\partial \mathrm{T}}{\partial \mathrm{t}} + \rho_{Air}\mathrm{C_{pAir}}\mathrm{v}(\mathrm{divT}) = (\mathrm{divk_{Air}}\nabla \mathrm{T})$</td><td>$\mathrm{T_{paroi}} = \mathrm{T_{solide}}$;
T, v ;
$\rho_{Air}(T,p), Cp_{Air}(T), k_{Air}(T)$</td></tr>
<tr><td rowspan="4">Acier allié</td><td colspan="3">Equations et variables indépendantes</td></tr>
<tr><td>Variable dominante</td><td>Equations indépendantes</td><td>Conditions aux limites ;
variables ;
grandeurs et paramètres associées</td></tr>
<tr><td colspan="3">Equation d’énergie</td></tr>
<tr><td>Température T</td><td>$\rho_{Ac}C_{pAc}\frac{\partial T}{\partial t} = (\nabla . k_{Ac}\nabla T)$</td><td>Segment [3,4] :
T = 20 + 3,23/60*t pour 0 < t < 11880 s
T = 660°C pour 11880 < t < 19000 s
Segment [4,5] :
T = 20+ 6,67/60*t pour 0 < t < 7200 s
T = 825°C pour 7200 < t < 19000 s
Segments [6,7] et [8,9]: q=h(T-$\mathrm{T_{ext}}$)
Segments [9,10], [10,11], [11,12], [12,13] et [13,7] : q=0
T
$\rho_{Ac}(T), Cp_{Ac}(T), k_{Ac}$</td></tr>
<tr><td colspan="4">$\tau = \mu(\mathrm{gradv} + (\mathrm{gradv})^{\mathrm{t}}) - \left(\frac{2}{3}\mu\right)(\mathrm{divv})\delta$</td></tr>
</table>

$$\tau_{rr} = -\mu\left[2\frac{\partial v_r}{\partial r}\right] + \left(\frac{2}{3}\mu\right) divv$$

$$\tau_{\theta\theta} = -\mu\left[2(\frac{1}{r}\frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} + \frac{v_r}{r})\right] + \left(\frac{2}{3}\mu\right) divv$$

$$\tau_{zz} = -\mu\left[2\frac{\partial v_z}{\partial z}\right] + \left(\frac{2}{3}\mu\right) divv$$

$$\tau_{r\theta} = \tau_{\theta r} = -\mu\left[r\frac{\partial}{\partial r}(\frac{v_\theta}{r}) + \frac{1}{r}\frac{\partial v_r}{\partial \theta}\right]$$

$$\tau_{\theta z} = \tau_{z\theta} = -\mu\left[\frac{1}{r}\frac{\partial v_z}{\partial \theta} + \frac{\partial v_\theta}{\partial z}\right]$$

$$\tau_{zr} = \tau_{rz} = -\mu\left[\frac{1}{r}\frac{\partial v_r}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial r}\right]$$

Total

[v]=[vr,vz]=m/s ; [p]=[Pa] ; [T]=K

V.4.2. Premiers résultats

Nous présentons ici les premiers résultats numériques (hydrodynamique et thermique) obtenus avec le logiciel COMSOL Multiphysics® (modèle 1). Pour la visualisation des résultats, seule la zone 1 sera considérée (cadre représenté sur la figure V.2.c). Les résultats des simulations permettent d'obtenir les variations de la température et de la vitesse d'écoulement de l'argon dans le four pour chaque instant t. La figure V.3 donne des exemples de profils de température pour des temps t de 33, 100, 200, 266 et 300 min qui correspondent respectivement à des températures au niveau des résistances de chauffe de 94, 343 et 660 °C. Les trois dernières cartographies du four sont calculées pour une température de 660 °C au niveau de la paroi du four (palier).

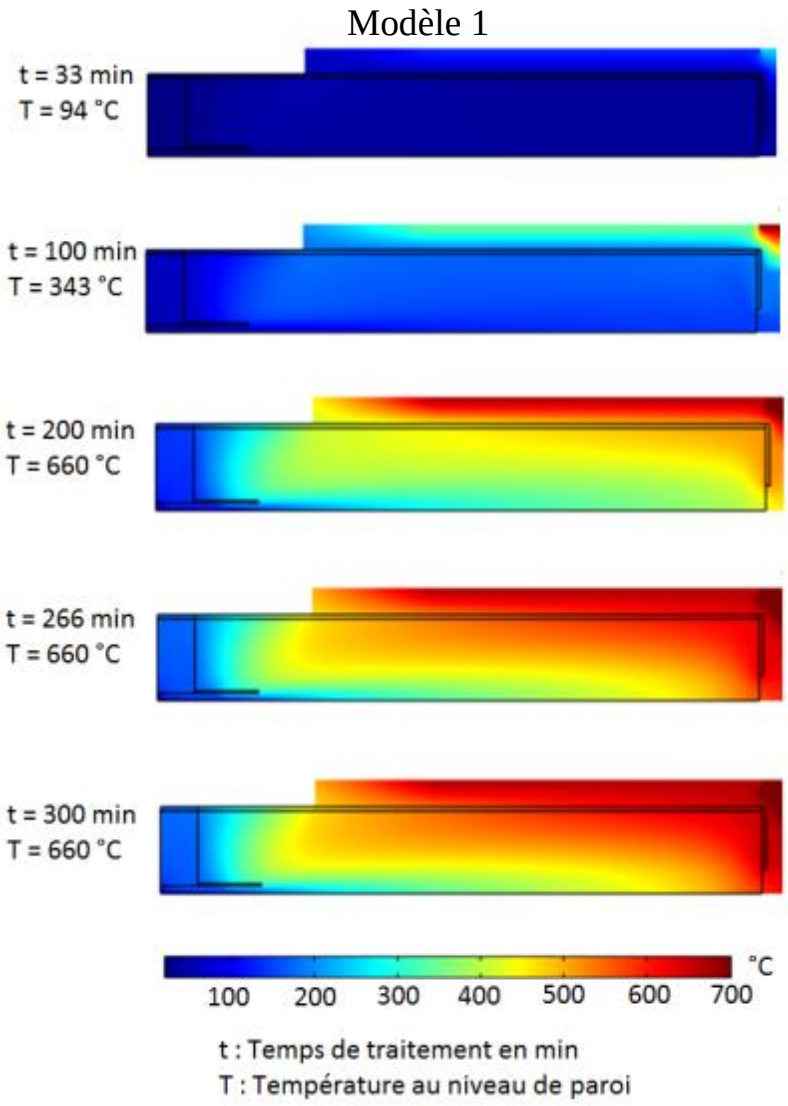


Figure V.3. Profils de température dans le four pour différents temps t.

L'augmentation de la température dans le coin supérieur droit représente l'influence de l'augmentation de la température de la zone postcombustion. Nous remarquons l'hétérogénéité de la distribution des températures dans le four pour les différents temps. Une grande différence est constatée entre les températures au niveau des résistances de chauffe et celles de l'axe de symétrie. La température se stabilise au cours du palier. Cependant, de fortes différences de température existent encore dans le four. Afin d'avoir une vision plus claire, nous traitons plus en détail les résultats obtenus pour t = 300

min qui correspond à un temps de 100 min après la fin de la montée en température du réacteur. Les figures V.4.a, b et c donnent respectivement le profil de la vitesse d'écoulement d'argon, le profil de la température dans le four et les variations axiales de la température pour différentes valeurs de position radiale r. Les vitesses élevées (>0,3 m/s) et (>0,03) n'ont pas été représentées respectivement sur les figures V.4.a.1 et 2 pour faciliter l'interprétation (zones blanches).

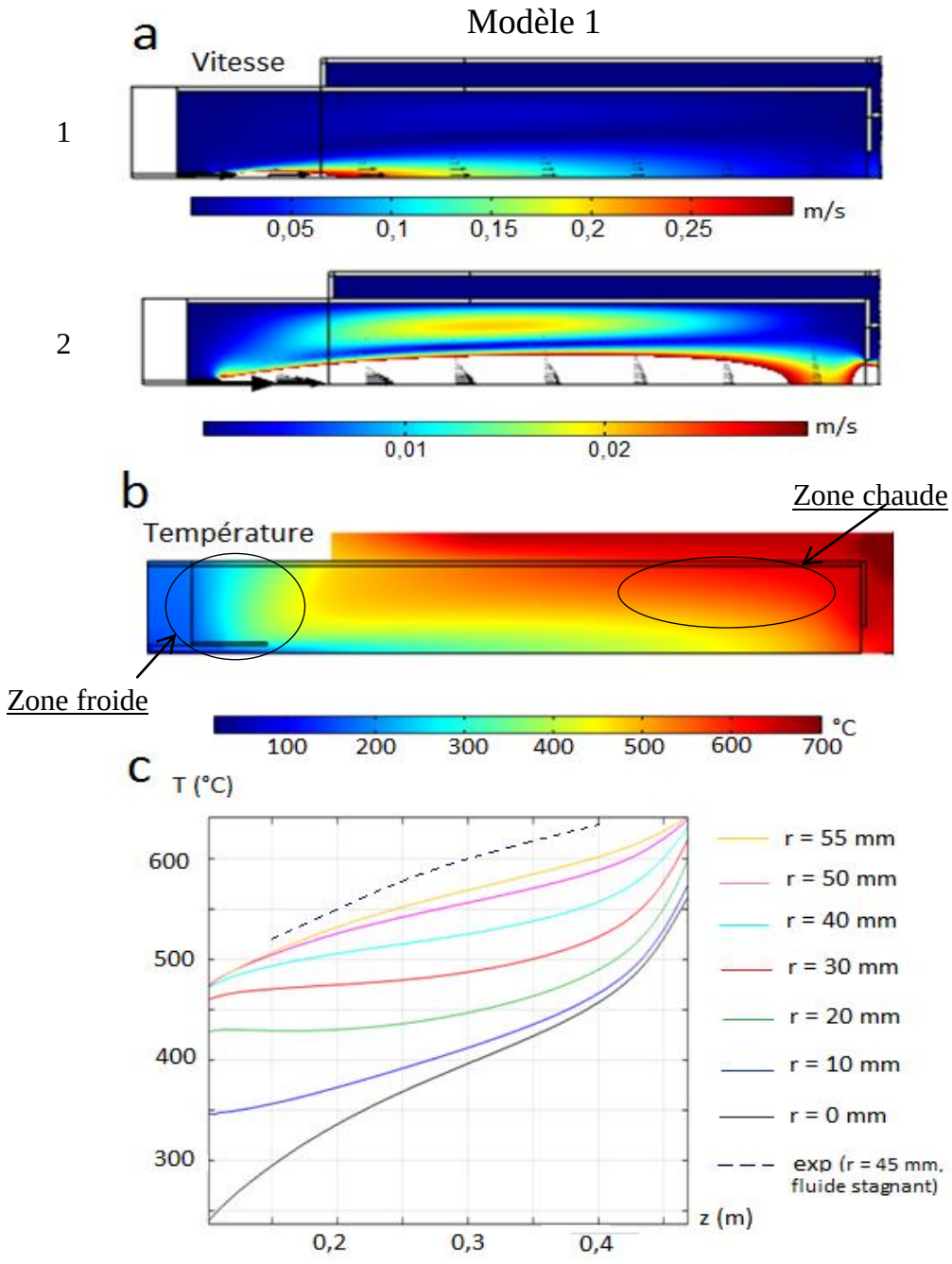


Figure V.4. Distribution du champ de vitesses (V.4.a) et de températures (V.4.b) dans le four, Comparaison des profils axiaux des températures expérimentales et calculées pour différentes valeurs de position radiale r (V.4.c).

On peut clairement remarquer une température plus faible au niveau de l'axe de symétrie due à l'effet de la circulation d'argon ($T_{entrée}$=25 °C). La température augmente lorsque l'on s'éloigne de l'axe du

réacteur. Une zone chaude au plus proche des résistances et une zone froide à côté de la face d'entrée sont visibles ; elles résultent respectivement de l'influence de la température de la paroi, de la perte de chaleur par convection (acier/air) et de la rentrée d'argon à température ambiante.

Afin de qualifier cette partie du modèle, une étude expérimentale de la répartition de la température dans la zone pyrolyse du four a été faite pour comparer les résultats calculés avec les mesures expérimentales. Cette étude consiste à déplacer un thermocouple à une position radiale fixe de 45 mm et à relever la température pour différentes valeurs de z le long du réacteur. Cette étude a été effectuée lorsque le profil de température avait atteint un régime permanent (t = 300 min). Cette mesure a été faite en l'absence d'entrée d'argon (régime stagnant). Les valeurs expérimentales de la température en fonction de la position longitudinale z dans le four entre 10 et 45 cm (zone utile du four) ont été représentées sur la même figure V.4.c (trait pointillé). On constate que les valeurs fournies par le modèle sont inférieures à celles mesurées expérimentalement. Les valeurs plus faibles des températures calculées sont très certainement dues à l'effet de la circulation d'argon dans le four prise en compte dans le modèle mais qui n'existent pas pour l'expérience. Cette configuration (sans échantillon) n'étant pas celle qui sera utilisée par la suite, il a été décidé de ne pas refaire une compagne de mesures dans les conditions simulées, mais de prendre pour la simulation les conditions de l'expérience, à savoir : un fluide stagnant. Le calcul a été refait en simulant un domaine argon stagnant. Les valeurs calculées et expérimentales sont donnés sur la figure V.5.

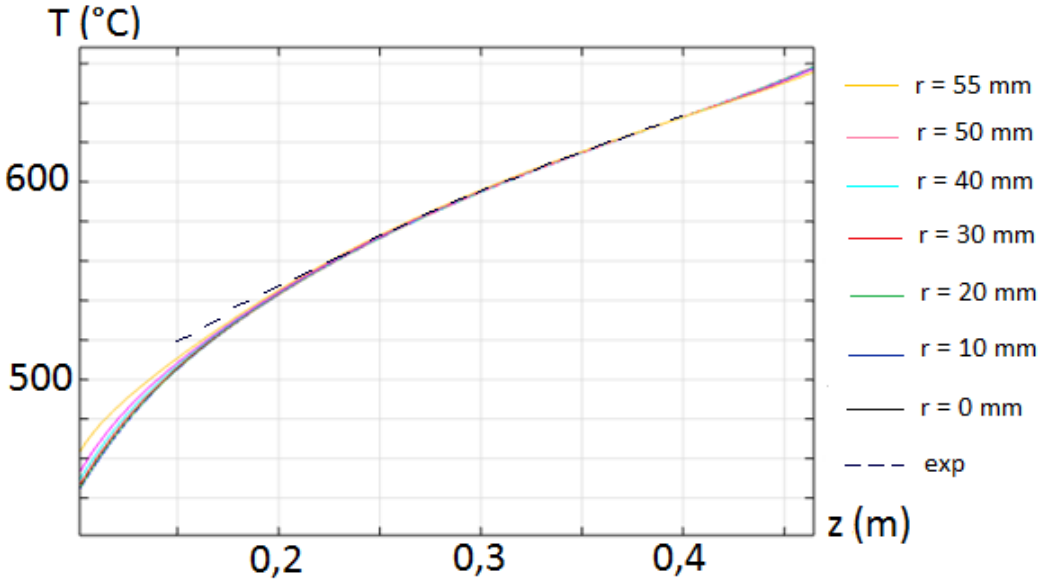


Figure V.5. Profils axiaux des températures expérimentales et calculées dans le four en régime stagnant pour différentes valeurs de position radiale r.

A présent, un bon accord existe entre les mesures expérimentales et les valeurs calculées par la simulation. Ceci permet de conforter le modèle thermique du four et montre l'existence d'un profil axial non uniforme de température. Nous pouvons remarquer aussi en comparant la figure V.4.c et la figure V.5 que la présence d'un débit d'argon provoque une baisse générale de température dans le four. Le gradient axial est dû à la température de la paroi d'une part et au fait que d'autre part, au-delà des pertes par convection, les résistances électriques ne sont pas implantées jusqu'au bout du réacteur (figure V.2), et que la température est différente dans les deux zones de pyrolyse et de

postcombustion. L'entrée d'argon à une température ambiante provoque aussi une diminution de la température sur l'axe de symétrie et donc un gradient radial.

Sur la figure V.5, les mesures expérimentales ainsi que les valeurs calculées montrent un grand écart de température de part et d'autre de la zone utile du four qui correspond à la zone où sera placée la nacelle, entre 20 et 35 cm (Paragraphe II.4.2). L'échantillon de résine sera placé dans le four à une position longitudinale z égale environ à 270 mm. Un écart expérimental de 76 °C a été remarqué entre la température programmée (660 °C) au niveau de la paroi et celle au niveau de la position de l'échantillon (584 °C). Ces résultats confirment que l'hydrodynamique joue un rôle important sur la valeur de la température de traitement.

Pour la modélisation, l'échantillon sera positionné sur l'axe de symétrie. En raison de la faible température de l'argon à l'entrée, la température à la position de l'échantillon sur l'axe de symétrie est de l'ordre de 200 °C (figure V.4.b). Dans la réalité, l'échantillon se trouvera dans une nacelle placée sur la paroi inférieure du four. Pour avoir un meilleur contrôle du procédé et une meilleure homogénéité du traitement des combustibles, l'uniformité de la distribution de la température doit être améliorée. La partie suivante est consacrée à l'étude de l'effet de la prise en compte de la présence d'une nacelle contenant un échantillon de résine dans le modèle ainsi que l'ajout d'un système de répartition du débit sur la carte des températures dans le four. Les différentes configurations géométriques envisagées sont représentées sur la figure V.6. Dans un premier temps, deux disques, de rayon r égal à 25 mm, ont été positionnés de part et d'autre d'un échantillon de résine pour représenter la présence de la nacelle (Figure V.6.a). Dans ce cas, la longueur de l'échantillon correspond à la longueur réelle de la nacelle. Cette géométrie correspond au modèle 2. Dans un second temps, une chicane, telle que représentée sur la figure V.6.b, a été introduite à l'entrée afin d'assurer une meilleure répartition du flux d'argon (Modèle 3).

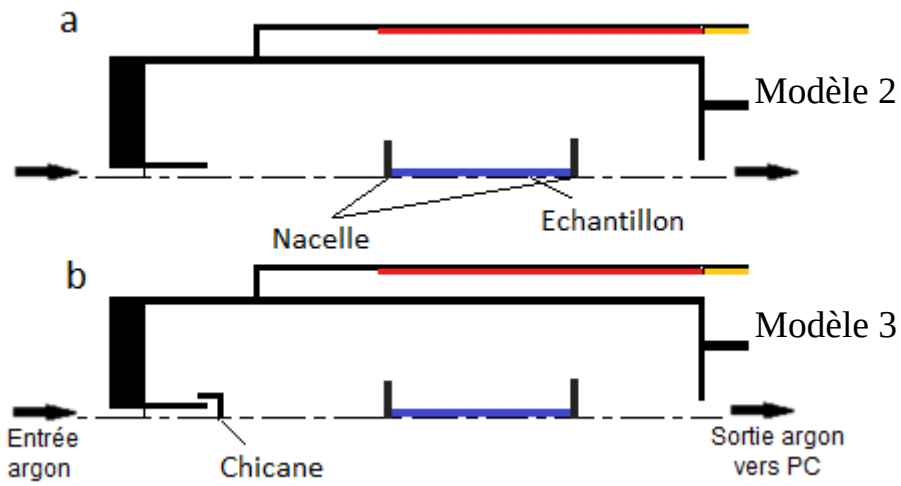


Figure V.6. Différentes configurations géométriques.

Les profils de température et de vitesse calculés sur la base des deux derniers modèles sont donnés sur la figure V.7. Les conditions simulées correspondent à celles du régime permanent obtenu lorsque la température des parois de la zone 1 est égale à 660 °C et que le débit d'argon à l'entrée est de 3 Nl/min. Les profils axiaux de température sur l'axe de symétrie pour les trois modèles sont représentés sur la figure V.8. On remarque que la circulation d'argon influe fortement sur la répartition

de la température dans le four. A partir des résultats calculés, on peut suivre la température en fonction de la position longitudinale z dans le four sur l'axe de symétrie pour assurer une bonne homogénéité au niveau de l'échantillon. La prise en compte de la nacelle et de l'échantillon se traduit par l'augmentation de la température sur l'axe de symétrie en aval de l'échantillon. A titre d'exemple, pour z = 0,2 cm (début de l'échantillon), la température passe de 330 °C pour le modèle 1 (pas de prise en compte de la nacelle) à 386 °C pour le modèle 2.

Cet effet est dû à la modification de la circulation des gaz dans la première partie du four. Comme le montrent les figures V.7.a.2 et V.7.b.2, une différence de température de 202 °C a été détectée de part et d'autre de l'échantillon dans le cas de la présence de la nacelle. Cela peut expliquer l'écart constaté pour les valeurs d'analyses élémentaires au sein d'un même résidu carboné, comme remarqué au paragraphe III.3.5.2. En effet, on observe une différence notable dans les résultats des analyses des deux prélèvements d'un même résidu carboné (75,30 et 85,19 % pour le carbone par exemple). La différence de température dans la nacelle conduit à une dégradation non homogène de la résine.

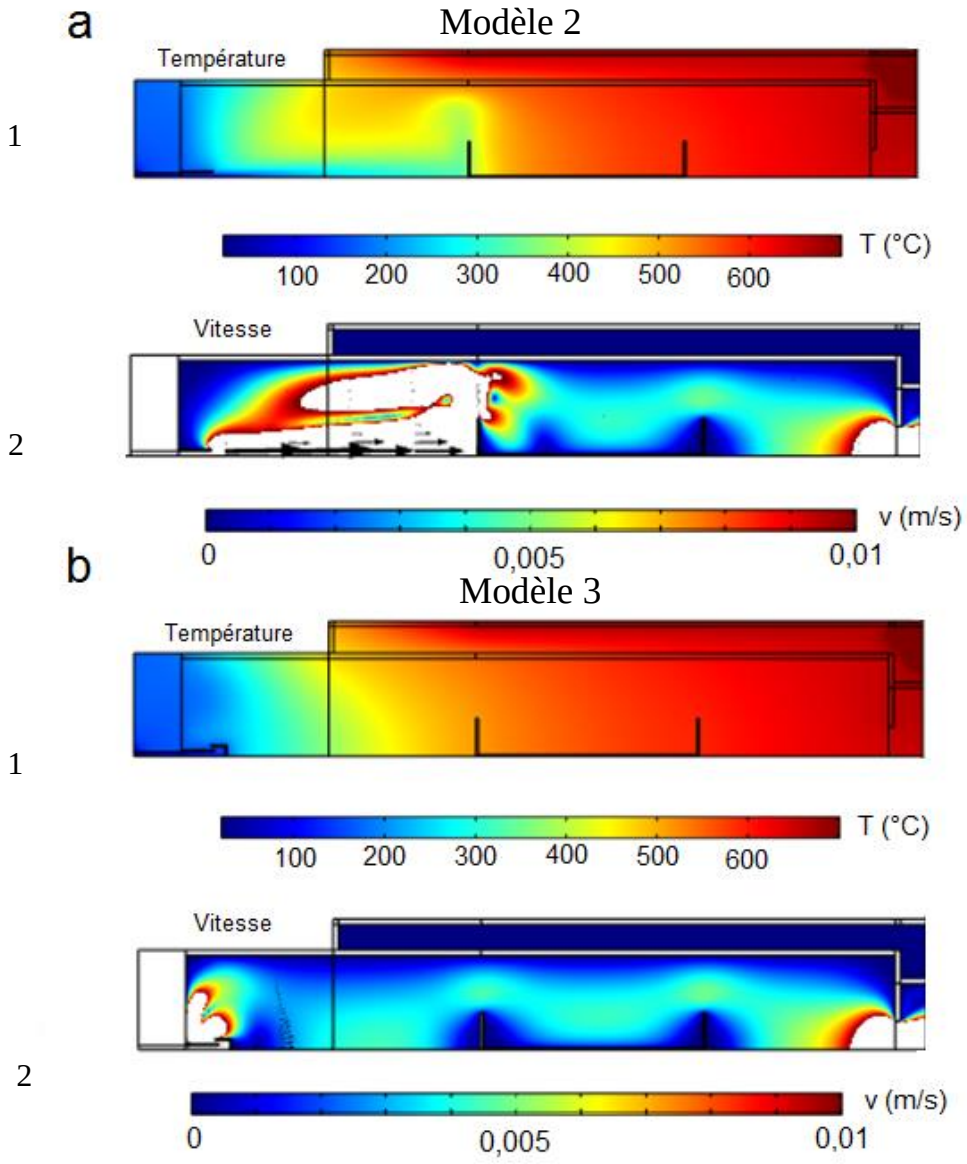


Figure V.7. Profils de température et de vitesse dans le réacteur en régime permanent.

L'ajout d'un système capable de casser l'écoulement préférentiel permet d'homogénéiser la répartition des gaz, d'augmenter le niveau de température avant la nacelle et d'obtenir une température de l'ordre de 512 °C au niveau de l'aval de l'échantillon. La différence de température de part et d'autre de l'échantillon a été diminuée de plus d'un facteur deux mais reste égale à 79 °C. Ceci montre l'intérêt de modifier le système d'entrée des gaz.

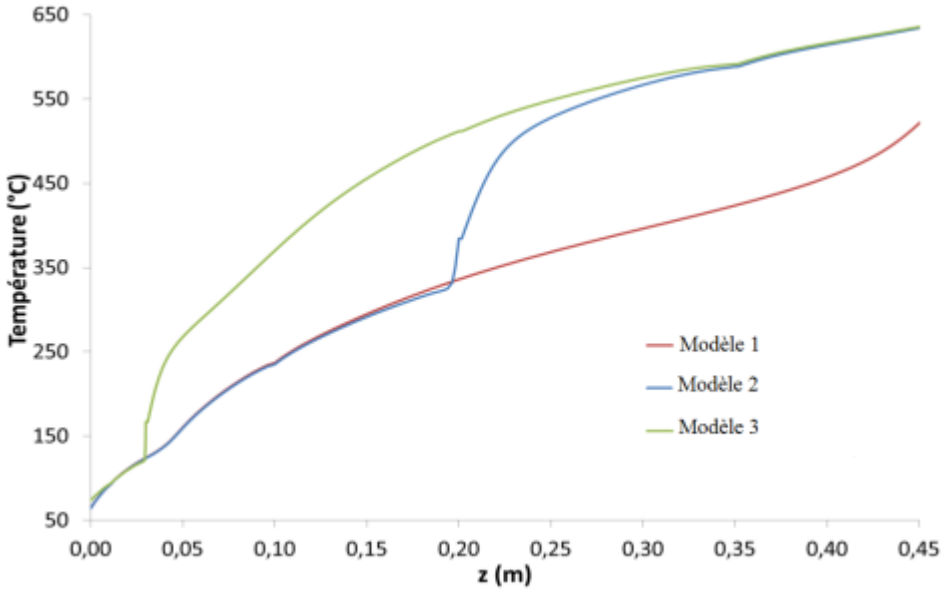


Figure V.8. Evolution de la température sur l'axe de symétrie en fonction de la position longitudinale dans le four pour les différentes configurations envisagées.

De cette étude sur l'influence de la géométrie du réacteur, il faut retenir que :

- la présence d'un débit d'argon provoque une baisse générale de température dans le four ;
- l'introduction de la nacelle devant contenir l'échantillon provoque l'augmentation de la température dans le four du côté de la zone post combustion et simultanément la diminution de celle-ci du côté de l'entrée des gaz ;
- l'ajout d'une chicane pour homogénéiser la répartition des gaz permet de diminuer l'écart de température au niveau de la zone de présence de l'échantillon (entre les deux disques). La température est entre 512 et 591 °C ce qui donne un gradient de 5 °C/cm. Ce résultat montre tout l'intérêt d'adapter le système d'entrée gaz.

Ces résultats sont un premier exemple probant des apports de la simulation pour l'amélioration de la compréhension du fonctionnement du système étudié et au-delà pour l'optimisation des procédés mis en œuvre dans ce système. L'objet du prochain paragraphe est donc d'optimiser notre système à partir des conclusions qui viennent d'être énoncées.

V.4.3. Optimisation

Afin de minimiser le gradient thermique au niveau de l'échantillon, une nouvelle bride a été conçue. Cette dernière contient une entrée d'argon au centre avec un déflecteur, ce qui permet de réduire les écoulements préférentiels et d'améliorer la répartition du gaz dans le tube du réacteur. Suite aux difficultés rencontrées précédemment (cf. chapitres précédents) et relatives à la faible représentativité des prélèvements des gaz, cette nouvelle bride a été équipée de 3 sorties permettant de connecter différents tubes de prélèvement avec des positions modifiables (système de fixation par écrou pour faciliter le changement de position). La figure V.9 donne la géométrie 3D de la nouvelle bride. Cette dernière a été équipée d'un doigt-de-gant de thermocouple plus long pour effectuer des mesures de

température à des positions arrivant jusqu'à la sortie de la chambre de pyrolyse. Il faut également noter que les dimensions de la nacelle ont été modifiées. Une nacelle plus petite que la première a été conçue afin de diminuer les différences de températures au niveau de l'échantillon. Les schémas ainsi que les nouvelles dimensions de la bride et de la nacelle sont donnés dans l'annexe V.2. La nouvelle nacelle correspondra à une position entre 37 et 45 cm pour s'approcher davantage de la température programmée (660 °C).

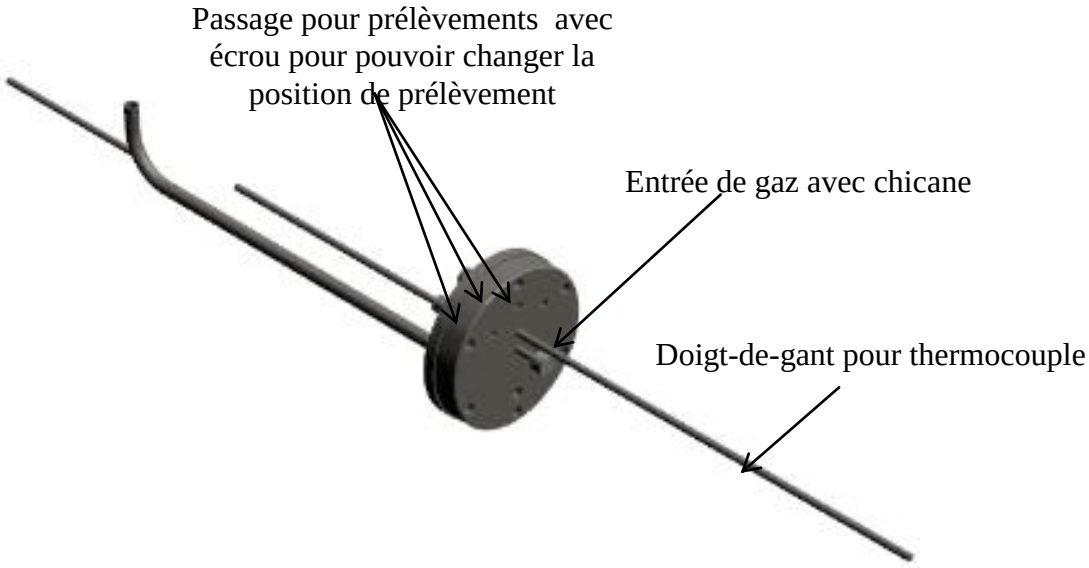


Figure V.9. Nouvelle bride du four 3D

Les dimensions réelles de la nouvelle bride (entrée de gaz et chicane) ont été intégrées dans le modèle. Avec cette nouvelle bride, la vitesse d'entrée d'argon correspondante à 3 Nl/min est de l'ordre de 1,7 m/s. Le profil axial des températures calculées pour différentes valeurs de la position radiale r pour t= 300 min (régime permanent au cours du palier) sont présentées sur la figure V.10.b (modèle 4 : nouvelle bride sans nacelle). Cette figure fournit les valeurs calculées pour des valeurs de z proches de la position de l'échantillon. La figure V.10.a rappelle le profil axial de température pour les mêmes valeurs de position radiale r au même instant (t = 300 min) dans la configuration précédente (modèle 1-figure V.4.c). La comparaison entre les résultats des modèles 1 et 4 permet de remettre en évidence la diminution des gradients radiaux et axiaux de température avec la nouvelle bride. Un écart constant d'environ 10 °C a été calculé dans le cas d'intégration de cette dernière au lieu d'un écart entre 90 et 160 °C dans la première configuration du four. Une homogénéité globale des températures radiales dans le four est constatée. La distribution axiale est également nettement améliorée puisque l'écart de température le long de la nacelle passe de plus de 140 °C à un peu moins de 50 °C.

La figure V.10.c (modèle 5 : nouvelle bride et nouvelle nacelle) donne le profil axial de température pour différentes valeurs de la position radiale r à t = 300 min dans le cas de la prise en compte de la nouvelle nacelle dans le four (position entre 37 et 45 cm). La comparaison avec la figure V.10.b montre que l'existence de la nacelle n'a pas provoqué un grand changement de la température comme dans le premier modèle avec l'ancienne bride. Pour les deux cas, nous constatons toujours l'existence d'une différence de température entre les deux extrémités de l'échantillon. Une étude expérimentale de la répartition de la température dans la zone pyrolyse du four a été refaite avec la nouvelle bride et sans l'existence de la nacelle. Cette étude est semblable à celle réalisée précédemment. Les valeurs expérimentales de la température en fonction de la position longitudinale z dans le four entre 37 et 45 cm (zone utile du four) ont été représentées sur la même figure V.10.b (trait pointillé). Un écart

maximum de ±10 °C, soit une erreur de 1,6 % entre les valeurs calculées et les mesures expérimentales, a été constaté. De plus, on constate que le profil expérimental est plus plat que celui simulé. On constate globalement que les valeurs fournies par le modèle présentent un bon accord avec les valeurs expérimentales. Avec cette nouvelle configuration, nous pouvons avoir une certaine confiance sur le fait que la température modélisée au niveau de l'échantillon sur l'axe de symétrie sera représentative de la température de l'échantillon réel.

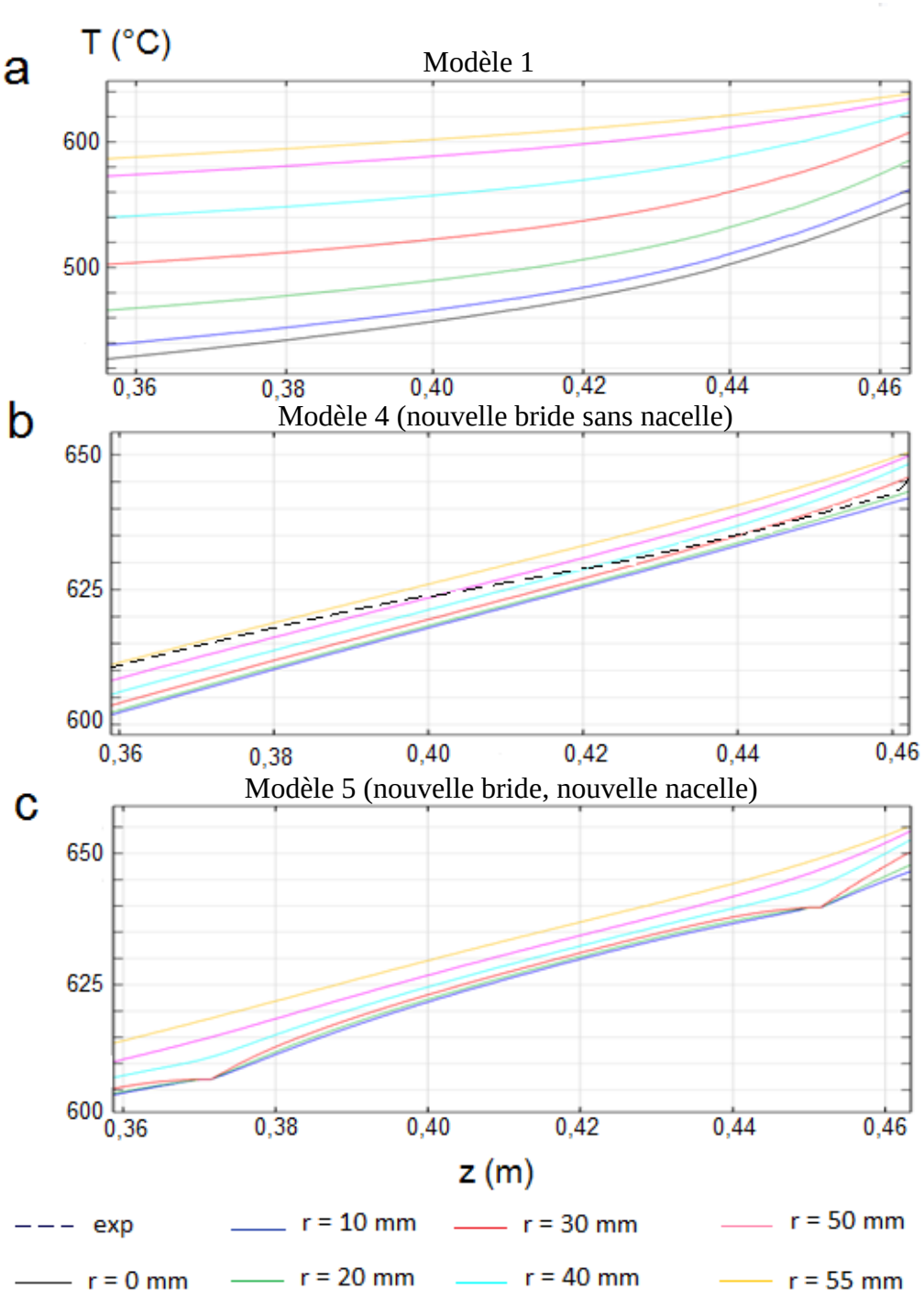


Figure V.10. Profils axiaux de température pour différentes valeurs de position radiale r et pour t=300 min avec l'ancienne bride (a), la nouvelle bride (b) et la nouvelle nacelle (c).

Maintenant que le modèle représente correctement l'hydrodynamique et la thermique du réacteur et que la configuration de celui-ci a été optimisée, nous allons nous intéresser à la prise en compte des réactions chimiques susceptibles de se produire durant l'étape de traitement des échantillons.

V.5. COUPLAGE DU MODELE CHIMIQUE

Dans cette partie, nous présentons la modélisation des réactions chimiques et du transfert de matière des espèces dégagées au cours de la pyrolyse de la résine époxy. Concernant la simulation sur COMSOL Multiphysics®, nous nous intéressons essentiellement à la méthodologie à suivre pour la mise en œuvre du modèle chimique. Dans cette partie, nous utilisons les modèles cinétiques déterminés au cours du troisième chapitre. L'intégration de la cinétique de dégagement gazeux et le couplage des phénomènes ne sera effectué que pour deux espèces, l'une correspondant à un gaz permanent et l'autre à un goudron et permettra de suivre l'évolution de la concentration de ces espèces dans le réacteur. Les concentrations et pressions partielles des diverses espèces au voisinage du combustible pourront alors être déterminées et comparées aux valeurs limites fournies par le logiciel FactSage. Cette modélisation finale sera validée suite à une comparaison avec les expérimentations effectuées sur le four.

Rappelons que conformément aux optimisations faites sur le modèle thermique et hydrodynamique présentées dans le paragraphe V.4.3, la nouvelle position de la nacelle se situe entre 0,37 et 0,45 m comme indiqué sur la figure V.11.

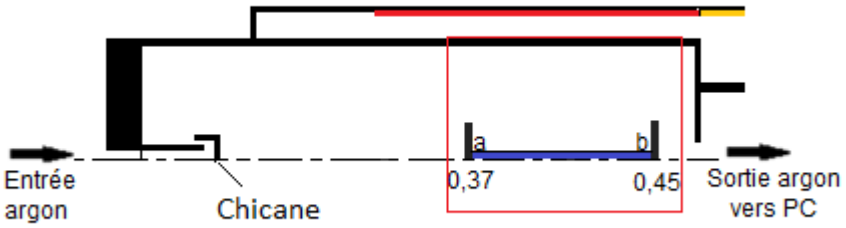


Figure V.11 : Géométrie du modèle optimisé

V.5.1. Equations du modèle

Pour un élément de volume fixe dans l'espace, l'équation de conservation des espèces dans un mélange réactionnel à plusieurs composants peut être écrite sous la forme suivante :

$$\frac{\partial C_\alpha}{\partial t} = -(\mathrm{div} C_\alpha v^*) - (div J_\alpha{}^*) + R_\alpha \qquad \text{Eq.V.8}$$

$\frac{\partial C_\alpha}{\partial t}$	$=$	$-(\mathrm{div} C_\alpha v^*)$	$-(div J_\alpha{}^*)$	$+ R_\alpha$
Taux d'augmentation du nombre de moles de l'espèce α par unité de volume		Taux net d'addition du nombre de moles de l'espèce α par unité de volume par convection	Taux net d'addition du nombre de moles de l'espèce α par unité de volume par diffusion	Taux de production ou de consommation du nombre de moles de l'espèce α par unité de volume

Deux domaines ont été définis pour la modélisation : l'un nommé argon correspond à l'intérieur du réacteur et l'autre correspond à la résine. Nous prenons comme hypothèse l'absence de réactions chimiques dans le domaine gazeux. La réaction de décomposition de la résine va être modélisée en considérant uniquement une réaction de dégagement des gaz à l'interface résine/argon. Pour la diffusion des gaz dégagés dans l'argon, nous supposons l'existence d'un mélange binaire argon/gaz pour chacun de ces gaz. En utilisant la loi de Fick dans le cas d'une diffusion binaire, le flux diffusif d'une espèce α, j_α peut-être écrit sous la forme suivante :

$$j_\alpha = -D_{\alpha Ar} grad C_{\alpha(g)} \qquad \text{Eq.V.9}$$

Les équations de conservation des espèces peuvent alors être écrites pour les deux domaines sous les formes suivantes :

Domaine argon :

$$\frac{\partial C_{\alpha(g)}}{\partial t} = -v\left(div C_{\alpha(g)}\right) - \left(\text{div} D_{\alpha Ar} grad C_{\alpha(g)}\right) + R_\alpha \qquad \text{Eq.V.10}$$

avec une condition limite sur la surface de la résine :

$$\frac{\partial C_{\alpha(g)}}{\partial t} dV = -\left(\text{div} D_{\alpha Ar} grad C_{\alpha(g)}\right) dV + R_{\alpha(s)} dS \qquad \text{Eq.V.11}$$

Pour la détermination des coefficients de diffusion $D_{\alpha Ar}$, la relation de Chapman-Enskog correspondant à la diffusion d'espèces dans les gaz à faibles masses volumiques a été retenue :

$$D_{\alpha Ar} = 0{,}0018583.10^{-4} \sqrt{T^3 \left(\frac{1}{M_\alpha} + \frac{1}{M_{Ar}}\right)} \frac{1}{P \sigma_{\alpha Ar}{}^2 \Omega_{D,\alpha Ar}}$$

Eq.V.12

Le terme adimensionnel $\Omega_{D,\alpha Ar}$ est une fonction de $KT/\varepsilon_{\alpha Ar}$. La fonction $\Omega_{D,\alpha Ar}$ est donnée dans le tableau de l'annexe V.3 et peut être calculée par l'expression donnée dans la même annexe. Les paramètres $\sigma_{\alpha Ar}$ et $\varepsilon_{\alpha Ar}$ sont calculés à partir des paramètres de Lennard Jones σ_i et ε_i de chaque espèce. Ils peuvent être estimés à partir des expressions suivantes :

$$\sigma_{\alpha Ar} = \frac{1}{2}(\sigma_\alpha + \sigma_{Ar}) \qquad \varepsilon_{\alpha Ar} = \sqrt{\varepsilon_\alpha \varepsilon_{Ar}} \qquad \text{Eq.V.13 et V.14}$$

Les valeurs de σ et KT/ε peuvent être trouvées dans le tableau de l'annexe V.3. Les paramètres pour le dodécanol ont été estimés à partir de ceux du nonane.

Le terme de production R_α correspond à la réaction de dégagement de l'espèce α. Les cinétiques de dégagement ont été déterminées au cours du troisième chapitre. Elles ont la forme suivante :

$$R_{\alpha s} = \frac{k_{0\alpha}}{(C_{\alpha(s)0})^{(\beta-1)}} \exp\left(\frac{-E_\alpha}{RT}\right) C_{\alpha(s)}{}^\beta \qquad \text{Eq.V.15}$$

Avec $C_{\alpha(s)0}$: la concentration surfacique initiale de l'espèce α sur la surface de la résine (segment [ab] de la figure V.11). Elle est calculée à partir du nombre de moles initial de l'espèce α divisé par la surface de la nacelle.

$C_{\alpha(s)}$: la concentration surfacique de l'espèce α sur la surface de la résine pour un temps t (mole de l'espèce α divisé par la surface de la nacelle) ;

L'ensemble des équations pour la construction du modèle incluant les réactions chimiques est donné dans le tableau V.2. Les relations permettant la détermination des coefficients intervenant dans ces équations sont fournies dans l'annexe V.4. Au cours du chapitre 3, des exemples de cinétiques ont été présentés pour le dégagement d'un gaz permanent (H_2) et d'un goudron (dodécanol). Ce sont ces deux cinétiques qui sont utilisées dans la suite de ce travail. Après validation de cette procédure, cette méthodologie pourrait être appliquée à chacun des gaz dégagés pour avoir un modèle complet et pouvoir définir un protocole opératoire permettant de dégrader la résine tout en conservant l'intégrité du combustible.

Tableau V.2 : Equations, conditions aux limites et variables indépendantes du modèle chimique.

Variable dominante	**Equations indépendantes**	**Conditions aux limites ; variables ; grandeurs et paramètres associées**
Domaine argon		
Hydrodynamique et thermiques : mêmes équation que tableau V.1 ($v_{entrée}$ = 1,7 m/s)		
Transport des espèces en phase gaz		
$C_{\alpha(g)}$	$\frac{\partial C_{\alpha(g)}}{\partial t} = -v\left(divC_{\alpha(g)}\right) - \left(\mathrm{div}D_{\alpha Ar} grad C_{\alpha(g)}\right) + R_\alpha$	Segment [a,b] : $\frac{\partial C_{\alpha(g)}}{\partial t} dV = -\left(\mathrm{div}D_{\alpha Ar} grad C_{\alpha(g)}\right)dV + R_{\alpha(s)}dS$ $R_\alpha = 0$ $C_{\alpha(g)0}$= 0 mol/m^3 ; $C_{\alpha(g)}$, v ; $D_{\alpha Ar}$(T)
	$R_{\alpha(s)} = \frac{k_{0\alpha}}{(C_{\alpha(s)0})^{(\beta-1)}} \exp(\frac{-E_\alpha}{RT}) {C_{\alpha(s)}}^\beta$	Segment [a,b] : $C_{\alpha(s)} = C_{\alpha(s)0}$; $C_{\alpha(s)}$, T ; $k_{0\alpha}$, E_α, β : paramètre des cinétiques de dégradation
Domaine résine		
T	$\rho_s C_{ps} \frac{\partial T}{\partial t} = (\nabla . k_s \nabla T)$	Segment [a,b] : T = T_{gaz} T_0= 298 K ; T ; ρ_s(T, p), Cp_s(T), k_s(T)
Total		
$[C_{\alpha(g)}]$ = mol/m^3, [v] = m/s, [T] = K, $D_{\alpha Ar}$= [m^2/s], $[C_{\alpha(s)}]$ = mol/m^2		

V.5.2. Résultats du modèle chimique

V.5.2.1. Premiers résultats

Pour ce premier exemple de calcul, nous considérons une expérience de pyrolyse de 8 g de résine dans le four. Les programmes thermiques sont ceux définis dans la première partie de ce chapitre. Rappelons que la dégradation de la résine époxy a été modélisée comme la somme des cinétiques de dégradation des différents composés dégagés. Les quantités initiales de dihydrogène et de dodécanol ont été ainsi calculées à partir des pourcentages massiques des deux constituants par rapport à la masse initiale de résine calculés dans le chapitre 3 (tableau III.21).

La figure V.12 indique la variation de la concentration en dihydrogène en fonction du temps de l'essai pour un point situé à z = 0,48 m (cote délimitant les deux zones pyrolyse et postcombustion) et r = 0 m.

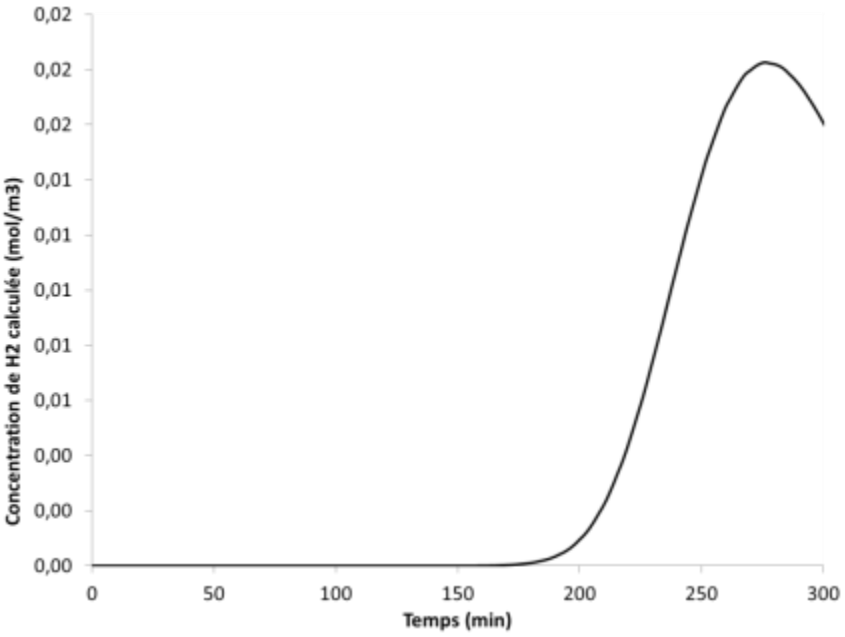


Figure V.12. Evolution de la concentration calculée de dihydrogène en fonction du temps (z = 0,48 m, r = 0 m).

De cette figure, nous constatons qu'à la fin de du traitement, la concentration de dihydrogène reste encore élevée indiquant par la même une quantité non négligeable restante dans la résine. Ces résultats sont en accord avec l'évolution du nombre de moles de dihydrogène sur la surface de la résine donnée sur la figure V.13.

La quantité résiduelle de dihydrogène est de 6,45 10^{-3} mol, ce qui représente 36,32 % du nombre de moles initial de dihydrogène. Or, expérimentalement, cette quantité est nulle à la fin de l'expérience. Cet écart avait également été constaté lors de l'analyse cinétique au paragraphe III.3.3.4. La cinétique n'étant fonction que de la température, nous allons nous intéresser au profil de température dans le réacteur.

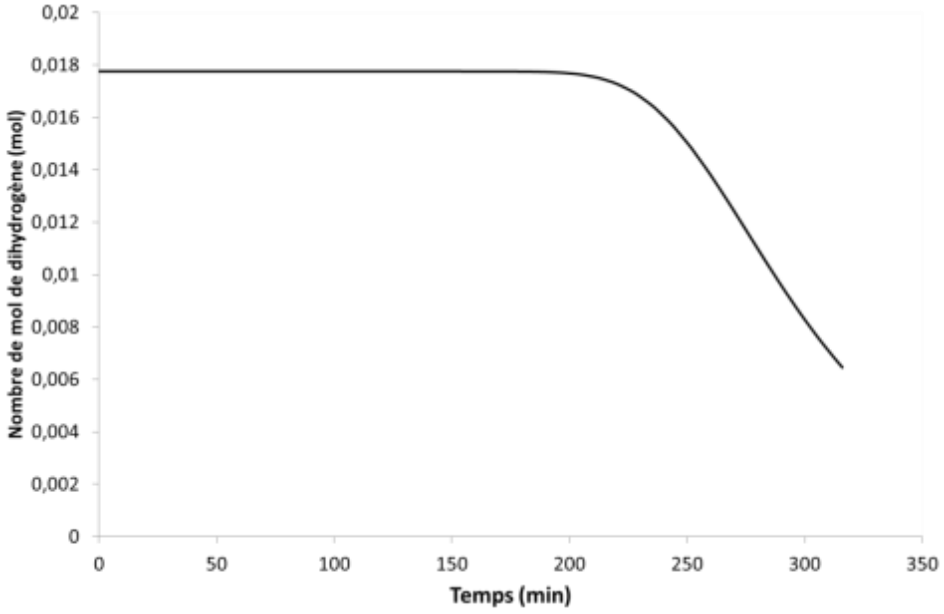


Figure V.13. Evolution du nombre de moles de dihydrogène en fonction du temps.

La figure V.14 présente les évolutions temporelles de la température des éléments chauffants (paroi) ainsi que la température de la surface de la résine (Mise en évidence du décalage de température entre cycle programmé et température au niveau de l'échantillon).

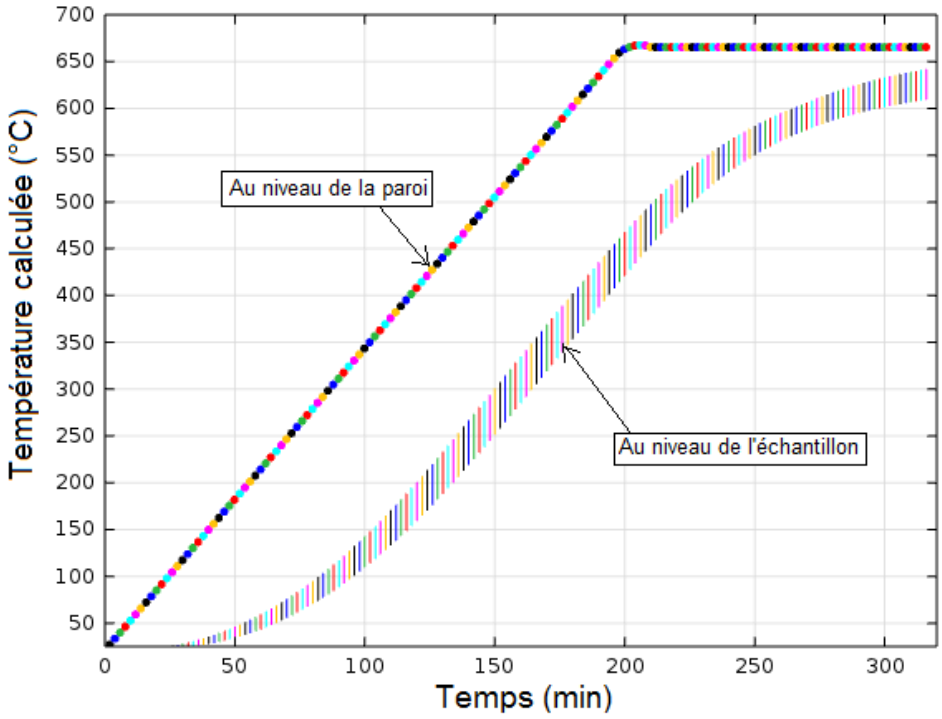


Figure V.14. Comparaison entre la température au niveau de la paroi et celle au niveau de l'échantillon.

Un écart conséquent est constaté entre ces températures. Cet écart est plus élevé que celui observé dans la partie dédiée à l'étude thermique du réacteur car cette dernière n'intégrait pas la masse de la résine ni le fond de la nacelle. De plus, il a été supposé jusqu'à présent que la nacelle était au centre du réacteur sans contact avec la paroi. Dans la réalité, la nacelle repose sur la paroi du réacteur. La nacelle étant en acier, elle va très facilement conduire la chaleur. C'est pourquoi, nous allons supposer à présent que la nacelle est à la même température que la paroi. Cette température sera également prise en compte pour la température de la résine. A hautes températures, la résine s'étale sur le fond de la nacelle et prend la forme d'une couche de faible épaisseur. La résistance thermique de la résine est ainsi négligée.
La figure V.15 fournit l'évolution du nombre de moles de dihydrogène présentes dans la résine en fonction du temps pour ces nouvelles conditions de simulation.

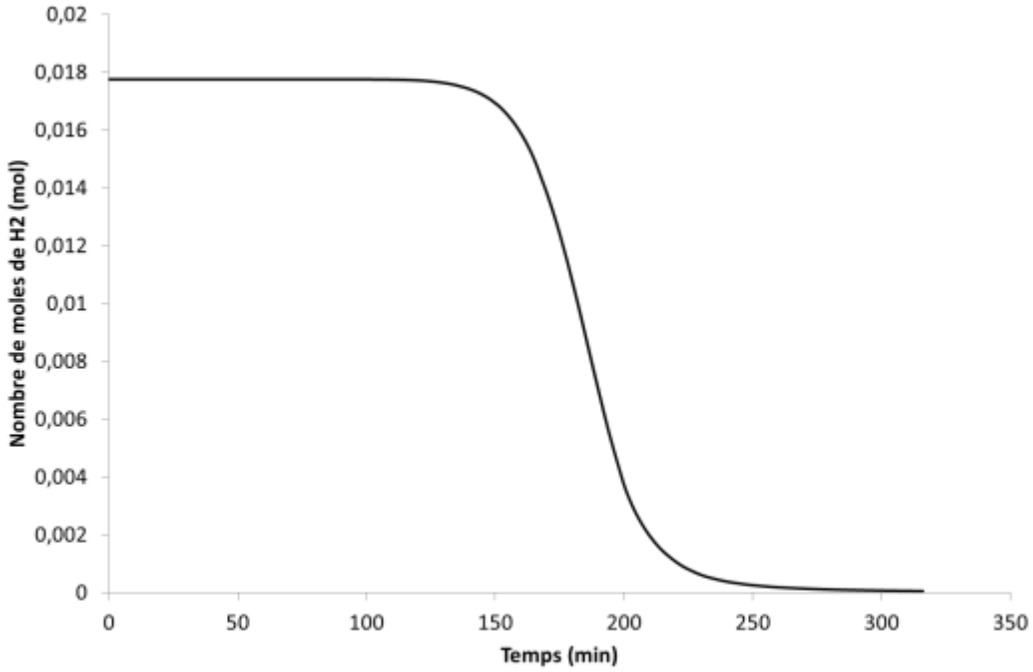


Figure V.15. Evolution du nombre de moles de dihydrogène en fonction du temps avec les nouvelles conditions de simulation.

De cette figure, il ressort que pour ces nouvelles conditions, à la fin de l'expérience, toute la quantité de dihydrogène initialement présente dans la résine a été dégazée.

La figure V.16 présente l'évolution de la concentration de dihydrogène dans la phase gaz au cours du temps pour un point P2 situé à la frontière entre les zones de pyrolyse et de post combustion (cf. figure V.17). Il apparait que cette concentration atteint des valeurs très faibles en fin de simulation, ce qui laisse à penser, qu'ici aussi, la totalité de dihydrogène initialement présent dans la résine a été gazéifiée puis évacuée du réacteur.

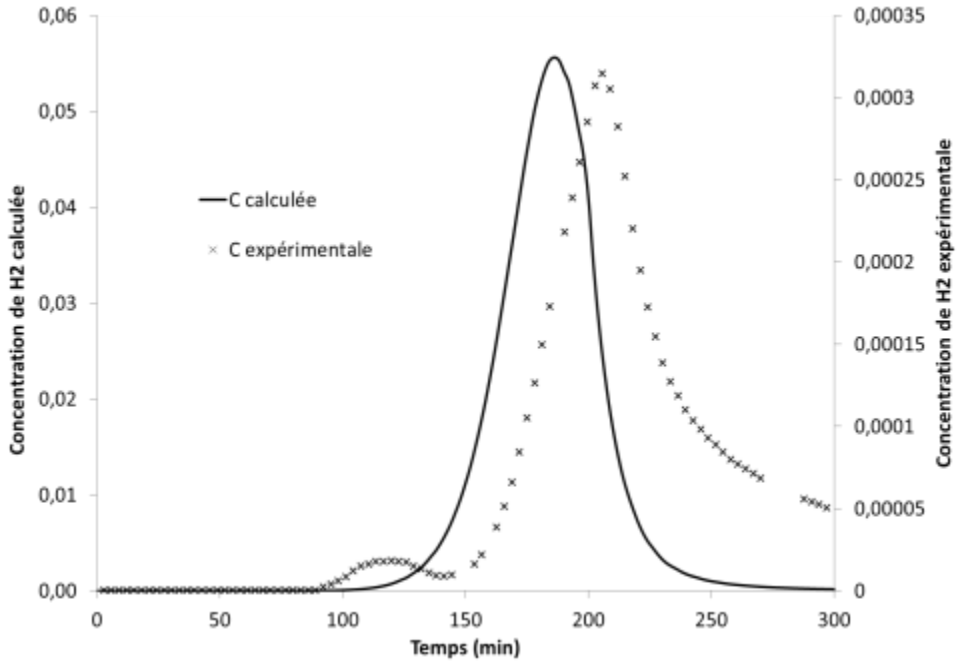


Figure V.16. Evolutions de la concentration en dihydrogène expérimentale et calculée

La figure V.16 fournit également l'évolution de la concentration expérimentale en dihydrogène en un point P1. Il convient de noter que :

- les prélèvements des gaz ont été réalisés en sortie de Tar Protocol (point P1 sur la figure V.17) qui est à une position non représentative (près de l'entrée d'argon) (paragraphe II.4.2) ;
- l'expérience a été réalisée avec l'ancienne bride (l'entrée de gaz n'est pas sur l'axe de symétrie). Par contre le modèle utilise les cotes de la nouvelle bride ;
- pour le modèle, les concentrations sont fournies pour le point P2 (frontière entre les zones de pyrolyse et de postcombustion pour r = 0) donné sur la figure V.17.

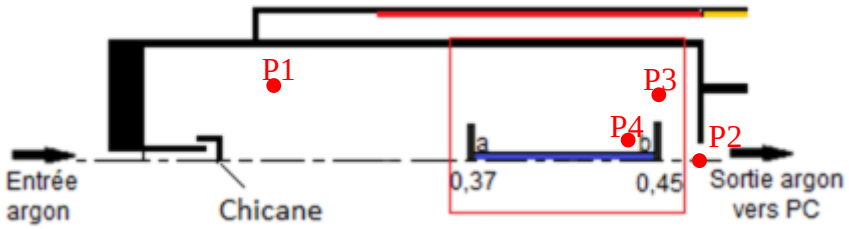


Figure V.17. Positions des points utilisés pour la comparaison expérience/simulation.

De la figure V.16, il ressort que les maxima des concentrations sont situés à des temps proches. Nous attribuons l'écart constaté (20 min) au fait de ne pas avoir pris en compte la résistance au transfert thermique de la résine. De ce fait, la montée en température de la résine donnée par le modèle est plus rapide que celle expérimentale, ce qui fait débuter la réaction plus tôt. Ce comportement laisse à penser que le chauffage de la résine par conduction à travers la nacelle est certainement prépondérant à celui par convection par le gaz.

Concernant l'écart conséquent entre les valeurs des concentrations expérimentales et celles issues de la simulation, il reflète la différence des positions des points P1 et P2. Pour le point P2, le dihydrogène diffuse et est convecté jusqu'à la position P2 alors que pour la position P1, l'hydrogène va devoir rétrodiffuser contre le flux convectif. Ceci est à rapprocher de la discussion sur la sensibilité des résultats aux points de prélèvement (paragraphe II.4.2). Les résultats de la simulation peuvent ainsi être utilisés pour déterminer les points les plus représentatifs pour la nouvelle configuration du réacteur. Ceci constitue l'objet du prochain paragraphe.

V.5.2.1. Influence de la position de prélèvement

La figure V.18 donne la distribution de concentration en dihydrogène dans le four pour différents temps t. La concentration en dihydrogène dans le four montre une grande variabilité dans le temps et dans l'espace.

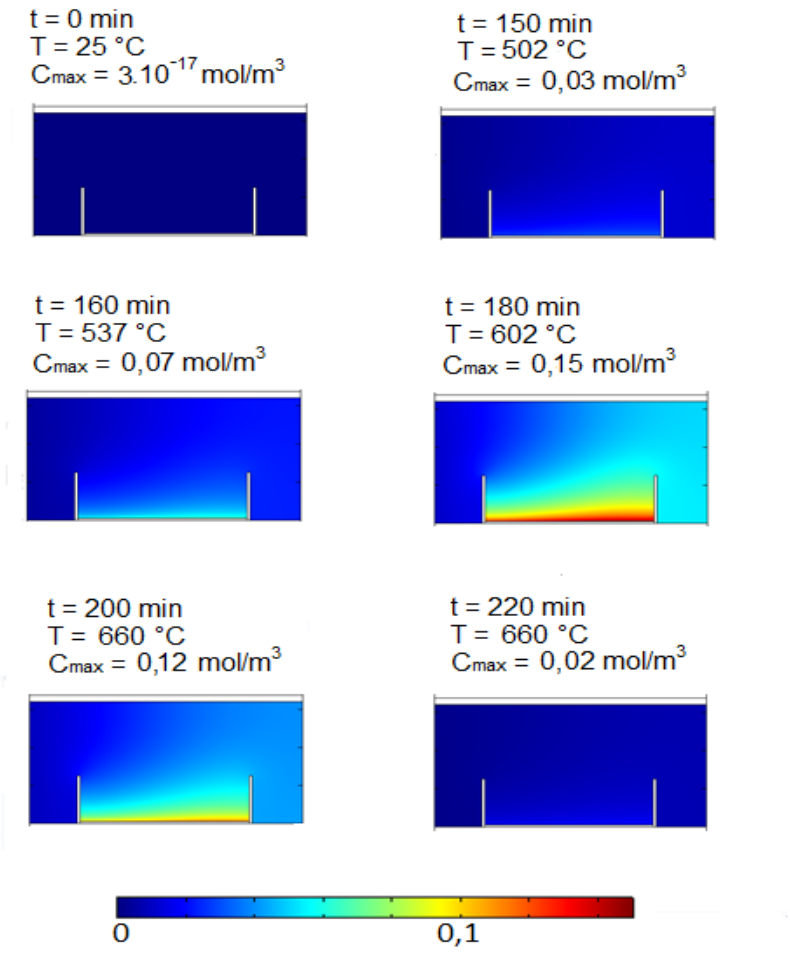


Figure V.18. Distributions de la concentration en dihydrogène dans le four pour différents temps t.

La première partie de la zone de pyrolyse, située en amont de la nacelle, présente des concentrations en hydrogène très faibles, quel que soit le temps considéré. Dans cette partie, l'hydrogène produit à la surface de la résine ne pourra arriver que par diffusion en ayant à vaincre le flux convectif. Cette partie

du four n'est pas à privilégier pour effectuer un prélèvement représentatif de la phase gaz. Ceci corrobore les conclusions établies au paragraphe II.4.2.

Concernant la zone de présence de la nacelle, on constate une augmentation progressive de la concentration en dihydrogène en fonction du temps ainsi que le long de la nacelle. Le maximum se situe sur le côté opposé à la zone d'entrée. Ceci est lié au profil de vitesse hydrodynamique dans la nacelle où les vitesses sont nulles pour les deux angles intérieurs de la nacelle. Pour ces positions, les espèces sont éliminées uniquement par diffusion et sont le siège d'un fort gradient de concentration. Les concentrations les plus élevées des produits de réaction sont trouvées en proche surface de la résine. En présence de combustible ces concentrations élevées seraient également proches du celui-ci. C'est donc pour ces positions qu'il faudra être particulièrement vigilant en termes de concentration critique par rapport à l'oxydation du combustible.

Dans la zone située en aval de la nacelle, les concentrations sont bien plus homogènes. Ceci peut être attribué à une vitesse plus élevée et donc à un meilleur mélange.

Une autre représentation particulièrement utile est fournie par la figure V.19 qui donne l'évolution temporelle de la concentration en dihydrogène pour quatre positions différentes, dont une, en P4, dans le coin droit de la nacelle. Les cotes de ces points sont fournies dans le tableau V.3.

Tableau V.3. Positions du calcul (figure V.17)

Position	r (m)	z (m)
P1	0,038	0,2
P2	0	0,48
P3	0,038	0,45
P4 (point situé dans la nacelle)	0,0015	0,449

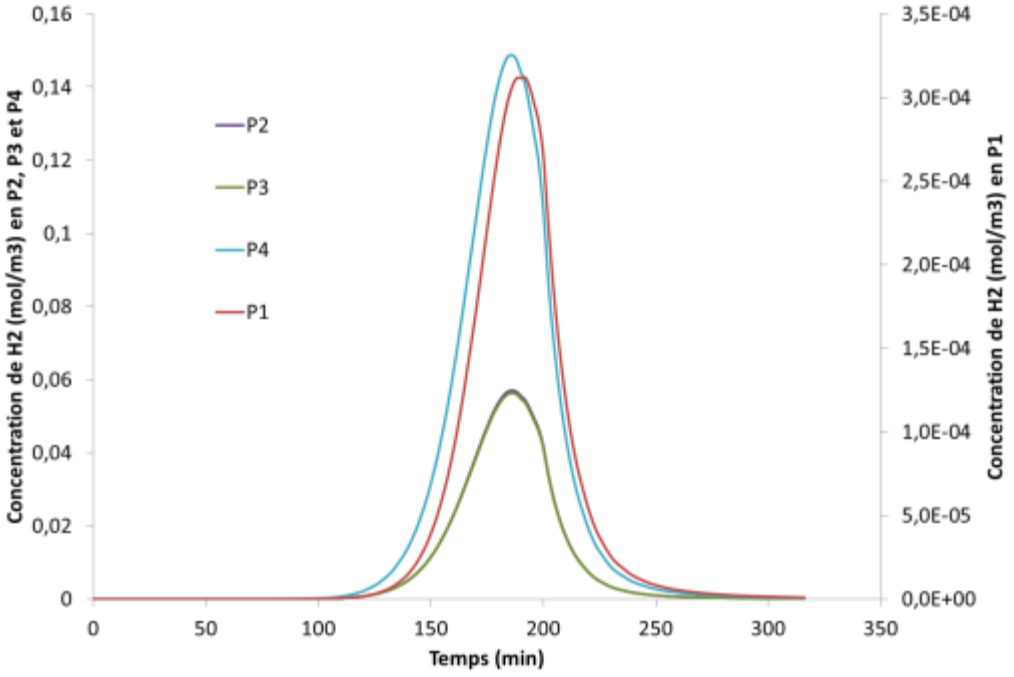


Figure V.19. Evolution de la concentration en dihydrogène pour différentes positions P1, P2, P3 et P4.

Cette figure montre que les positions P2 et P3 conduisent à des résultats parfaitement identiques. Ces valeurs sont notablement inférieures (facteur 2) à celles obtenues pour la position P4. Ce résultat montre tout l'intérêt de la modélisation qui fournit les concentrations en tout point de l'espace et à tout instant; sans cette connaissance locale, la concentration en proche surface de la résine pourrait considérablement être sous-estimée. En ce qui concerne le point P1, le maximum de concentration est situé presque pour le même temps que les autres positions. Cependant la concentration est d'environ 500 fois plus faible par rapport à celle calculée pour la position P4. Ceci conduit à une forte sous-estimation et peut générer des problèmes de sensibilité et/ou de précision lors des analyses.

La comparaison des résultats expérimentaux et calculés par la simulation pour le point P1 sont représentés sur la figure V.20. Un accord tout à fait satisfaisant existe en termes de concentration, ce qui permet de valider partiellement le modèle proposé.

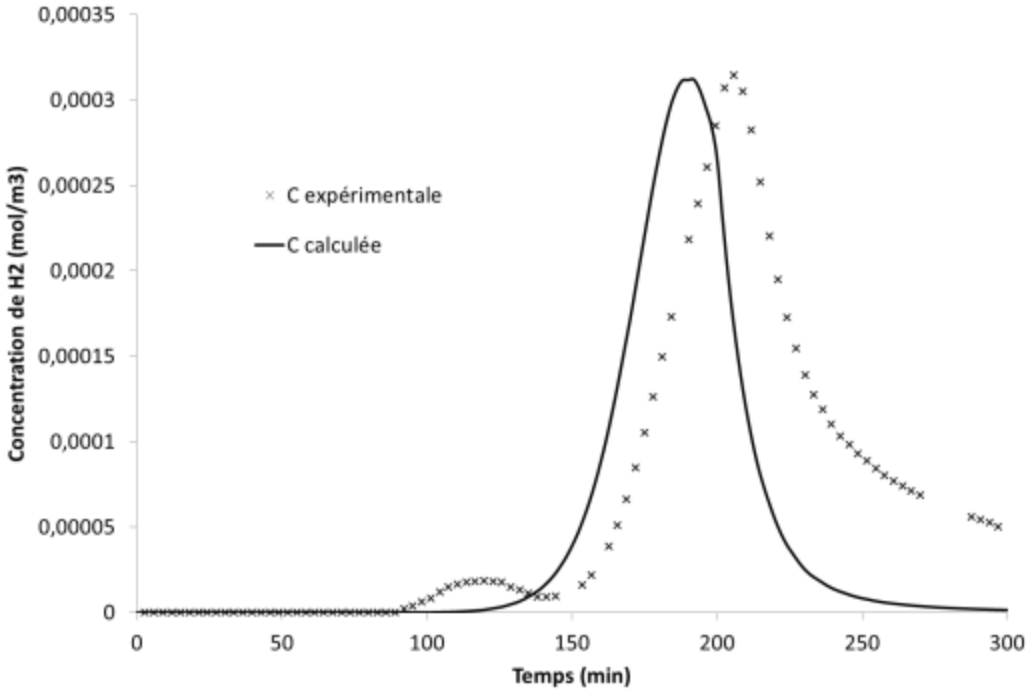


Figure V.20. Evolutions de la concentration de dihydrogène expérimentale et calculée à P1

Après avoir validé la méthodologie pour la modélisation des gaz permanents, elle va être appliquée à un autre type de produit : les goudrons.

V.5.2.2. Application à un goudron : dodécanol

La figure V.21 représente l'évolution de la concentration en dodécanol pour le point P3 et de son nombre de moles sur la surface de la résine au cours du temps. On retrouve ici un accord satisfaisant entre les résultats expérimentaux et ceux issus de la simulation en ce qui concerne la gamme de température pour laquelle le dégagement de dodécanol est observé. Un maximum a été calculé pour une température de l'ordre de 377 °C. Celui expérimental est détecté à une température entre 344 et 374 °C. Il faut noter qu'au cours de cette partie, la résolution des équations pour les deux espèces a été réalisée simultanément. L'évolution de la concentration et du nombre de moles de dihydrogène pour le point P3 sont ainsi donnés sur la même figure.

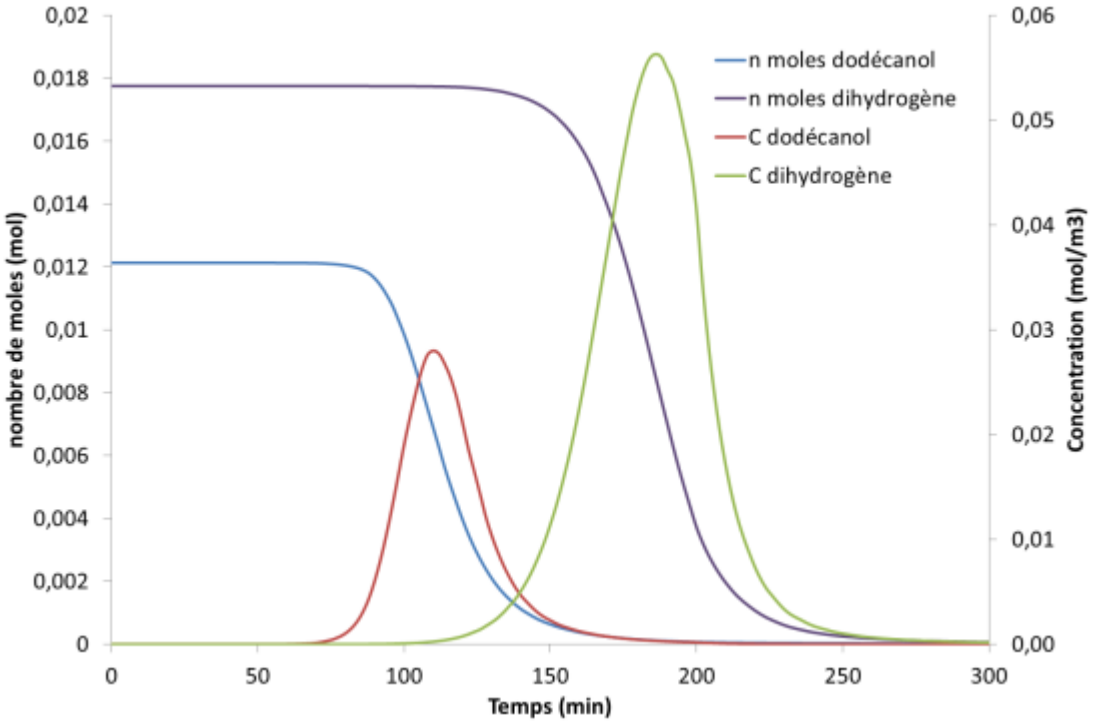


Figure V.21. Evolution de la concentration en phase gaz et de nombre de moles sur la surface de la résine en dodécanol et en hydrogène pour le point P3 au cours du temps

V.6. Conclusions

L'étude des conditions de traitement thermique des solides sous atmosphère gazeuse nécessite la maîtrise du procédé à différentes échelles. A l'échelle locale, un modèle hydrodynamique et thermique représentatif de la répartition des vitesses d'écoulement et de la température dans le four a pu être défini à l'aide du logiciel de simulation COMSOL Multiphysics®. Une étude a été effectuée pour évaluer l'influence de l'hydrodynamique sur la répartition de la température dans le four. Cette étude nous a permis de proposer des améliorations technologiques afin d'assurer une température plus homogène au niveau de l'échantillon. Pour représenter complètement le système étudié, la définition d'un modèle chimique est nécessaire. Les équations de ce modèle ont été établies et une approche pour la formulation et l'implémentation de ce modèle a été présentée. Celle-ci comporte différentes étapes. Notamment, pour définir le modèle complet, les cinétiques de dégagement des gaz doivent être préalablement identifiées à partir de résultats expérimentaux obtenus sur thermo-balance. Cette modélisation permet de tracer des cartographies de concentrations des gaz permanents et des composés modèles des goudrons (le dihydrogène) dans le four pour chaque instant t. Dans le cadre de ces travaux, le dihydrogène et le dodécanol ont été choisis comme exemples illustratifs. Ces cartographies sont particulièrement intéressantes pour déterminer la position optimale d'un prélèvement gazeux afin de s'assurer de sa représentativité. La variation du nombre de moles dans la phase solide peut être suivie et la concentration des gaz au voisinage de l'échantillon peut être alors déterminée. La détermination de ces concentrations permet notamment de calculer le potentiel d'oxygène au voisinage de l'échantillon. Ces informations peuvent être mises à profit pour déterminer les conditions opératoires à appliquer pour éviter la dégradation du combustible. La première comparaison entre les valeurs calculées et les mesures expérimentales ont montré un bon accord sur

l’allure générale. Ces valeurs doivent être validées sur des expérimentations effectuées en utilisant le four après les changements techniques proposés.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'un projet de traitement des combustibles nucléaires enrobés dans une résine, appelés Combustibles Sans Emploi (CSE) araldités. Il trouve son origine dans la nécessité de supprimer la possibilité d'une radiolyse des matières organiques au contact des combustibles nucléaires irradiés. En effet, sous l'effet d'une intense irradiation, les produits organiques se dégradent et génèrent des gaz de radiolyse nuisibles à la sûreté d'un entreposage à long terme. L'objectif de cette thèse concerne la définition et l'optimisation d'un procédé de traitement thermique des combustibles araldités permettant de réduire, conformément à l'exigence des sites d'entreposage, les quantités d'hydrogène associées à la matière combustible. L'objectif à terme est de définir un équipement en cellule blindée et d'acquérir des données suffisantes pour une analyse de la sûreté du procédé. Les objectifs techniques sont multiples, puisque l'on souhaite, d'une part, la minimisation de la quantité d'hydrogène résiduelle et d'autre part la conservation de l'intégrité du matériau combustible. En effet, on cherche à éviter la pulvérisation des matériaux nucléaires, qui aurait des conséquences radiologiques néfastes de dissémination et de volatilisation.
Les principaux résultats de ce travail sont résumés ci-dessous.

- Définition du système et suivi du traitement par pyrolyse

Du fait de sa complexité, le système chimique étudié a été volontairement restreint à l'étude du système UO_2-résine époxy. Il a également été considéré comme acquis, pour la première étape de ce procédé, un traitement thermique par pyrolyse, sous argon, du fait des études existantes dans ce domaine et de son caractère universel. Les produits générés au cours de la pyrolyse de la résine époxy ont été classés en trois groupes à savoir : les gaz permanents, les goudrons et le résidu carboné. Une étude qualitative et quantitative a été réalisée pour ces trois groupes de produits. Le suivi analytique de la dégradation de la résine époxy a été réalisé en thermo-balance et en four d'essai, les deux équipements étant couplés à différentes techniques de caractérisation/identification des dégagements gazeux.
Les principaux gaz permanents ont été suivis en utilisant une analyse en ligne par micro chromatographie gazeuse. La quantification globale des gaz permanents montre que ceux-ci ne représentent qu'environ 6,5 % massique de l'ensemble des dégagements, dans le cas du traitement de la résine seule, et 9,1 % massique dans le cas d'un traitement en présence de dioxyde d'uranium par rapport à la masse initiale des éléments C, H, O et N. Les ordres de grandeur de ces résultats ont été confirmés lors d'analyses sur le four d'essai. Cependant, dans ce dernier cas, une analyse quantitative des résultats n'a pu être effectuée suite à la grande incertitude liée à la position non représentative du prélèvement des gaz.
Le suivi de l'évolution de la production de goudrons a été réalisé au moyen de différentes méthodes de prélèvements et d'analyses (SPA, SPME et Tar Protocol). Cette étude a comporté différentes étapes. La première a concerné l'identification des différentes familles de goudrons dégagées et leur quantification. La comparaison des différentes méthodes de prélèvement montre que la SPA est la plus pertinente, car elle est la plus exhaustive pour la détection des goudrons. Après avoir défini un protocole analytique, permettant l'analyse des goudrons d'une manière quantitative par des prélèvements consécutifs avec une échelle de temps représentative de la réaction, la mesure des différents composés majoritaires a été réalisée. Les goudrons représentent à peu près 65 % en masse de la quantité initiale des éléments C, H, O et N dans le cas d'un traitement en présence d'UO_2. La comparaison des comportements avec et sans UO_2 est rendue difficile par le nombre réduit d'expériences et des difficultés de mesures. La première tendance observée est un dégagement de goudrons qui semble un peu plus important en présence de dioxyde d'uranium. Pour la représentation de la chimie du procédé de pyrolyse, sept composés traceurs du déroulement du procédé ont été

définies : le dodécanol, le phénol, le phénol 4-1 méthyléthyl, majoritairement présents, auxquels s'ajoutent un composé modèle pour chacune des quatre familles de goudrons : oxygénés, aliphatiques, aromatiques et azotés.
Le résidu solide de pyrolyse représente 11,4 % de la masse initiale des éléments C, H, O et N. L'étude de l'influence de la présence d'UO_2 sur ce résidu montre une légère diminution de la masse finale mais plus de résultats seront nécessaires pour confirmer cette tendance. L'exploitation des bilans sur les éléments atomiques permet de calculer les quantités des composés non mesurés que sont la vapeur d'eau et les oxydes d'azote, respectivement estimées à environ 1 % et 8 % massique. Le bilan sur les éléments atomiques Entrée/Sortie conduit à un écart d'environ 5 %.
Ce suivi du traitement par pyrolyse est plutôt concluant puisqu'il nous a permis de vérifier la pertinence des méthodes d'analyse des goudrons, de déterminer les composés majoritairement présents et de valider le protocole de quantification. L'ensemble des produits issus de la pyrolyse de la résine époxy a pu être déterminé. Cette étude a permis une meilleure compréhension d'un phénomène très complexe, la pyrolyse de la résine époxy, et a contribué à une simplification du schéma réactionnel pour l'établissement des cinétiques des dégagements.

- Modélisation de la cinétique de dégradation de la résine époxy

Dans un premier temps, un modèle de la cinétique globale de dégradation de la résine lors de sa pyrolyse a été développé. A cette fin, une méthodologie a été proposée. Celle-ci repose sur des analyses thermo-gravimétriques (ATG, DTG et ATD) systématiquement réalisées en conditions anisothermes. Les résultats obtenus montrent que la cinétique globale peut être modélisée sur la base d'une seule réaction chimique apparente. Diverses méthodes d'analyse de données, trois méthodes d'iso-conversion (Friedman, Flynn-Wall-Ozawa et Kissinger) ainsi que la méthode des moindres carrés non-linéaire (NLSQ), ont été utilisées et comparées pour estimer les paramètres cinétiques apparents, à savoir l'énergie d'activation, le facteur pré-exponentiel et l'ordre de réaction. Les trois méthodes d'iso-conversion révèlent l'existence d'un seul mécanisme sur un large intervalle d'avancement. Par contre, elles nécessitent de répéter les essais à différentes vitesses de chauffe, contrairement à la méthode d'estimation non-linéaire des moindres carrés NLSQ qui est capable de fournir une estimation des paramètres cinétiques avec un seul essai. La méthode NLSQ a également été utilisée pour la modélisation des cinétiques de deux dégagements gazeux, le dihydrogène et le dodécanol caractéristiques des gaz permanents et des goudrons respectivement. Les paramètres cinétiques ont été déterminés. Un bon accord entre les valeurs expérimentales et calculées a été obtenu dans les deux cas.

- Optimisation de la quantité résiduelle en hydrogène

L'objectif premier reste la minimisation de la quantité finale en hydrogène à l'issue du traitement. Or, après pyrolyse, à environ 650 °C, le résidu contient encore une teneur en hydrogène de l'ordre de 1,4 % à 1,6 % massique. Afin de minimiser cette quantité d'hydrogène résiduelle, une seconde étape oxydante doit compléter le traitement par pyrolyse. Différents traitements complémentaires, à pression d'oxygène contrôlée, sont proposés notamment l'utilisation d'une atmosphère à teneur en oxygène réduite et la gazéification sous CO_2. Lors de cette deuxième étape, le comportement du combustible est aussi pris en considération. Une étude thermodynamique a été réalisée et montre l'intérêt de gazéifier le résidu de pyrolyse sous CO_2. Ce traitement nécessite cependant de plus hautes températures (supérieures à 830 °C). Cette solution devrait permettre la conservation des oxydes d'uranium sous forme UO_{2+x}. Une autre solution, utilisant une température de traitement plus basse (660 °C), serait une pyrolyse oxydante. Celle-ci pourrait être appliquée aux combustibles contenant du magnésium et de l'aluminium afin d'éviter leur fusion et le risque d'inflammation (magnésium). L'étude thermodynamique montre que la présence de carbone tout au long de cette étape permet d'inhiber l'oxydation locale du combustible nucléaire dans les conditions de pyrolyse/oxydation. Des

expériences ont également été conduites en thermo-balance, couplée à un µGC, avec suivi du traitement du résidu carboné seul et en présence d'UO_2. La comparaison des résultats montre que la conversion du résidu n'est pas significativement affectée par la présence d'UO_2. Une teneur résiduelle de l'ordre de 0,01% par rapport à la masse initiale de la résine a été constatée dans le cas de traitement sous oxygène (différentes pressions) et une valeur nulle, tout en conservant l'intégrité du combustible, dans le cas de traitement sous CO_2. Ces résultats montrent que l'oxydation du combustible devient significative après disparition de la majorité de la quantité de résidu initialement présente dans le cas de traitement en présence d'oxygène. Ces deux méthodes de traitement permettent a priori, conformément aux résultats thermodynamiques et sous certaines conditions, l'oxydation sélective des résidus tout en limitant les risques de sur-oxydation de l'UO_2.
Avec la définition de ces deux procédés d'oxydation du résidu carboné, l'objectif principal du procédé a pu être atteint : la minimisation de la quantité finale d'hydrogène et la conservation de l'intégrité du combustible. D'un point de vue technologique, le procédé doit être connu au mieux pour un dimensionnement de l'installation et une conduite sans risque des cycles thermiques. Pour cela, un outil de simulation pour l'aide à la maitrise des conditions locales et au dimensionnement a été développé.

- Simulation du procédé

Les enjeux de l'étude consistent à définir les conditions « idéales » de traitement et à développer un outil de simulation pour l'aide à la maitrise des conditions locales. A cet effet, le modèle développé prend en compte le couplage des transferts de matière, de chaleur et de quantité de mouvement, ainsi que les principales réactions chimiques. La modélisation a été réalisée sous COMSOL Multiphysics® et appliquée à la géométrie du four de pyrolyse. Les premiers résultats montrent que l'hydrodynamique joue un rôle important dans la répartition des températures dans le four. L'existence d'un gradient thermique important a été confirmée par des mesures dans l'équipement. Ce gradient engendre des différences dans les conditions de traitement à l'échelle de l'échantillon. Des améliorations techniques ont alors été proposées et implantées permettant une répartition plus homogène de la vitesse des gaz et une minimisation du gradient thermique au niveau de l'échantillon. Au terme de ce travail, un outil « prototype » a été développé. Il permet de prédire la distribution des concentrations des deux composés modèles, le dihydrogène et le dodécanol, au voisinage de l'échantillon. Les premiers résultats de simulation montrent que la concentration des gaz dépend fortement de la position dans le four d'essai. Une différence de concentrations a été mise en évidence de part et d'autre de la nacelle de traitement. Ce modèle permet de suivre l'évolution des dégagements en phase gazeuse. Les résultats sont particulièrement intéressants pour déterminer la position optimale d'un prélèvement gazeux afin de s'assurer de sa représentativité par rapport au déroulement du traitement ainsi qu'à un niveau plus local, pour déterminer la concentration des gaz au voisinage de l'échantillon.

En perspective, l'intégration de l'ensemble des composés de dégradation permettrait à terme la détermination de la pression partielle d'oxygène à partir des concentrations locales des espèces gazeuses présentant un caractère oxydant pour le combustible. Pour ce faire, la méthodologie développée pour l'estimation des paramètres cinétiques peut être utilisée pour la détermination des cinétiques de dégagements des autres gaz. Ces informations peuvent être mises à profit pour déterminer les conditions opératoires à appliquer pour éviter la dégradation du combustible.

D'autres perspectives ont pu être dressées à l'issue de cette thèse. Elles sont détaillées ci-dessous.

- Cycle de pyrolyse

Une analyse globale des résultats a montré qu'il serait judicieux, du fait des nombreuses sources d'incertitudes, de mener des essais complémentaires avec la technique SPA pour confirmer la répétabilité des résultats pour les goudrons. Des efforts supplémentaires sont à réaliser sur le four d'essai utilisé afin de consolider les résultats trouvés en thermo-balance. Pour diminuer les incertitudes, la position de prélèvement représentative définie dans cette thèse doit être utilisée lors des prochaines expériences. Des équipements supplémentaires, à savoir un détecteur de COV et un débitmètre volumique quantifiant le débit du mélange de gaz à la sortie du four, pourraient être utilisés. Les résultats obtenus en thermo-balance montrent que la masse initiale de résine époxy n'a pas d'influence notable sur sa cinétique de dégradation. Cette étude doit faire l'objet d'expériences complémentaires avec des quantités significatives. Ces essais serviront, avec l'utilisation de l'outil de simulation développé, pour l'étude de dimensionnement de l'équipement à l'échelle finale.

- Cycle oxydant

Après avoir défini les conditions idéales de traitement, une maîtrise de la durée du cycle oxydant doit être étudiée. Ainsi, un suivi des gaz au cours de l'oxydation sous oxygène aidera à ajuster le temps de traitement et l'arrêt du cycle oxydant. Cette oxydation pourra être appliquée dans le cas de traitement des résidus de polissage (caviars) qui sont pulvérulents. Les expériences ont montré l'intérêt d'un ajout de carbone qui doit avoir une réactivité à l'oxygène plus faible que celle de notre résidu et plus importante que celle de l'UO_2 pour réaliser une oxydation sélective. Cette voie doit faire l'objet d'efforts supplémentaires pour définir le type de carbone, la quantité à ajouter et le moment à partir duquel le cycle d'oxydation doit être stoppé. Le traitement sous CO_2 a permis d'atteindre une valeur finale nulle en hydrogène tout en conservant l'intégrité du combustible. Cependant, il faut prendre en considération que les températures mises en jeu sont supérieures aux températures de fusion des métaux présents dans les combustibles réels. Une étude du comportement de ces métaux sous CO_2 pourrait conduire à la sélection des types de combustibles adaptés à ce traitement. La formation probable d'un dépôt de carbone lors du traitement reste à vérifier. Cette voie est à développer en évaluant les conséquences possibles sur l'exploitation du procédé. Une évolution de ces deux voies sur des quantités significatives plus représentatives reste également à réaliser.

- Variabilité de l'entrant

Ces travaux initiés sur un domaine restreint concernant l'entrant (système résine époxy-UO_2) doivent, pour être applicables, être étendus progressivement à des combustibles irradiés et prendre en compte la variabilité des produits à traiter, constitués de résines multiples et de combustibles nucléaires de toutes origines. Le procédé thermique défini pourrait a priori s'appliquer aux différents types de combustibles (métallique, oxyde…) y compris sous forme de caviars et à toutes les variétés de résines d'enrobage utilisées (époxy, acrylique, phénolique). Cela doit être vérifié par des études précisant les cinétiques de dégradation des résines et étudiant le comportement des combustibles. Une analyse de risque doit être mise en place pour compléter ces études. Cette thématique implique la définition des paramètres de contrôle et des critères d'arrêt pour chaque étape du cycle et une extrapolation la plus fiable possible des résultats des essais en laboratoire à l'échelle de l'installation définitive en assurant la sûreté de procédé. L'ensemble de ces études est resté focalisé sur la connaissance des conditions de dégradation de la résine lors des différentes étapes. Il faudra, dans la poursuite de ce développement, prendre en compte l'aspect du traitement des gaz, dont le volume et la complexité sont importants. Deux solutions sont à l'étude, la postcombustion oxydante et la filtration en ligne.

Nomenclature

NOTATIONS

ATD	Analyse Thermique Différentielle	$V.g^{-1}$
ATG	Analyse ThermoGravimétrique	%
Cp	Capacité calorifique	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$
$C_{\alpha(g)}$	Concentration dans la phase gazeuse	$mol.m^{-3}$
$C_{\alpha(s)}$	Concentration surfacique sur la surface de la résine	$mol.m^{-2}$
D	Coefficient de diffusion	$m^2.s^{-1}$
DTG	Dérivée ThermoGravimétrique	$\%.min^{-1}$
E	Energie d'activation	$J.mol^{-1}$
F(y)	Facteur de correction	
g	Accélération de la pesanteur	$m.s^{-2}$
h	Coefficient de convection	
I	Ordonnée à l'origine	
k	Conductivité thermique	$W.m^{-1}.K^{-1}$
K	Constante d'équilibre	s-1
k_0	Facteur pré-exponentiel	s-1
n	Ordre de réaction	
p	Pression	Pa
P_{O2}	Pression partielle d'O_2	Pa
P°	Pression de référence = 1 bar	Pa
q	Quantité de chaleur	J
R	Constante des gaz parfaits	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
R_α	Réaction dans la phase gazeuse	$mol.m^{-3}.s^{-1}$
$R_{\alpha s}$	Réaction sur la surface de la résine	$mol.m^{-2}.s^{-1}$
S	Surface	m^2
t	Temps	s
T	Température	K
U	Energie interne du système	J
v	Vitesse	$m.s^{-1}$
V	Volume	m^3
w	Masse d'un échantillon	g
x	Ecart à la stœchiométrie de dioxyde d'uranium (UO_{2+x})	
y	y=E/RT	
α	Degré d'avancement ($\alpha = (w_0 - w) / (w_0 - w_f)$)	
β	Vitesse de chauffe	$K.s^{-1}$
ρ	Masse volumique	$g.m^{-3}$
μ	Viscosité dynamique	$Pa.s^{-1}$
$\mu°_{O2}$	Potentiel chimique d'oxygène pur, état gaz parfait, à la température T et sous la pression de référence P°	$J.mol^{-1}$
μ_{O2}	Potentiel chimique d'oxygène	$J.mol^{-1}$
$\Delta_r G°(T)$	Enthalpie libre molaire	$J.mol^{-1}$
τ	Tenseur	

Indices

i : initial
0 : initial

t : au temps t
f : au temps final
Doyle : calculée par l'approximation de Doyle
α : pour la valeur ou l'espèce α
max : au maximum
exp : expérimental
$Essai_i$: de l'essai n° i
s : pour les solides
f : pour les fluides
Ar : argon
Air : air
Ac : acier
R : résine
Entrée : à l'entrée du four
Paroi : sur la paroi
Solide : au niveau des solides
Ext : à l'extérieur du four
C : carbone
H : hydrogène
O : oxygène
N : azote
$C_xH_yN_zO_t$: de composé $C_xH_yN_zO_t$

Exposant

Gaz : dans la phase gaz permanents
G : dans la phase goudrons
RC : dans la phase résidu carboné
e : en entrée du système
s : en sortie du système (mesuré)
s' : en sortie du système (calculé)

ABREVIATIONS

ALPHAGAZTM2	Argon par Air Liquide
ASTM D2863	Méthode d'essai standard pour mesurer la concentration d'oxygène minimum pour pour entretenir la combustion des plastiques (indice limite d'oxygène)
ATD (ATD)	Automated Thermal Desorber (Analyse Thermique Différentielle)
ATG	Analyse thermogravimétrique
A-3000	Analyseur µ-GC de marque SRA
Ar-N55	Argon avec N 55 est un code pour exprimer la pureté d'un gaz. Le premier 5 signifie 5 chiffres 9 et le second 5 le chiffre se termine par 5 soit pour N55 une pureté de 99,9995 %
BAMPO	Bis (m-Aminophenyl) MethylPhosphine Oxide de SNPE France
Carbosieve® S-III	Adsorbant de résine
CASCAD	CASemate de CADarache : installation de l'INB 22 dédiée à l'entreposage à sec de longue durée de combustibles irradiés
CEA	Commissariat à l'Energie Atomique et aux énergies alternatives
CFC	Cubique à Faces Centrées
CFD	Computational Fluid Dynamics
COMSOL Multiphysics®	Logiciel de couplage des différents phénomènes physiques
COV	Composé Organique Volatil
COSV	Composé Organique Semi-Volatil
CSE	Combustibles Sans Emploi
CURXD	Projet de traitement des Combustibles Usés issus des Réacteurs eXpérimentaux et Divers
DEC	Département d'Etude des Combustibles
DGEBA	Bisphenol A diglycidyl ether
DTG	Dérivée ThermoGravimétrique
DVB/PDMS	Divinylbenzene /Polydimethylsiloxane (adsorbant SPME)
Ecometrix	Plateforme technologique de Floralis spécialisée dans l'identification et la caractérisation des composés organiques volatiles résultant des processus de combustion et d'incinération industriels
EDP	Equations aux Dérivées Partielles
EpoFix™	Résine durcissable à froid
FL	Flacon Laveur
Floralis	Filiale de l'Université Joseph Fourier
FWO	Flynn-Wall-Ozawa
F-4040-A	Tube de type Tygon® résistant aux hydrocarbures
GC	Chromatographie Gazeuse
GC/MS	Chromatographie Gazeuse/ Spectrométrie de Masse
HAP	Hydrocarbure Aromatique Polycyclique

ICPE	Installation Classée pour la Protection de l'Environnement
INB	Installation Nucléaire de Base
INB 22	Ensemble des installations PEGASE et CASCAD.
INB72	Station d'entreposage, de traitement et de caractérisation des déchets solides radioactifs
INRS	l'Institut National de Recherche et de Sécurité
IRTF	spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier
K	thermocouple
Labo-UO_2	ICPE pour l'étude des combustibles uranium (zone règlementée)
LCU	Laboratoire des Combustibles Uranium.
LECA	Laboratoire d'Examens des Combustibles Actifs : laboratoire d'examens sur combustibles irradiés du CEA Cadarache (INB 55).
LIE	Limite Inférieure d'Explosivité.
LOI	Limiting Oxygen Index.
LPS	Laboratoire des Procédés Spéciaux STAR
LSQ	Linear Least-SQuare (méthode de régression linéaire)
MATLAB®	Logiciel de programmation
Mc Millan	Compagnie de fabrication des capteurs débit des liquides et de gaz, les compteurs, et les contrôleurs.
MEMROD®	Logiciel dédié à la construction et à l'analyse de plans d'expériences
MicroPoas	une sonde à oxygène de type
MS	Spectrométrie de Masse
M-DEA	3,3', 5,5' tetraethyl-4,4' – diaminodiphenylmethane de LONZA.
Nabertherm	fabriquant de fours industriels
NETZSCH	Compagnie de fabrication de machines et d'instrumentation
NETZSCH STA 409	analyseur simultané ATG/ATD
NLSQ	Non-Linear Least-SQuare (méthode de régression non-linéaire)
n_i^j	Nombre de moles de i dans la phase j
OVH	Oxydation par Voie Humide
OV-1	Colonne d'analyse des gaz
Poraplot Q	Colonne d'analyse des gaz
PC	PostCombustion
PDMS	Polydimethylsiloxane (adsorbant SPME)
PEGASE	Installation de l'INB 22 affectée à l'entreposage sous eau de combustibles irradiés et déchets irradiants, et à l'entreposage à sec de fûts de résidus de fabrication plutonifères.
PHEBUS	Réacteur d'étude des accidents graves : mises en œuvre de situations accidentelles volontaires (augmentations contrôlées de pression, de température, perte de réfrigérant, etc …)
Pi	Prélèvement n° i
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
REP	Réacteur à Eau Pressurisé
R&D	Recherche et Développement

SETNAG	Marque de sonde oxygène
SLS	Service LECA-STAR
SOPRANE	logiciel MicroGC développé par SRA Instruments
SRA	SRA Instruments : Spécialiste de la chromatographie en phase gazeuse
STAR	Station de Traitement, Assainissement et Reconditionnement : extension du LECA destinée notamment à conteneuriser des combustibles pour entreposage dans CASCAD.
STA 409	Analyseur simultané ATG/ATD de marque NETZSCH
Struers	Fournisseur d'équipements et de consommables de préparation matérialographique.
SPA	Adsorption en Phase Solide
SPME	Micro-Extraction en Phase Solide
SRSMC	Laboratoire de Structure et Réactivité des Systèmes Moléculaires Complexes
SyPAC	Système de Prélèvement Automatique Compact
S101	Débitmètre de marque Mc Millan3
TCD	Détecteur de Conductivité Thermique
Tenax®	Adsorbant de résine
TETA	Triéthylènetétramine (EPOFIX HARDNER)
Tygon®	Tube de transport de fluide
UNGG	Uranium Naturel Graphite-Gaz : filière de réacteurs électrogènes français.
µGC	Micro Chromatographe en phase gazeuse
5Å	Tamis moléculaire des analyses des gaz

Liste des illustrations

Liste des figures

Figure I.1. Exemple d'enrobages d'un tronçon REP dans la résine époxy réalisés au LECA 10
Figure I.2. Schéma représentatif d'un crayon combustible, plan vertical et coupe transversale [SANTA 2008] 11
Figure I.3. Représentation d'une pastille vierge 11
Figure I.5. Représentation de la chronologie du contact pastille gaine [SAUTE 2000] 12
Figure I.6. Groupe époxydique 13
Figure I.7. Réaction schématique de formation de la résine DGEBA [FIQJV 2006] 13
Figure I.8. Triéthylènetétramine (TETA) 14
Figure I.9. Exemple des produits araldités 14
Figure I.10. Diagramme des phases du système U-O dans le domaine UO2 - U3O8 [SAUTE 2000] 19
Figure I.11. Evolution de la structure cristallographique d'UO2 lors de son oxydation [ROUSS 2007] 20
Figure I.12. Evolution de la teneur en hydrogène (% massique) dans le résidu [FIQTR 2007] 21
Figure I.13. a. % résidu en fonction de la température et de la durée du palier. 22
b. Teneur en hydrogène résiduel en fonction des conditions de pyrolyse [FIQMR 2007]
Figure I.14: Résultats de pyrolyse de résine époxy sous atmosphère azote pour différentes vitesses de chauffe [CHENK 1996] 24
Figure I.15. Evolution de la masse d'un échantillon d'adhésif (ligne continue) et dérivée de la variation de masse par rapport à la température (points), en fonction de la température avec une vitesse de chauffe de 9 °C/min [BUCHX 2000] 24
Figure I.16. Comparaison du comportement thermique de la résine Epoxy sous air pour différentes rampes de température [FIQUT 2007] 25
Figure I.17. Analyse thermique (10 °C/min) de la résine époxy Epikote 1001 de Shell Oil (résine DGEBA) – courbes sous air et sous azote [LINST 1997] 26
Figure I.18. Evolution de la masse restante d'adhésif en fonction de la température sous air et sous azote [BUCHX 2000] 26
Figure I.19. Effet de la vitesse de chauffe sur les courbes d'évolution de masse en fonction de la température sous air [BUCHX 2000] 28
Figure I.20. Schéma réactionnel simplifié de dégradation de la résine époxy [ZHANG 2011] 28
Figure I.21. FTIR dynamique de l'époxy pour différentes températures de pyrolyse [WANGX 2010] 30
Figure I.22. Traitement de résidu de pyrolyse (résine époxy sous azote) sous air [FIQTR 2007] 31
Figure I.23. Observation au MEB des pastilles UO2 après cycle de pyrolyse sous Ar-N55 à 550 °C (gauche) et 600 °C (droite) [HANUS 2007] 32
Figure I.24. Oxydation sous air de l'UO2 [HANUS 2007] 32
Figure I.25. Schéma de l'équilibre thermodynamique entre l'oxygène de l'atmosphère et l'oxyde solide [VAUCH 2012] 33
Figure I.26. Diagramme de stabilité du système U-O, incluant la description de la solution solide UO2+x 34
Figure I.27. Valeurs de log(PO2) calculées et expérimentales dans UO2+x [GUENE 2002] 34
Figure II.1. Méthodologie adoptée pour l'étape de pyrolyse 40
Figure II.2. Entrées/Sorties du système 41
Figure II.3. Exemples d'enrobages « dioxyde d'uranium-résine époxy » réalisés au LECA 42
Figure II.4. Echantillon – cas enrobage radial (cas idéal) 42
Figure II.5. Echantillon – cas enrobage axial 43
Figure II.6. Principe de fonctionnement de la SPA [Ecometrix] 47
Figure II.7. Principe de fonctionnement de la SPME [Ecometrix] 48
Figure II.8. Dispositif d'échantillonnage des goudrons de pyrolyse par Tar Protocol [PAASE 2002] 49
Figure II.9. Schéma du dispositif mis en place pour les essais sur le désaralditage 50
Figure II.10. Schéma de la thermo-balance NETZSCH 51
Figure II.11. Schéma du tube du four de traitement (vue en coupe) 52
Figure II.12. Gradient axial en température de la partie pyrolyse du four de désaralditage 53
Figure II.13. Positions des tubes de prélèvements dans la chambre de pyrolyse 54
Figure II.14. Montage associé au four de désaralditage 55
Figure II.15. Méthodologie de l'étude 57

Figure III.1. Programmes thermiques 62
Figure III.2. Différentes étapes du déroulement de l'essai 63
Figure III.3: Variation de la masse (ATG) et de sa dérivée (DTG) pour différentes vitesses de chauffe 63
Figure III.4: Courbes ATD pour les différentes vitesses de chauffe (courbes brutes) 64
Figure III.5. Courbes de température, ATG, DTG et ATD en fonction de temps pour une vitesse de chauffe de 3°C/min 65
Figure III.6. Tracés de *log(β)* (K/s) en fonction de *1/T* (K-1) pour différents degrés d'avancement fixés (méthode FWO) 69
Figure III.7. Tracés de *Ln (βdα /dT)* en fonction de *1/T (K-1)* pour différents degrés d'avancement fixés (méthode de Friedman) 70
Figure III.8. *Ln (β /Tmax2)* en fonction de *1/Tmax* (méthode Kissinger) 72
Figure III.9. Comparaison des degrés d'avancement *α* calculés (NLSQ) et expérimentaux pour les cinq vitesses de chauffe 74
Figure III.10. Comparaison des degrés d'avancement expérimentaux et calculés avec les différentes méthodes pour une vitesse de chauffe de 3 °C/min (valeurs expérimentales de *α* entre 0,2 et 0,9) 76
Figure III.11. Influence du changement de masse sur la dégradation de la résine époxy 77
Figure III.12. Courbes ATG des différents essais : résine seule (Essai1), UO2 seul (Essai2), Résine + UO2 (Essai3) 78
Figure III.13. Courbes DTG des différents essais, Résine seule (Essai1), UO2 seul (Essai2), Résine + UO2 (Essai3) 78
Figure III.14. Courbes ATG et DTG expérimentales et calculées dans le cas de traitement d'un mélange UO2-résine époxy 79
Figure III.15. Résultats de spectrométrie de masse pour une vitesse de chauffe de 3 °C/min 81
Figure III.16. Résultats de spectrométries de masse pour différentes vitesses de chauffe 82
Figure III.17. Gaz dégagés au cours de la dégradation de la résine époxy en présence d'UO2 (SM, 3 °C/min) 83
Figure III.18. Température et dégagements gazeux au cours de la pyrolyse de la résine en thermobalance (analyses par □-GC) 85
Figure III.19. Courbes ATG (a) et DTA (b) superposées avec les dégagements de gaz permanents 85
Figure III.20. Gaz générés au cours de la pyrolyse (Essai Four) 86
Figure III.21. Température et dégagements gazeux au cours de la pyrolyse de la résine en présence d'UO2 en thermobalance 88
Figure III.22. Comparaison modèle et expérience (degré d'avancement de H2 dégagé) 90
Figure III.23. Schéma de principe du montage réalisé 94
Figure III.24. Evolution de la température dans le four et prélèvements associés 97
Figure III.25. Chromatogrammes issus des résultats d'analyses des cartouches SPA 97
Figure III.26. Chromatogrammes issus des résultats d'analyses des fibres SPME 98
Figure III.27. Comparaison de chromatogrammes issus de fibre SPME et de cartouche SPA 98
Figure III.28. Evolution des différentes familles de composés en thermobalance (SPA) 104
Figure III.29. Evolution de la masse totale de composés en thermobalance (SPA) 105
Figure III.30. Evolution des différentes familles de composés lors d'une expérience dans le four (SPA) 106
Figure III.31. Evolution des différentes familles de composés lors d'une expérience en présence d'UO2 (SPA) 107
Figure III.32. Répartition totale des différents composés (cas résine seule) 109
Figure III.33. Evolution des composés oxygénés (cas résine + UO2) 110
Figure III.34. Evolution des composés azotés (cas résine + UO2) 111
Figure III.35. Evolution des hydrocarbures aliphatiques (cas résine + UO2) 111
Figure III.36. Evolution des hydrocarbures aromatiques (cas résine + UO2) 112
Figure III.37. Répartition totale des différents composés (cas résine+UO2) 113
Figure III. 38. Répartition des composés oxygénés (composés traceurs) 114
Figure III.39. Comparaison entre modèle et expérience (degré d'avancement dodécanol) 119
Figure IV.1. Pyrolyse sous argon Ar-N55 (2 h à 600 °C) d'un enrobé « UO2-résine » puis oxydation sous air (45 min à 600 °C), essai LCU 07-101. Perte de masse (noir), Profil thermique (rose) [HANUS et al., 2007] 128
Figure IV.2. Schéma de principe de séparation physique des CSE [FIQFV 2007] 128
Figure IV.3. Représentation des équilibres de gazéification et des domaines de prédominance dans un diagramme d'Ellingham 131

Figure IV.4. Superposition du système uranium-oxygène et des équilibres de gazéification 132
Figure IV.5. Exemple d'un résidu de pyrolyse dans la petite nacelle après un traitement réalisé avec le four d'essai 134
Figure IV.6. Différentes étapes de déroulement d'un essai (RP : Résidu de Pyrolyse) 135
Figure IV.7. Traitement sous 1% d'oxygène (essai 1) 136
Figure IV.8. Variation de la masse de résidu carboné pour différentes teneurs en oxygène 137
Figure IV.9. Cinétique d'oxydation du résidu en fonction de la concentration d'oxygène dans les gaz 138
Figure IV.10. Oxydation de résidu de pyrolyse sous une atmosphère 2 % en oxygène 138
Figure IV.11. Oxydation de résidu de pyrolyse sous une atmosphère 5 % en oxygène 139
Figure IV.12. Oxydation de résidu de pyrolyse sous une atmosphère 10 % en oxygène 139
Figure IV.13. Oxydation de résidu de pyrolyse sous air 140
Figure IV.14. Variation de la masse en présence d'UO2 141
Figure IV.15. Variations des masses expérimentale et calculée en présence d'UO2 142
Figure IV.16. Oxydation du résidu de pyrolyse sous air en présence d'une pastille d'UO2. * mi = masse initiale de l'UO2, m=masse à l'instant t 142
Figure IV.17. Cycles d'oxydation sous air du résidu carboné en présence d'UO2 et en présence de carbone d'une part (essai 8) et en l'absence de carbone d'autre part (essai 7) 144
Figure IV.18. Variation de la masse de résidu de pyrolyse au cours de la gazeification sous CO2 à des températures de palier de 1040 °C (Essai9) et 1200 °C (Essai10) 145
Figure IV.19. Gaz dégagés au cours d'une gazéification sous CO2 146
Figure IV.20. Influence de la température sur le traitement des résidus de pyrolyse sous CO2 (températures de palier de 700 (essai 11), 1040 (essai 12) et 1200 °C (essai13)) 147
Figure IV.21. Variation des masses expérimentales et calculées au cours de la gazéification sous CO2 en cas de présence d'UO2 (températures de palier de 1040 (essai 12) et 1200 °C (essai13)) 148
Figure V.1. Schéma du tube du four de traitement (vue en coupe) 152
Figure V.2. Plan du four (a) ; géométrie Comsol 2D axisymétrique (b) ; définition des domaines (c) 153
Figure V.3. Profils de température dans le four pour différents temps t. 161
Figure V.4. Distribution du champ de vitesses (V.4.a) et de températures (V.4.b) dans le four, Comparaison des profils axiaux des températures expérimentales et calculées pour différentes valeurs de position radiale r (V.4.c). 162
Figure V.5. Profils axiaux des températures expérimentales et calculées dans le four en régime stagnant pour différentes valeurs de position radiale r. 163
Figure V.6. Différentes configurations géométriques. 164
Figure V.7. Profils de température et de vitesse dans le réacteur en régime permanent. 165
Figure V.8. Evolution de la température sur l'axe de symétrie en fonction de la position longitudinale dans le four pour les différentes configurations envisagées. 166
Figure V.9. Nouvelle bride du four 3D 167
Figure V.10. Profils axiaux de température pour différentes valeurs de position radiale r et pour t=300 min avec l'ancienne bride (a), la nouvelle bride (b) et la nouvelle nacelle (c). 168
Figure V.11 : Géométrie du modèle optimisé 169
Figure V.12. Evolution de la concentration calculée de dihydrogène en fonction du temps (z = 0,48 m, r = 0 m) 173
Figure V.13. Evolution du nombre de moles de dihydrogène en fonction du temps 174
Figure V.14. Comparaison entre la température au niveau de la paroi et celle au niveau de l'échantillon 174
Figure V.15. Evolution du nombre de moles de dihydrogène en fonction du temps avec les nouvelles conditions de simulation 175
Figure V.16. Evolutions de la concentration en dihydrogène expérimentale et calculée 176
Figure V.17. Positions des points utilisés pour la comparaison expérience/simulation. 176
Figure V.18. Distributions de la concentration en dihydrogène dans le four pour différents temps t. 177
Figure V.19. Evolution de la concentration en dihydrogène pour différentes positions P1, P2, P3 et P4. 178
Figure V.20. Evolutions de la concentration de dihydrogène expérimentale et calculée à P1 179
Figure V.21. Evolution de la concentration en phase gaz et de nombre de moles sur la surface de la résine en dodécanol et en hydrogène pour le point P3 au cours du temps 180

Liste des tableaux

Tableau I.1. Liste des composés de dégradation de la résine époxy [ZHANG 2011] 29
Tableau I.2. Analyse élémentaire des résidus de résines époxy avec un ajout M-DEA/BAMPO= 3:2 (ratio massique) [LEVCH 1996] sous azote pour différentes températures de pyrolyse 30
Tableau II.1. Estimation des volumes et des masses des différents composants d'un enrobage radial à partir de sa géométrie 42
Tableau II.2. Estimation des volumes et des masses des différents composants d'un enrobage axial à partir de sa géométrie 43
Tableau II.3. Analyses élémentaires de la résine époxy utilisée 44
Tableau II.4. Programme thermique défini en prenant en compte l'influence de la température de la postcombustion 53
Tableau III.1: Caractéristiques des courbes ATG, DTG et ATD pour différentes vitesses de chauffe 66
Tableau III.2. Valeurs des énergies d'activation et des facteurs pré-exponentiels déterminées par la méthode FWO 69
Tableau III.3 Valeurs des énergies d'activation et des facteurs pré-exponentiels déterminées par la méthode Friedman 71
Tableau III.4: Paramètres cinétiques déterminés par la méthode d'estimation des moindres carrés non linéaire ($0,2 < \alpha < 0,9$) 73
Tableau III.5. Paramètres cinétiques déterminés par les différentes méthodes d'estimation ($0,2 < \alpha < 0,9$) 74
Tableau III.6. Programme thermique utilisé pour les différentes expériences réalisées 84
Tableau III.7. Calcul de pourcentages des différents gaz dégagés au cours du traitement de la résine seule 87
Tableau III.8. Calcul des pourcentages des différents gaz dégagés au cours du traitement de la résine en présence d'UO2 88
Tableau III.9. Principaux composés détectés par Tar Protocol 91
Tableau III.10. Principaux composés à suivre 101
Tableau III.11 : Conditions de prélèvements SPA 104
Tableau III.12 : Conditions de prélèvements pour les essais four 105
Tableau III.13. Conditions de prélèvements 107
Tableau III.14. Tendances des différents composés 116
Tableau III.15. Calcul de la masse des goudrons dégagés en équivalent toluène dans le cas du traitement de résine seule et en présence d'UO2 117
Tableau III. 16. Calcul de la quantité globale des goudrons dégagés 118
Tableau III.17. Pourcentage et composition des résidus carbonés récupérés en thermobalance 119
Tableau III.18. Pourcentage et composition des résidus carbonés récupérés en four 120
Tableau III.19. Pourcentage massique de la masse résiduelle en présence d'UO2 120
Tableau III.20. Etablissement des bilans par élément, en ne prenant en compte que les espèces mesurées 121
Tableau III.21. Bilan sur les éléments atomiques entrée/sortie 122
Tableau IV.1. Caractérisation d'un traitement de pyrolyse sous Ar-N55 à 600 °C pendant 2 h : quantité de résidu après réaction comparée à la masse initiale de résine (exprimée en % massique), oxydation volumique (rapport O/U) et surfacique (analyse par diffraction X) 127
Tableau IV.2: Avantages et inconvénients des différents procédés de dégradation de la résine 133
Tableau IV.3: Analyses élémentaires du résidu de pyrolyse de référence (échantillon utilisé comme entrée du procédé d'oxydation) 134
Tableau IV.5. Masses et analyses élémentaires des résidus après oxydation 137
Tableau IV.6. Bilan des différents composants en entrées/sorties du système pour différentes atmosphères en oxygène 140
Tableau IV.7. Bilan des différents composants en entrée/sortie du système dans le cas de l'oxydation sous air du résidu carboné seul et en présence de dioxyde d'uranium 143
Tableau V.1.Synthèse des équations, conditions aux limites, variables indépendantes et propriétés physiques du modèle thermique-hydrodynamique 158
Tableau V.2 : Equations, conditions aux limites et variables indépendantes du modèle chimique. 172
Tableau V.3. Positions du calcul (figure V.17) 178

Bibliographie

A

[ANTON, 2004] G. Antonini, M. Hazi, Pyrolyse-gazéification de déchets solides, PROCEDIS, **2004**.

[ARORA 2011] S. Aroraa, Lala S, S. Kumarb, M. Kumara, Comparative degradation kinetic studies of three biopolymers: Chitin, chitosan and cellulose, Archives of Applied Science Research, **2011**, 3, 3, 188-201.

[ATKIN 2006] P. Atkins, J. De Paula, Physical Chemistry, W.H. Freeman, **2006**, 8th ed., 797-798.

[AUDOU 2012] L. Audouin, X. Colin, B. Fayolle, E. Richaud, J. Verdu, Polymères en ambiance nucléaire: comportement à long terme, EDP Sciences, **2012**, 101.

B

[BALEC 2002] C.W. Bale, P. Chartrand, S.A. Degterov, G. Eriksson, K. Hack, R. Ben Mahfoud, J. Melançon, A.D. Pelton, S. Petersen, FactSage Thermochemical Software and Databases, Calphad, **2002**, 26,189.

[BARDO 1992] P. Bardonnet, Techniques de l'ingénieur : Résines époxydes (EP) - Composants et propriétés, **1992**, A 3465.

[BASTI 1993] D. Bastien, Techniques de l'ingénieur : Réacteurs à uranium naturel-graphite-gaz, **1993**, B3180.

[SANTA 2008] G. Santarini, B. Bigot, Dictionnaire des sciences et techniques nucléaires - Dictionnaire et encyclopédia, Editeur Omniscience, **2008**, 114.

[BIRDR 1924] R.B. Bird, Warren E. Stewart, Edwin N. Lightfoot.,, Transport phenomena, 2nd ed, **1924**.

[BRAGE 1997] C. Brage, Q. Yu, G. Chen, K. Siostrom, Use of amino phase adsorbent for biomass tar sampling and separation, Fuel, **1997**, 76, 2, 137-142.

[BREND 1985] W.H. Brendley, R.D. Bakule, Chemistry and Technology of Acrylic Resins for Coatings Applied Polymer Science, Second Edition, **1985**, 42, 1031–1052

[BROTH 2010] M. Brothier, F. Mathieux, Dispositif et procédé de mesure continue en ligne de la concentration totale en goudrons dans un flux gazeux pouvant être à haute température, FR 2932888, **2010**, Brevet français.

[BROTH 2007] M. Brothier, P. Estubier, Device and method for coupled measurements for globally and continuously tracking traces of tars present in a gas flow, US20100045300, **2007**, Brevet USA.

[BUCHX 2000] X. Buch, M.E.R. Shanahan, Influence of the Gaseous Environment on the Thermal Degradation of a Structural Epoxy Adhesive, Journal of Applied Polymer Science, **2000**, 76, 7, 987–992.

[BURNH 2000] A.K. Burnham, Computational aspects of kinetic analysis : Part D: The ICTAC kinetics project - multi-thermal–history model-fitting methods and their relation to isoconversional methods, Thermochimica Acta, **2000**, 355, 165-170.

C

[CARDW 1976] R.D. Cardwell, P. Luner, Thermogravimetric Analysis of Pulps Part II: Kinetics for Dynamic Thermogravimetric Analysis, Wood Science and Technology, **1976**, 10, 183-198.

[CARRA 1993] F. Carrasco, The evaluation of kinetic parameters from thermogravimetric data: comparison between established methods and the general analytical equation, Thermochimica Acta, **1993**, 213, 115-134.

[CHENG 1954] T.Y. Cheng, Allyl Resins. III. Polymerization of Monomers Journal of the Chinese Chemical Society, **1954**, 1, 1, 134–146.

[CHENK 1996] KS. Chen, R.Z. Yeh, Pyrolysis kinetics of epoxy resin in a nitrogen atmosphere, Journal of Hazardous Materials, **1996**, 49, 105-113.

[CHIAN 2007] Ch.L. Chiang, R.Ch. Chang, Y.Ch. Chiu, Thermal stability and degradation kinetics of novel organic/inorganic epoxy hybrid containing nitrogen/silicon/phosphorus by sol–gel method, Thermochimica Acta, **2007**, 453, 97-104.

[CHOLL 2013] M. Chollet, R.C. Belin, J.C. Richaud, M. Reynaud, F. Adenot, Inorganic Chemistry, **2013**, 52, 2519.

[COMTE 2008] J. Comté, Mise au point d'une méthodologie d'échantillonnage utilisant la micro-extraction sur phase solide pour la quantification de goudrons sur des procédés de thermolyse de la biomasse, Doctorat, Université Joseph Fourier – Grenoble I, octobre **2008**.

D

[DESGR 2010] L. Desgranges, H. Palancher, M. Gamaléri, J.S. Micha, V. Optasanu, L. Raceanu, T. Montesin, N. Creton, Influence of the U_3O_7 domain structure on cracking during the oxidation of UO_2, Journal of Nuclear Materials, **2010**, 402, 167–172

[DIXIT 2010] Dixit V, Nagpal A.K, Singhal R., Synthesis and Characterization of Phenoxy Modified Epoxy Blends, Malaysian Polymer Journal, **2010**, 5, 2, 69-83.

[DOCUM 2004] Document collectif: Technical Specification CEN/BT/TF143, TCBT/TF143WICSC03002.4, Tar and particles in produced gases – Sampling and analysis, **2004**.

[DOYLE 1965] C. D. Doyle, Series Approximations to the Equation of Thermogravimetric Data, Nature, **1965**, 207, 290-291.

[DO586 2012] Note technique, Installation LECA – INB 55, Evaluation Complémentaire de la Sûreté au regard de l'accident survenu à la centrale nucléaire de Fukushima Daiichi, CEA/DEN/CAD/DIR/CSN, DO586, **2012**.

[DO590 2012] Note technique, Installation Pégase – INB 22, Evaluation complémentaire de la sûreté au regard de l'accident survenu à la centralle de Fukushima Daiichi, CEA/DEN/CAD/DIR/CSN DO590, **2012**.

[DUFOU 2007] A. Dufour, P. Girods, E. Masson, S. Normand, Y. Rogaume, A. Zoulalian, Comparison of two methods of measuring wood pyrolysis tar, Journal of Chromatography A, **2007**, 1164, 204-247.

E

[Ecometrix] Données fournis par le laboratoire Ecométrix

F

[FANGZ 1992] Z. Fang, Q. Zhang, P. Zhang, X. Chen, Oxygen Potentials and Oxygen-potential Diagrams for Buffer Gas System at Normal Pressure, Chinese Journal of Metal Science & Technology, **1992**, 8.

[FIQAV 2007] O. Fiquet, Revue des procédés de des-aralditage, LECA-STAR/R1.3 DEC/DT-n°016 Indice 0, Avril **2007**.

[FIQFV 2007] O. Fiquet, Proposition d'un cahier des charges pour un procédé de désaralditage des CSE, STAR/MP3 NT 093 Ind.1, Février **2007**.

[FIQJV 2006] O. Fiquet, P. Trabuc, L Pignoly, S. Trambaud, Mise en route des moyens d'essai pour étude des traitements thermiques de destruction des résines d'enrobage, STAR /MP3/NT-n°68 Ind. 0 Clt F 5.5.1, Janvier **2006**.

[FIQMR 2007] O. Fiquet, Avancement des études sur le dés-aralditage des CSE, STAR /MP3/NT 092 Ind. 0, Mars **2007**.

[FIQSP 2005] O. Fiquet, Evaluation des traitements thermiques pour la destruction des résines d'enrobage, N. T. STAR MP3/NT-n°05-059 Indice 0, septembre 2005

[FIQSP 2008] O. Fiquet, Revue des procédés de des-aralditage, LECA-STAR/R1.3 DEC/DT-n°016 Indice 0, Septembre **2008**.

[FIQTR 2007] O. Fiquet, Avancement des études sur le dés-aralditage des CSE, STAR /MP3/NT 081 Ind. 0, Juin **2007**.

[FIQUE 2008] O. Fiquet, Evaluation des rejets en 85Kr lors des traitements de désaralditage, LECA-STAR/D3.1/DT-n°05 Indice 0-F5.5.1, février **2008**.

[FIQUT 2007] Analyses internes

[FLHPL 1998] Flammability Handbook for Plastics, 5th Ed.ISBN:156676651, 6 editor Technomic, **1998**.

[FLYNN 1966] J.H. Flynn, A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data, L.A. Wall, Polymer Letters, **1966**, 4, 323- 328.

[FLYNN 1983] J. H. Flynn, The isoconversional method for determination of energy of activation at constant heating rates-corrections for the Doyle approximation, Journal of Thermal Analysis, **1983**, 27, 95-102.

[FRIED 1964] H.L, Friedman, Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry, Application to a phenolic plastic, Journal of Polymer Science, **1964**, 6, 1, 183- 195.

G

[GARDZ 1990] A. Gardziella, L.A. Pilato, A. Knop, Phenolic Resins: Chemistry, Applications, Standardization, Safety and Ecology Hardcover, **1999**.

[GEVON 2013] E. Gevondyan, Evaluation of the effects of composition on thermophysical properties of non-stoichiometric uranium dioxide by classical molecular dynamics simulations. Nuclear Engineering Division, Argonne National Laboratory, Argonne, IL 60439, USA, **2013**, 11, 16.

[GRIME 1639] R.W. Grimes, C.R.A. Catlow, Philosophical Transactions: Physical Sciences and Engineering, **1991**, 335, 1639, 609-634

[GRONL 2002] M.G. Gronli, G. Varhegyi, C.D. Blasi, Thermogravimetric Analysis and Devolatilization Kinetics of Wood., Industrial & Engineering Chemistry Research, **2002**, 41, 4201-4208.

[GUEHE 2005] G. Guehenneux, P. Baussand, M. Brothier, Energy production from biomass pyrolysis: a new coefficient of pyrolytic valorization, Fuel, **2005**, 84, 733-739.

[GUENE 2002] C. Gueneau , M. Baichi, D. Labroche, C. Chatillon, B. Sundman, Thermodynamic assessment of the uranium–oxygen system, Journal of Nuclear Materials, **2002**, 304, 161-175.

[GULIA 2003] A. Gu, G. Liang, Thermal Stability and Kinetics Analysis of Rubber-Modified Epoxy Resin by High-Resolution Thermogravimetric Analysis, Journal of Applied Polymer Science, **2003**, 89, 13, 3594-3600.

H

[HANUS 2007] E. Hanus, Evolution de l'UO_2 lors de traitement thermique de désaralditage d'enrobés « UO_2-résine époxy », NT-LCU07-016, décembre **2007**.

[HASLE 2000] P. Hasler, Guideline for sampling and Analysis of Tars condensates and particulates from biomass gasifiers, **2000**.

[HOTSY 2006] T. Ho, T. Leu, Y. Sun, J. Shieh, Thermal degradation kinetics and flame retardancy of phosphorus-containing dicyclopentadiene epoxy resins, Polymer Degradation and Stability, **2006**, 91, 2347-2356.

J

[JELEN 2006] M. Jelena, I. Hrvoje, I. Marica, J.M. Helena, Thermal degradation kinetics of epoxy-silica organic-inorganic hybrid materials. Polymer Degradation and Stability, **2006**, 91, 1, 122-127.

[JIMEN 2009] M. Jimenez, S. Duquesne, S. Bourbigot, Kinetic analysis of the thermal degradation of an epoxy-based intumescent coating. Polymer Degradation and Stability, **2009**, 94, 404–409.

K

[KINJO 1989] N. Kinjo, M. Ogata, K. Nish, A. Kaneda, Epoxy molding compounds as encapsulation materials for microelectronic devices, Advances in Polymer Science, **1989**, 88, 1–48.

[KIMYM 2013] Y.M. Kim, S. Kim, J.Y. Lee, Y.K. Park, Pyrolysis Reaction Pathways of Waste Epoxy-Printed Circuit Board, Environmental Engineering Science, **2013**, 30, 11, 706-712.

[KISSI 1957] H.E. Kissinger, Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. Journal of Analytical Chemistry, **1957**, 29, 1702-1706.

[KUROS 2011] K. Kurosaki, K. Tanaka, M. Osaka, Y. Ohishi, H. Muta, M. Uno, S. Yamanaka, Progress in Nuclear Science and Technology, **2011**, 2, 5-8.

L

[LAMBDA] La sonde Lambda, www.compagnons-eole.be.

[LAMIN 2008] S. Lamine, Etude expérimentale et thermodynamique du procédé de d'emouillage appliqué aux semiconducteurs, Material chemistry, Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, **2008**.

[LEEJY 2001] J.Y. Lee, M.J. Shim, S.W. Kim, Thermal Decomposition Kinetics of an Epoxy Resin with Rubber-Modified Curing Agent, Journal of Applied Polymer Science, 2001, 81, 2, 479-485.

[LEHNK 1957] H. Lee, K. Neville, Epoxy Resins: Their Applications and Technology, Ed. McGraw-Hill, NewYork, **1957**, 54, 4-12.

[LEVCH 1996] S.V. Levchik, Mechanistic study of thermal behaviour and combustion performance of carbon fibreepoxy resin composites fire retarded with a phosphorus –based curing system, Polymer Degradation and stability, **1996**, 54, 317-322.

[LINDE 1985] T.B. Lindermer, T.M Besmann, Chemical thermodynamic representation of UO2+x, Journal of Nuclear Materials, **1985**, 130, 473-488.

[LINST 1997] S.T. Lin, K. Steve, E. Huang, Thermal degradation study of siloxane – DGEBA Epoxy copolymers, Polymer Journal **1997**, 33, 3, 365-373.

M

[MAIRE 1999] M. Mairesse, J.M. Petit, Produits de dégradation thermique des matières plastiques, Service Risque chimique et protection individuelle, INRS, Paris, **1999**.

[MESSE 1994] P.B. Messersmith, E.P. Giannelis, Synthesis and characterization of layered silicate-epoxy nanocomposites, Chem. Mater., **1994**, 6, 1719–1725.

[MILLE 2008] Note technique, Inventaire des ECID de la piscine de PEGASE, NT DGI/CCOAD/PEGASE NOT 013 ind.01, **2007**.

[MONEY 1990] G. Moneyron, Techniques de l'ingénieur : Technologie et fabrication du combustible à base d'uranium, B3620, **1990**.

[MONTS 1998] S. Montserrat, J. Maâlek, P. Colomer, Thermal degradation kinetics of epoxy-anhydride resins: I. Influence of a silica Siller, Thermochimica Acta, **1998**, 313, 83-95.

[MONTS 1999] S. Montserrat, J. Maâlek, P. Colomer, Thermal degradation kinetics of epoxy-anhydride resins: II. Influence of a reactive diluent, Thermochimica Acta, **1999**, 336, 65-71.

[MOUNI 2008] E. Mounif. Résines époxy/amine pour le rotomoulage réactif : étude de la rhéocinétique et simulation numérique de l'écoulement. Engineering Sciences. Arts et Métiers ParisTech, **2008**.

N

[NGUYE 2008] H.G. Nguyen, Approche micromécanique pour la modélisation du comportement élastoplastique des composites : application aux mortiers de résine, Université de Cergy-Pontoise, génie civil, laboratoire de mécanique et matériaux génie civil L2MGC EA4114, **2008**.

[NOZAH 2008] F. Nozahic, Production de gaz de synthèse par interactions à haute température du gaz, des goudrons et du résidu carboné issus de la pyrolyse de biomasse, Doctorat, Université de Toulouse, **2008**.

O

[OZAWA 1965] T. Ozawa, A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data. Bulletin of the Chemical Society of Japan, **1965**, 38, 1881- 1886.

P

[PAASE 2002] S.V.B. Van Paasen, Guideline for sampling and analysis of tar and particles in biomass producer gases, Final Report documenting the Guideline, R&D work and dissemination, ECN-C-02-090, **2002**.

[PARKJ 2012] J.J. Park, Cure and Thermal Degradation Kinetics of Epoxy/Organoclay Nanocomposite. Transactions On Electrical And Electronic Materials, **2012**, 13, 4, 204-207.

[PATAN 1980] S. Patankar, Numerical Heat Transfer and Fluid. Hemisphere Publishing Corporation, Washington – New York – London. McGraw Hill Book Company, New York **1980**.

Q

[QUANT 2003] D. Quantin Note technique, recherche et développement d'un procédé permettant la séparation de résines d'enrobage de leur insert, service LECA-STAR, **2003**.

R

[ROUSS 2007] J.J. Rousseau, A. Gibaud, Cristallographie Géométrique et Radiocristallographie, Sciences Sup, **2007**.

S

[SAADA 2011] G.R. Saada, E. Abd Elhamidb, S.A. Elmenyawyb, Dynamic cure kinetics and thermal degradation of brominated epoxy resin–organoclay based nanocomposites, Thermochimica Acta, **2011**, 524, 186–193.

[SANAR 1999] M.R. Sanariya, D.R. Godhani and P.H. Parsania, Kinetics of thermal degradation of cured epoxy resin, Journal of Polymer Materials, **1999**, 16, 265-269.

[SAUTE 2000] F. Sauter, Modélisation du comportement viscoplastique du dioxyde d'uranium. Doctorat, université Nancy II - mécanique et énergétique, **2000**.

[SBIRR 2009] N. Sbirrazzuoli, L. Vincent, A. Mija, N. Guigo, Integral, differential and advanced isoconversional methods Complex mechanisms and isothermal predicted conversion–time curves, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, **2009**, 96, 219–226

[SHAOY 2011] S. Shaoyun, Q. Jia, L. Jiang, Y. Wang, Kinetic Analysis of thermal decomposition of Epoxy Resin/ Polyaniline Nanocomposites, Advanced Materials Research, **2011**, 213, 502-505

[STARI 2003] M.J. Starink, The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods, Thermochimica Acta, **2003**, 404, 163-176

T

[TAILP 2011] A. Tailpied, Desaralditage des CSE, Projet de fin d'étude troisième année d'école d'ingénieur, **2011**.

[TAYLO 1975] W. Taylor, K.A.C. Scott, Fire performance and testing of plastics, London, The plastics and Rubber Institute, **1975**, 7, 25-30

[TRANB 2006] S.Trambaud, N. Simon, Possibilité de destruction de résines polymère par traitement thermique. Thermogravimétrie et analyses des gaz, DEN/DTN/SIPA/LPC/2006/13, **2006**.

V

[VAUCH 2012] R. Vauchy, Maîtrise du rapport oxygène/métal des nouveaux combustibles oxydes à base d'U, Pu, Am : étude bibliographique et programme expérimental, NTCEA/DEN/CAD/DEC/SPUA/LTEC 12 -129 Ind 0, Septembre **2012**.

[VYAZO 2000] S. Vyazovkin, Computational aspects of kinetic analysis: Part C. The ICTAC Kinetics Project - the light at the end of the tunnel?. Thermochimica Acta, **2000**, 355, 155- 163.

W

[WANGJ 2012] Wang J, Zhan Y, Fang J, Gao H., Nonisothermal Degradation Kinetics for Epoxy Resin Systems Containing Polymethylphenylsilsesquioxane, Journal of Applied Polymer Science, **2012**, 123, 2, 1024–1031.

[WANGX 2010] X. Wang, Y. Hu, L. Song, W. Xing, H. Lu, P. Lv, G. Jie, Flame Retardancy and Thermal Degradation Mechanism of Epoxy Resin Composites based on a DOPO Substituted Organophosphorus Oligomer, Polymer, **2010**, 51, 2435-2445

Z

[ZHANG 2011] W. Zhang, X. Li, R. Yang, Pyrolysis and fire behavior of epoxy resin composites based on a phosphorus-containing polyhedral oligomeric silsesquioxane (DOPO-POSS), Polymer Degradation and stability, 2011, 96, 10, 1821–1832.

Annexes

ANNEXE I.1. Inventaire des procédés de désenrobage et leurs avantages / inconvénients

Inventaire des procédés	Description	Stade de développement	Inconvénients	Avantages	Remarques
Chimique					
Dissolution chimique Solvants organiques	Solvant Dichlorométhane méthanol 90/10	Méthode laboratoire sur quelques échantillons Association avec un autre procédé ?.	Action insuffisante sur résine d'enrobage à chaud (insoluble) Effluents Evaluation du résultat final ?	Mise en œuvre simple	Milieu fermé car forte évaporation
Dissolution *acide*	Utilisation d'acide nitrique concentré	industriel	Manipulation effluents acides. Dissolution du combustible Séparation Solide/liquide	Mise en œuvre simple	Corrosion équipement cellule
Oxydation par voie liquide					
Oxydation en milieux aqueux	Eau oxygénée basse température Utilisation Fer II				
Oxydation par l'argent	Réacteur contenant une solution nitrique et des	Pilote ELISE à Fontenay	Milieu liquide (séparation après		

II électrogénéré	ions argentiques Faible température Electroliseur de fort ampérage		traitement) Cinétique de destruction lente. Traitement des gaz de réaction		
Oxydation hydrothermale **OVH**	Sous critique	Labo et pilote	Maintenance, temps de traitement Haute température, haute pression 400°C, 240 bars Problème technologique	Temps de traitement courts	Implantation dans cellule ? Rendement
Oxydation hydrothermale **OVH**	Supercritique	Pilote en continu	Haute température, haute pression 400°C, 240 bars Problème technologique (bouchage, corrosion)		
Inventaire des procédés	**Description**	**Stade de développement**	**Inconvénients**	**Avantages**	**Remarques**
Mécanique			Ne fonctionne pas pour les caviars		
Par chocs	Refroidissement azote liquide, puis choc	Application au LAMA	Résultat aléatoire Teneur résiduelle en résine ?.	Simple	Tri visuel
Par poinçonnage	Utilisation d'une presse	Etude EDF	Développer une presse, manipulation longue	Simple	Tri visuel

			Résultat aléatoire		
Thermiques					
Incinération sous air	Chauffe sans précaution	Pilote continu	Dégagement de fumées Résidu carboné (5%) Encrassement four Oxydation du combustible Relarguage gaz (85 Kr)	Simple Techno connue Sauf postcombustion	Postcombustion indispensable
Thermique Pyrolyse Azote-argon	700°C Temps de traitement ?		Dégagement de fumées Résidu carboné (50 % ?) Formation de goudron Encrassement four Risque de bouchage four Cycle plus long Température sup/combustion		Postcombustion indispensable Performance ?
Thermique – Gazéification CO_2 Température ?	Thermolyse sous CO2		Dégagement de fumées Résidu carboné (?)		

Temps ?			goudrons Encrassement four Oxydation combustible(?) Relargage gaz (?)		
Inventaire des procédés	**Description**	**Stade de développement**	**Inconvénients**	**Avantages**	**Remarques**
Thermique fusion 300°C ?	Fusion de la résine pour des enrobages	Etude	Réglage température Résine phénolique 400°C ?	Réduction de la masse de résine	Rendement ? Effet des différents types de résines
Traitement sur bain de métaux fondus	Incorporation progressive des CSE dans le bain	Pilote pour déchets	Gestion de la matière Séparation métaux/CSE	Simple	
Vitrification	Incorporation dans un bain de verre	Pilote industriel	Pas adapté pour les CSE mais pour les déchets		
Distillation sous vide 680°C – 8 heures	Chauffe des CSE sous vide	Etude	Vide ?. Rendement faible	Evite l'oxydation du combustible	

ANNEXE I.2. Logiciel FactSage

Cette partie est un extrait de la référence [LAMIN 2008]
FactSage™ est le produit de la fusion de deux anciens logiciels de calcul thermodynamique FACT-Win et Chemsage. La version utilisée pour nos calculs est la 5.3. Ce logiciel est un outil performant pour le calcul d'équilibres complexes grâce aux bases de données existantes (SGTE2004 et SGPS) et aux algorithmes intégrant les modèles de calcul de minimisation de l'énergie de Gibbs de systèmes non idéaux.
Il existe deux types de bases de données :
1) pour les substances pures et les composés :
a. SGPS et SGTE (Scientific Group Thermodata Europe). Ce groupe rassemble plusieurs laboratoires européens qui développent des bases de données principalement pour les systèmes métallurgiques et inorganiques.
b. FACT pour de nombreux composés mais surtout les systèmes oxydes et céramiques.
2) pour les solutions :
a. SGSL et SGTE pour les systèmes métallurgiques (alliage à base de fer notamment avec la formation de composés intermétalliques) et certains semiconducteurs.
b. FACT (les bases FACT et SGTE sont complémentaires pour les solutions).
Le CEA dispose des différentes bases de données spécifiques aux combustibles nucléaires.
Pour chaque substance ou composé et selon leur état, les propriétés thermodynamiques (${S^0}_{298}(T), {\Delta H^0}_{298}(T), C_p(T)$, le volume molaire, …) sont fichées pour déterminer l'expression de l'enthalpie libre (ou énergie de Gibbs).
Dans le cadre du désaralditage, il a été nécessaire les bases de données CEA pour prendre en compte les différentes phases d'oxydation d'oxydes d'uranium.
Ce logiciel offre à travers ses différents modules la possibilité de calculer l'équilibre d'une réaction entre plusieurs éléments et/ou composés. L'utilisateur entre les quantités des réactifs (quantité de mole, activité, fraction molaire), ainsi que les conditions initiales et finales (pression, température et volumes notamment)
Il est également possible de calculer des diagrammes de phases (binaires et ternaires) à partir des bases de données disponibles et des bases établies par l'utilisateur.

ANNEXE I.3. Sonde Lambda

La sonde Lambda est, en réalité, un capteur potentiométrique d'oxygène réalisé en dioxyde de zirconium (ZrO_2) et qui fonctionne selon un principe développé par Walther Nernst.

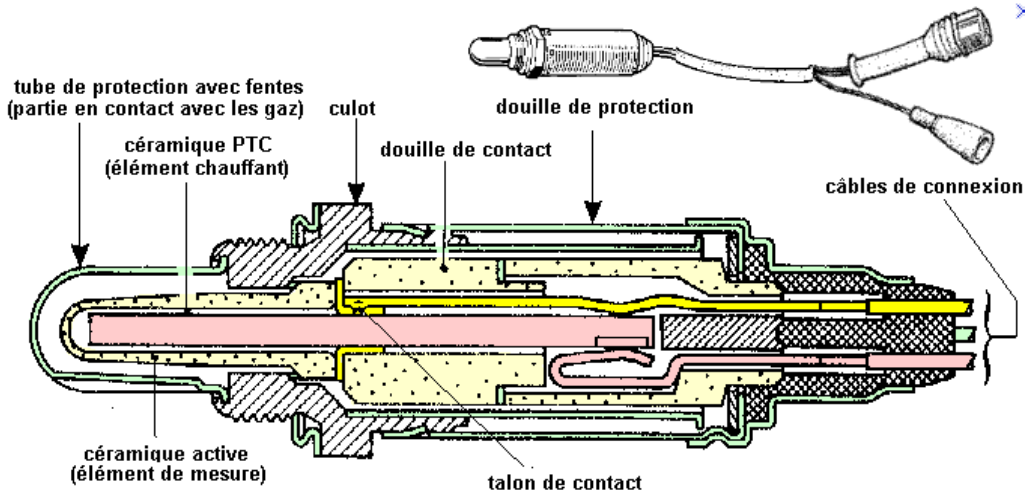


Figure A.1. Schéma sonde Lambda [LAMBDA].

Ce principe permet de mesurer l'oxygène contenu dans les gaz. La cellule type de Zircone est composée d'un tube en céramique d'oxyde de Zirconium muni d'électrodes de platine poreux sur ses surfaces internes et externes. L'oxyde de zirconium à haute température devient un électrolyte solide (ZrO_2). Les deux électrodes de platine, conducteurs électroniques identiques sont supposées inertes chimiquement. Au contact de leur atmosphère gazeuse respective, chaque électrode est le siège d'une réaction du type :

½ X_2 *(gaz)* + **ne^-** *(métal)* = **X^{n-}** *(électrolyte solide)*

Dans le cas qui nous intéresse, on obtiendra la réaction suivante :

½ O_2 + $2e^-$ = O^{2-}

Cette réaction se produisant à chacune des deux électrodes, une différence de potentiel sera générée entre celles-ci. La valeur de cette tension est donnée par la loi de Nernst :

$$\Delta E = \frac{R.T}{n.F} ln \frac{P_{mes}}{P_{ref}}$$

Avec :

E = Potentiel (Volt)
R = Constante des gaz parfaits (8,31 J.mol-1.K-1)
T = Température absolue (K)
n = Nombre de e^- échangés dans la réaction (2 dans le cas de l'oxygène)
F = Constante de Faraday (96500 Coulomb)
P_{mes} = Pression partielle O_2 mesurée (%, ppm)
P_{ref} = Pression partielle O_2 référence (%, ppm)

ANNEXE II.1. Protocole d'analyse de thermodésorption

La figure suivante donne le matériel mis en œuvre pour l'analyse de thermodésorption.

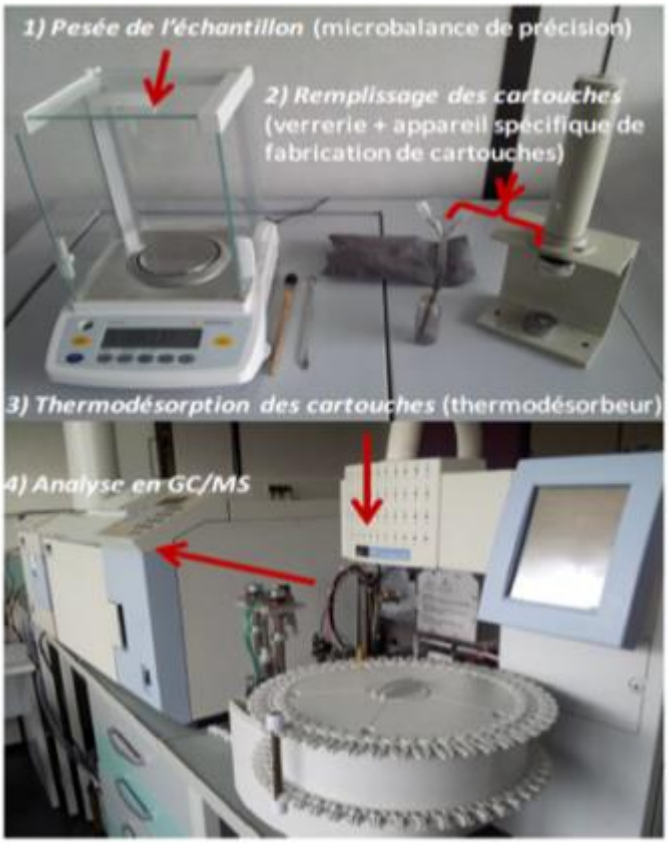


Figure A.2. Matériel mis en œuvre pour l'analyse de thermodésorption.

Le protocole d'analyse comporte plusieurs étapes

- La préparation de l'échantillon pour analyse : qui comprend la pesée de l'échantillon et le remplissage des cartouches (l'échantillon est placé entre 2 grilles + laine de verre dans un tube en INOX. Tubes et grilles sont préalablement nettoyés par solvant (acétone) et placés dans un bac à ultrasons pendant 10 min)
- L'analyse de l'échantillon : qui comprend la thermodésorption et l'analyse des composés désorbés par chromatographie gazeuse/spectromètre de masse.

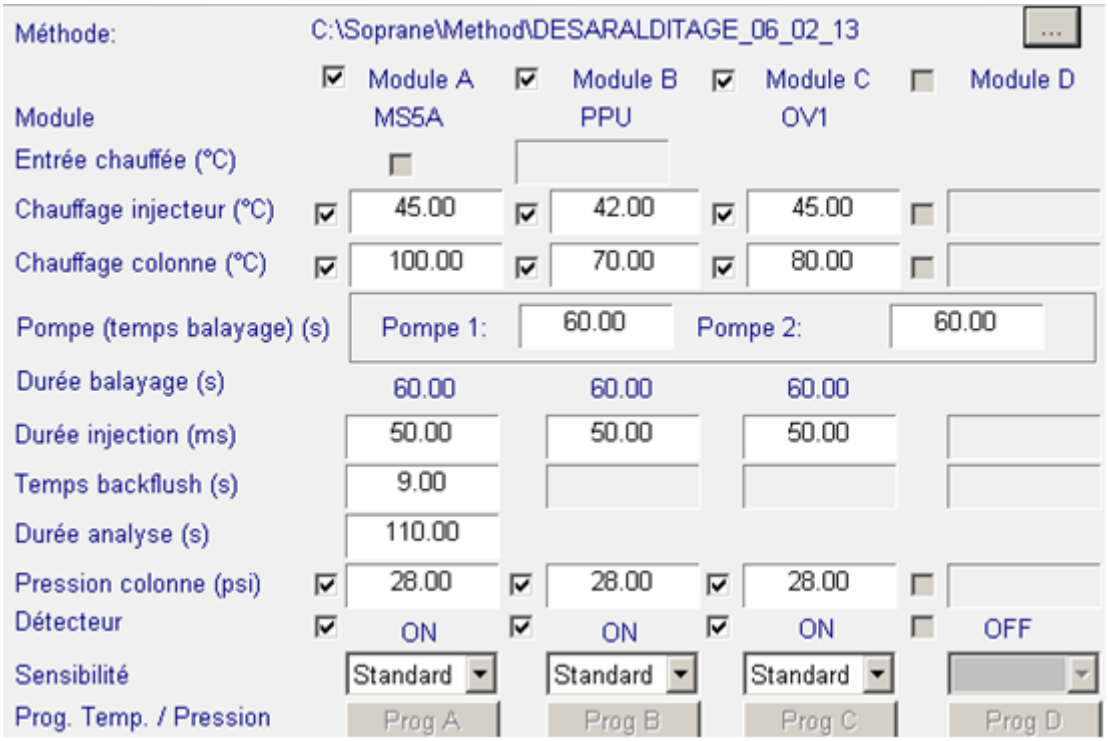
A noter qu'avant chaque analyse, un « blanc » est réalisé en désorbant une cartouche vide, afin de mesurer le bruit de fond général du système (tube, ATD et GC/MS).

ANNEXE II.2. Méthode Soprane sur le chromatographe A-3000

Liste des gaz détectés pour chaque colonne de l'A3000 :

Composés \ Colonne	MS5A (A)	PPU (B)	PPQ (B)	OV-1 (C)	Stabilwax (C)	PPA (C)	Al2O3 (C)	CarbonPLOT (C)	CP-Lowox (C)	InnoWAX (C)
Helium	x									
Hydrogène	x									
Neon	x									
Argon	x									
Oxygène	x							x		
Azote	x									
Méthane	x							x		
Monoxide de carbone	x							x		
Dioxyde de carbone		x	x					x		
Fréons		x	x							
Protoxyde d'azote			x							
ethylène		x								
ethane		x								
Acetylène		x	x							
Propane		x	x				x			
Propylène			x				x			
Propyne							x			
Sulfure d'hydrogène		x								
Sulfure de carbonyle		x								
Amines				x	x	x				
Alcènes							x			
Solvants polaires				x	x					x
Solvants apolaires				x						
Hydrocarbures C_1-C_4		x	x							
Hydrocarbures C_4-C_{12}				x						
BTEX				x	x				x	x
Alcools				x	x					x
Eau		x	x		x					x

Valeurs des différents paramètres pour les analyses de gaz lors des différentes expériences :



Méthode:	C:\Soprane\Method\DESARALDITAGE_06_02_13			
	Module A	Module B	Module C	Module D
Module	MS5A	PPU	OV1	
Entrée chauffée (°C)				
Chauffage injecteur (°C)	45.00	42.00	45.00	
Chauffage colonne (°C)	100.00	70.00	80.00	
Pompe (temps balayage) (s)	Pompe 1: 60.00		Pompe 2: 60.00	
Durée balayage (s)	60.00	60.00	60.00	
Durée injection (ms)	50.00	50.00	50.00	
Temps backflush (s)	9.00			
Durée analyse (s)	110.00			
Pression colonne (psi)	28.00	28.00	28.00	
Détecteur	ON	ON	ON	OFF
Sensibilité	Standard	Standard	Standard	
Prog. Temp. / Pression	Prog A	Prog B	Prog C	Prog D

ANNEXE II.3. Propriétés des adsorbants

Tenax® TA Adsorbent Resin Physical Properties

- **Trap Volatiles from Air, Liquids and Solids**
- **High Temperature Limit of 350 degrees C**
- **Low Affinity for Water**
- **Stable Baseline after Conditioning**
- **Replaces Tenax® GC**

Tenax® TA is a porous polymer resin based on 2.6-diphenylene oxide. It has been specifically designed for the trapping of volatiles and semi-volatiles from air or which have been purged from liquid or solid sample matrices. Both the EPA and NIOSH specify the use of Tenax in their standard methods. Tenax TA is a low bleeding material with a low level of impurities and has replaced Tenax-GC, which was distributed in the past. Tenax TA can be applied both as a column packing material and for traps for organic volatile and semi-volatile compounds. Using thermal desorption techniques such as the S.I.S. Purge and Trap system in conjunction with the Short Path Thermal Desorption System, detection of volatile organics in the ppb and ppt level is feasible. Due to its low affinity for water, Tenax TA is especially useful for the purging and trapping of volatiles from high moisture content samples including the analysis of volatile organic compounds in water. Tenax TA which is a specially processed Tenax is designed primarily as a trapping agent, and has very low levels of impurities.

Before use it is recommended that Tenax TA be thermally conditioned with a high purity gas at elevated temperatures to remove any residual components using the following procedure. It is important that no oxygen be permitted to enter the Tenax TA material when it is at elevated temperatures.

Properties

- Chemical Structure or Name: 2,6-diphenylene-oxide polymer resin
- Temperature Limit: 350 °C
- Affinity for Water: low
- Specific Surface Area: 35 sq. m/g
- Pore Volume: 2.4 cc/g
- Average Pore Size: 200 nm
- Density: 0.25 g/cc
- Mesh size: 60/80 mesh
- Other mesh sizes available on special request

Major Areas of Application

- Purge and Trap of Volatiles from Water
- Trapping Volatiales from Environmental Air
- Trapping of Volatiles from Human Breath
- Trapping Flavors and Frangrances from Plants and Commercial Products
- Trapping of Volatiles from Soil (PNA's and PCB's)
- Personal Exposure Monitoring

Carbsieve SIII Adsorbent Resin Physical Properties

Carbosieve SIII is a large surface area carbon molecular sieve which is ideal for trapping the smallest organics. While it has a higher affinity for water than most other resins, its small pore size provides the best trapping ability for the volatile organics.

Properties

- Chemical Structure or Name: carbon molecular sieve
- Temperature Limit: 400 degrees C
- Surface Area: 820 square meters per gram
- Average Pore Size; 15-40 angstrom
- Affinity for Water: moderate
- Mesh size: 60/80 mesh

ANNEXE II.4 : Différentes classes des goudrons selon le Tar Protocol

Tableau A.1. Différentes classes des goudrons selon le Tar Protocol [COMTE 2008]

Classe	Propriétés	Principaux composés
1	Goudrons très lourds indétectables en chromatographie gazeuse > coronène ($C_{24}H_{12}$)	Goudrons gravimétriques
2	Aromatiques hétérocycliques (ex : O, N ou S), composés très solubles dans l'eau car polaires	Pyridine, phénol, crésol, quinoline
3	Aromatiques légers avec 1 noyau, ne posent pas de problème de condensation ni de solubilité	Xylène, styrène, toluène (exclus: benzène)
4	Aromatiques légers avec 2 ou 3 noyaux (HAP légers), condensent à des concentrations relativement élevées et des températures moyennes	Naphtalène, biphényle, acénaphtylène, fluorène, phénanthrène, anthracène
5	Aromatiques avec 4 à 7 noyaux (HAP lourds), condensent à haute température et faible concentration	Fluoranthène, pyrène, chrysène, benzofluoranthène, benzopyrène, perylène

ANNEXE II.5 : Procédure post-prélèvement du Tar Protocol pour l'analyse des goudrons

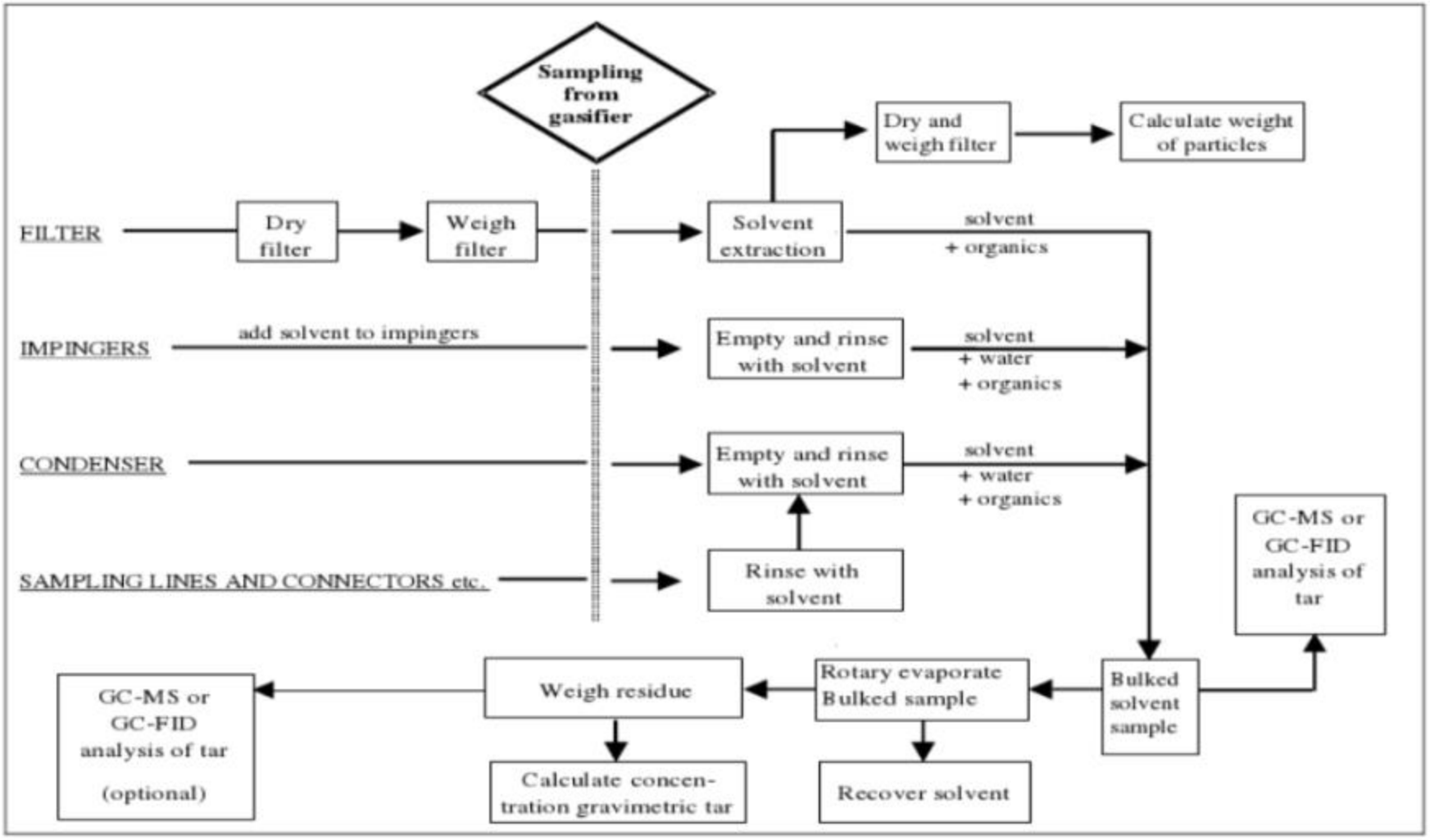


Figure A.3. vue schématique de la procédure post-prélèvement du Tar protocol pour l'analyse des goudrons [DOCUM 2004]

ANNEXE II.6 : Four

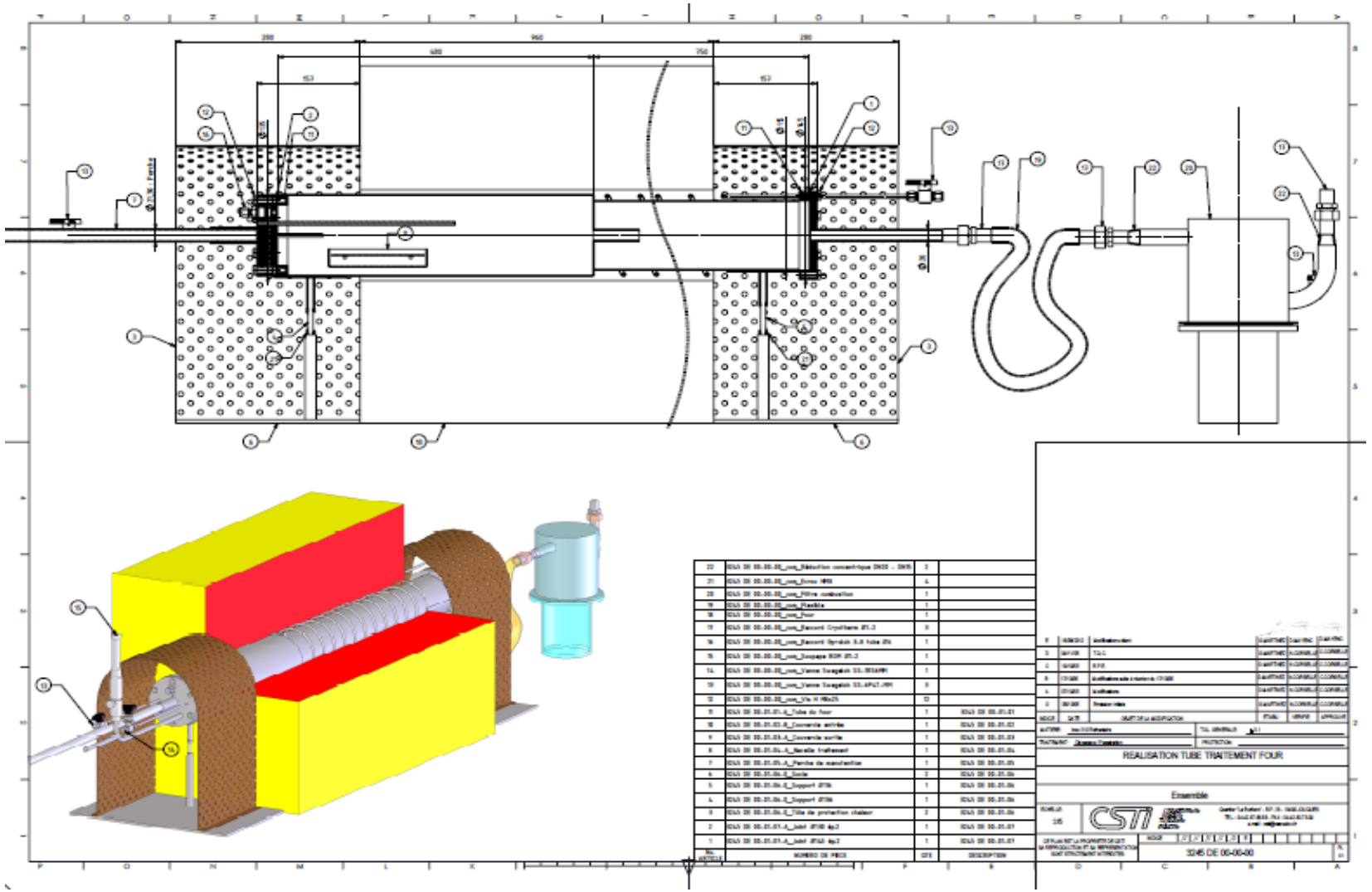


Figure A.4. Ensemble du four de désaralditage

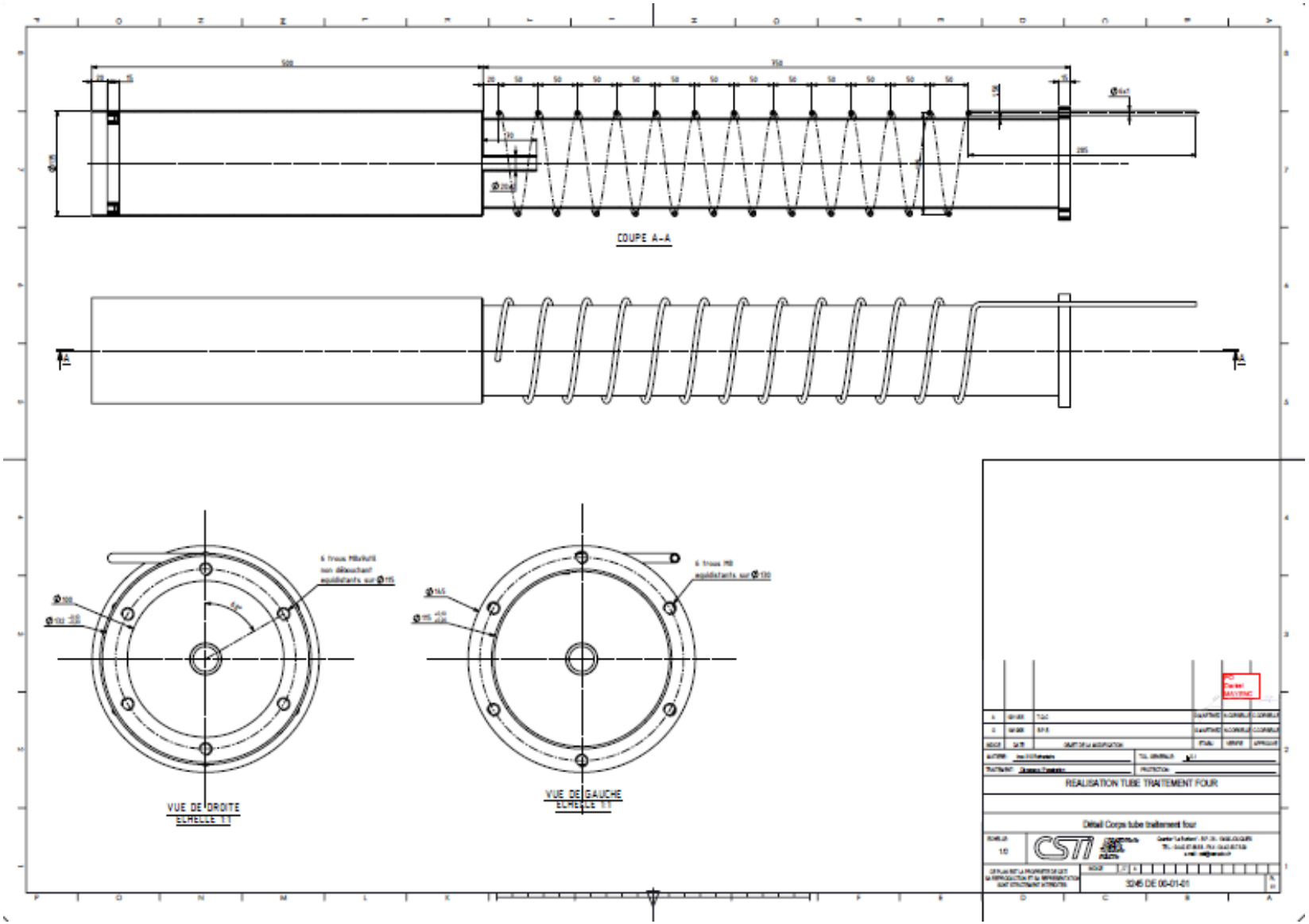


Figure A.5. Plan du tube du four

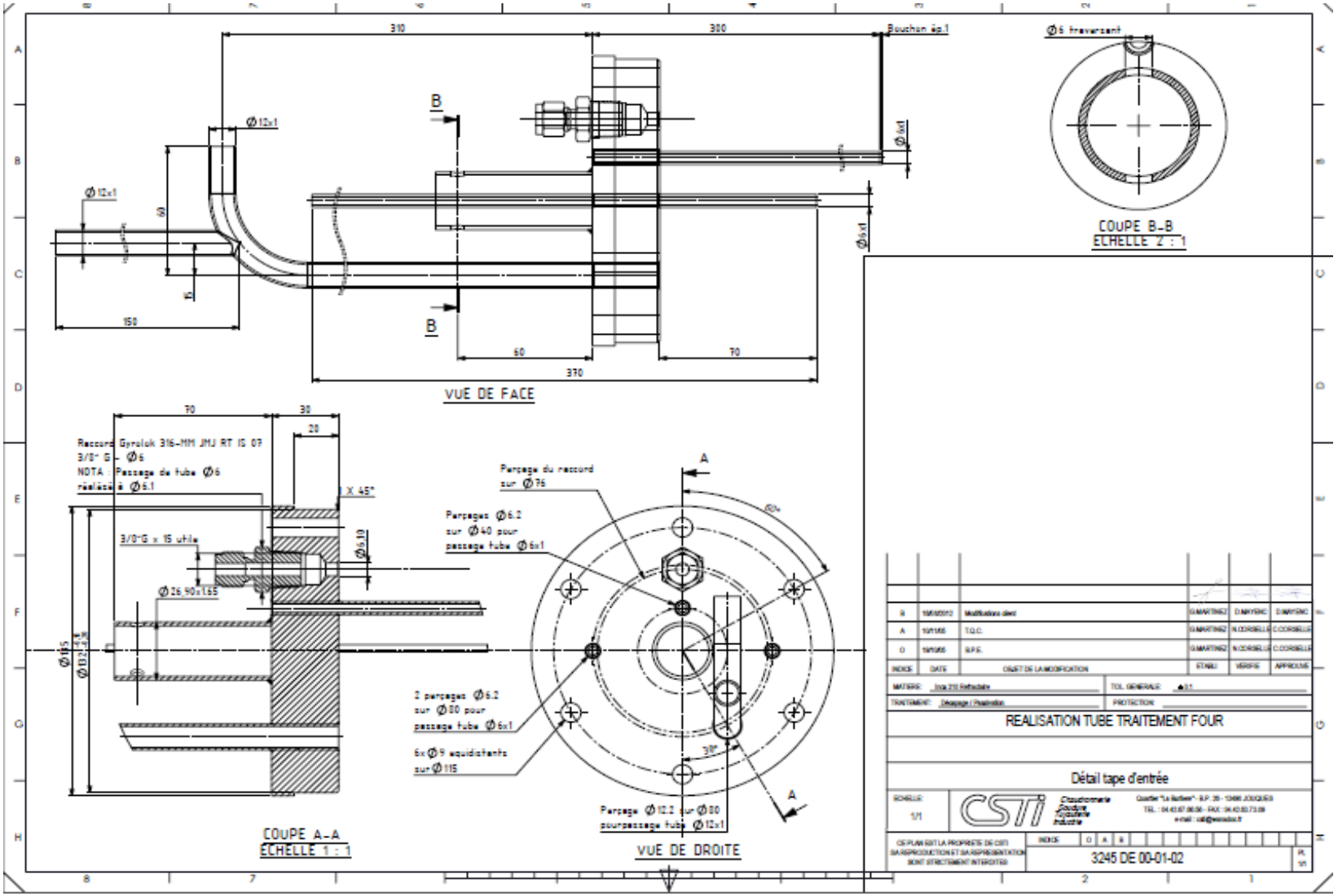


Figure A.6. Plan du couvercle d'entrée

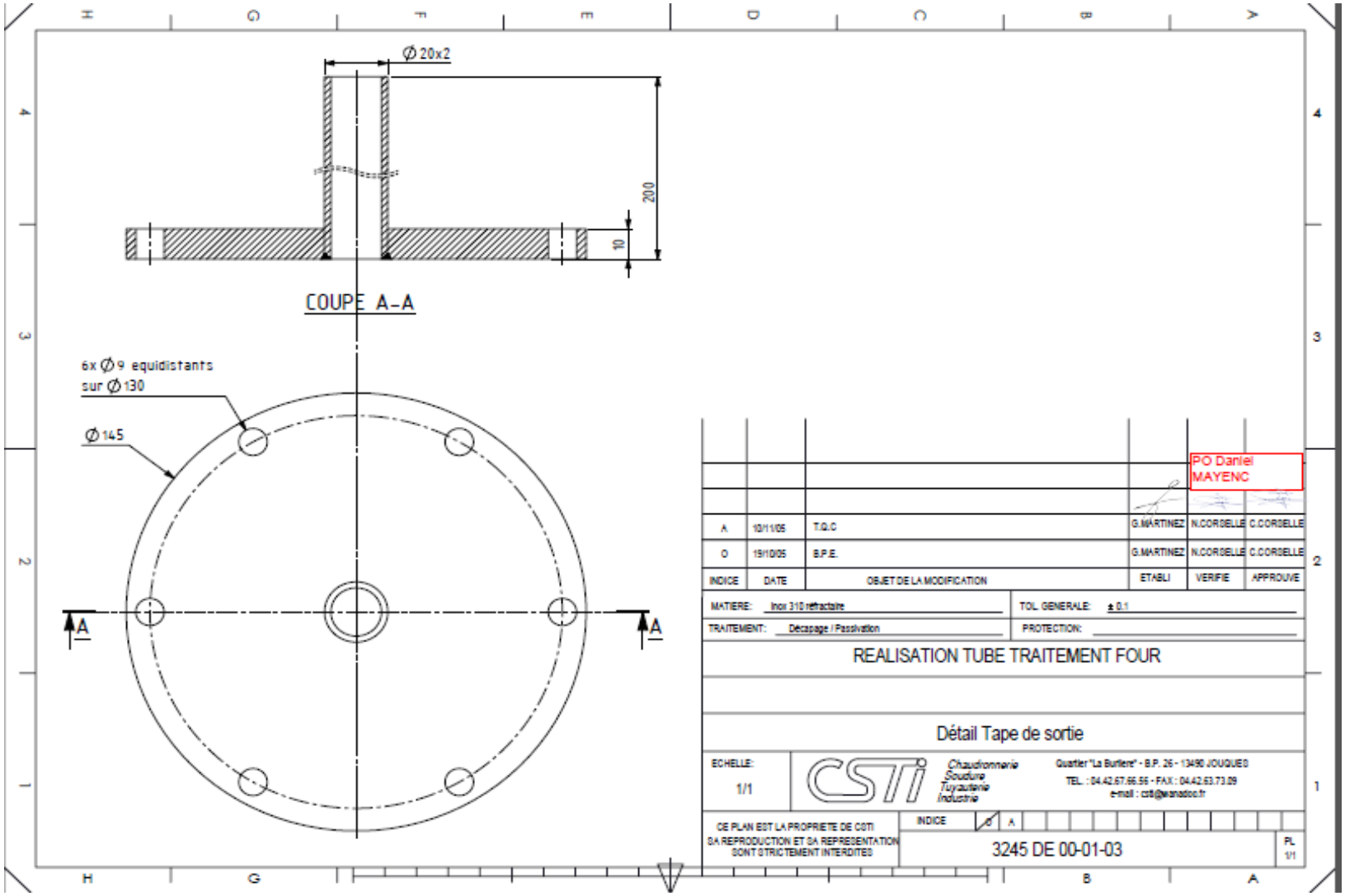


Figure A.7. Plan du couvercle de sortie

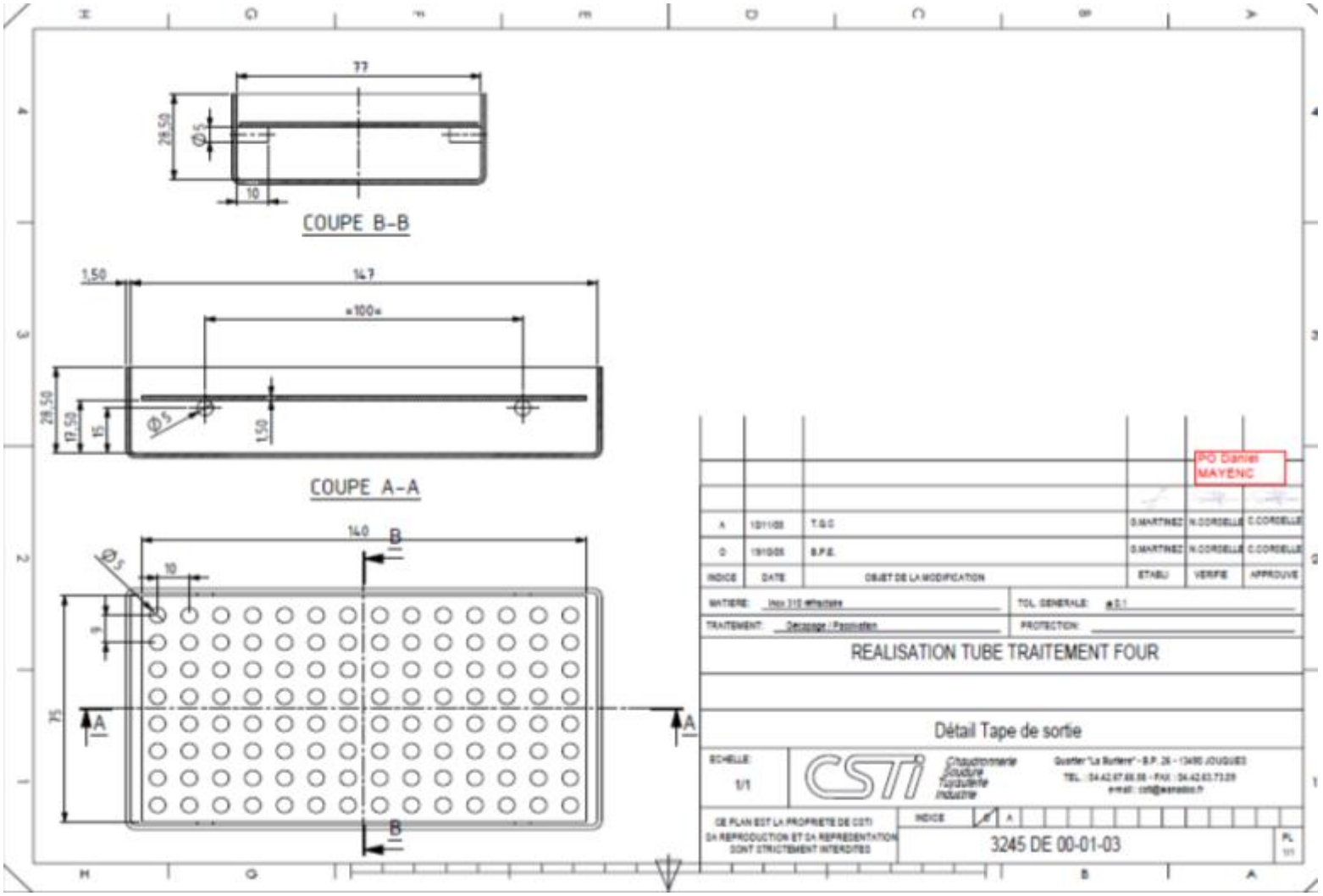


Figure A.8. Plan de la nacelle de traitement

ANNEXE II.7 : Détermination de la position de prélèvement

DESCRIPTION DE L'ESSAI

Afin de vérifier la bonne cohérence des analyses par rapport aux phénomènes à suivre, nous procédons par un essai d'oxydation du graphite.
Le principe est de réaliser un bilan entre les quantités de CO, CO_2 dégagées et la perte de masse de l'échantillon de carbone. La réaction à suivre est donc la suivante :

$$C + \frac{1+A}{2} O_2 \rightarrow aCO_2 + (1-a)CO$$

L'échantillon de carbone est placé dans la nacelle à l'aplomb d'un doigt de gant où la température est relevée via un thermocouple de type K. Le four est balayé en argon durant sa montée en température, puis lorsque l'échantillon atteint son palier en température (750 °C), l'air est envoyé dans la chambre de pyrolyse avec un débit de 3 L/min. L'analyse des gaz s'effectue avec les deux chromatographes : A-3000 et CP4900 branchés respectivement à la chambre de pyrolyse et à la sortie de la post-combustion.
A l'aide des enregistrements des analyses de gaz, le volume total de CO et CO_2 produit est calculé par l'intégrale de la courbe tracée.
La programmation du four est la suivante :
Tableau 1: Programme thermique

	Chambre	PC
Temps (minute)	180	70
Température (°C)	750	800

PREMIER ESSAI :
La chauffe du four est lancée puis les deux analyseurs (côté four et PC). L'enregistreur permet la sauvegarde des débits et des températures et les µ-GC permettent la détection des gaz issus du traitement thermique. La position de prélèvement est juste au-dessus de l'échantillon comme représenté dans la figure suivante :
La position de prélèvement a été changée selon le schéma représenté dans la figure suivante

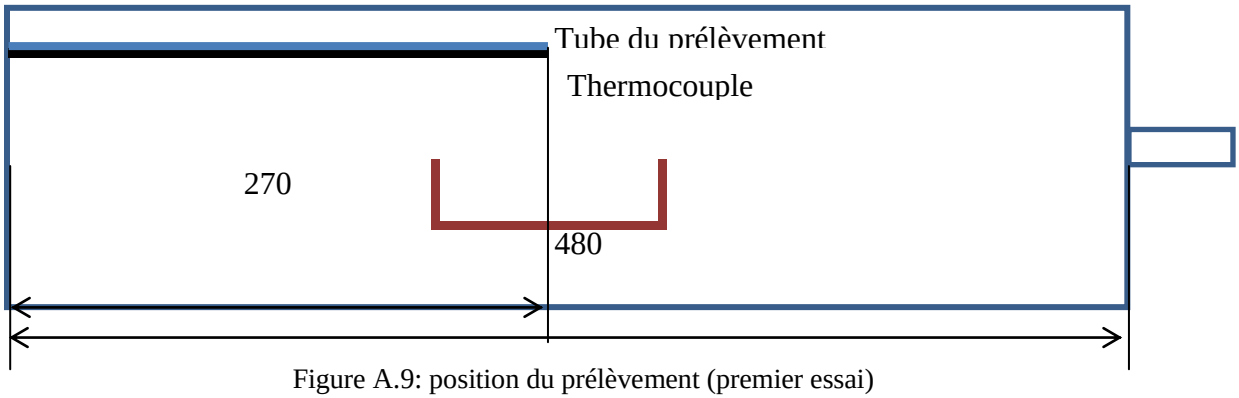


Figure A.9: position du prélèvement (premier essai)

- **Analyse des gaz de combustion**

Les analyseurs SRA et VARIAN permettent respectivement de suivre l'évolution des gaz issus de la pyrolyse (figure 2) et de la post-combustion (figure 3).

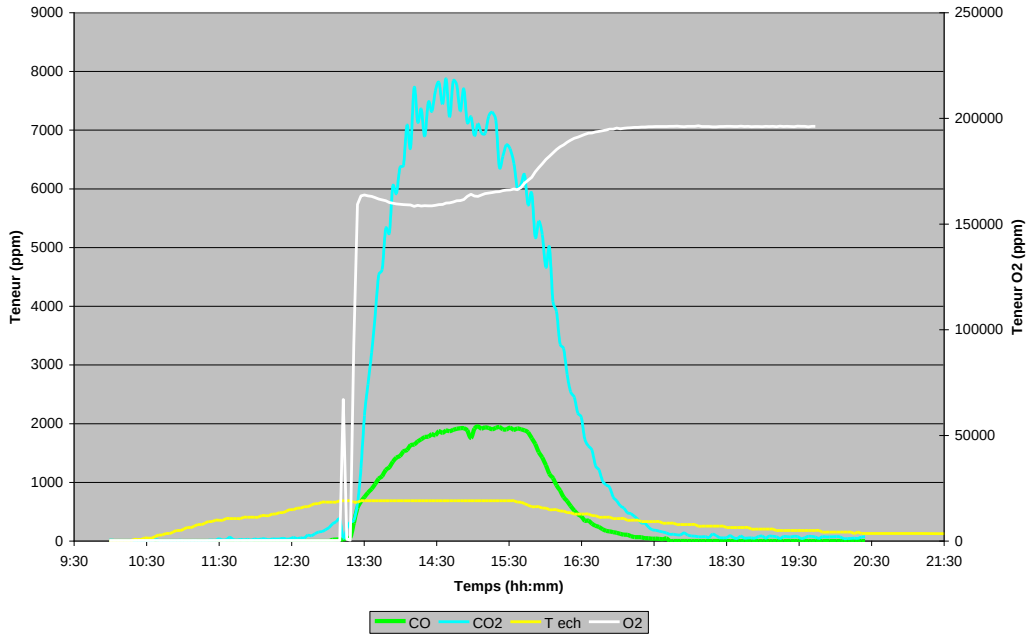


Figure A.10: analyse des gaz issus de la chambre de pyrolyse (Essai graphite 1)

Le four est balayé en argon durant sa montée en température. Lorsque l'échantillon atteint son palier en température (687°C), l'air est envoyé dans la chambre de pyrolyse avec un débit de 3 L/min. Sur le graphique en figure 2, on peut remarquer que l'oxygène de l'air est consommé par le carbone pour produire du CO et du CO_2. Lors de l'arrêt de la chauffe (15h35), la réaction tend à diminuer : la production de CO et CO_2 diminue et la teneur en oxygène atteint progressivement 20%. L'analyse des gaz issus de la pyrolyse nous permet de vérifier que la réaction se passe comme prévue.

Le graphique en figure 3 représente l'analyse des gaz issus de la post-combustion. Les seuls gaz détectés en sortie de PC sont l'oxygène et le CO_2, ce qui nous permet de conclure que la post-combustion fonctionne correctement : le CO issu de la pyrolyse est oxydé dans la partie post-combustion du four et engendre la production de CO_2. Lorsque la totalité du CO a été oxydée, la teneur en oxygène atteint à nouveau 20%.

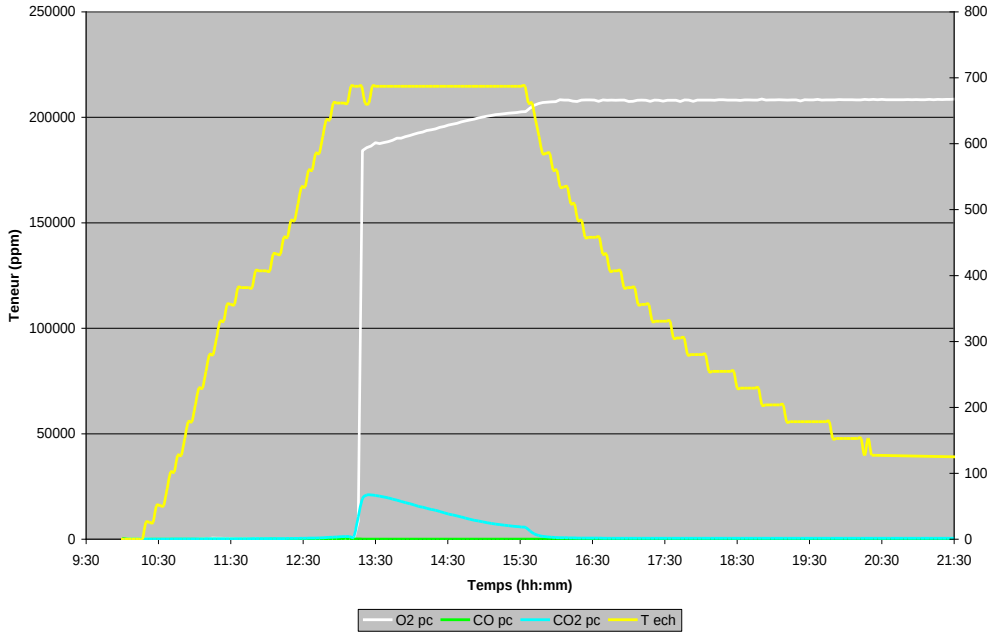


Figure A.11: Analyse des gaz issus de la post-combustion

Le but de cette partie est de vérifier la cohérence entre la masse de carbone perdue par l'échantillon et la quantité de carbone produite sous forme de CO et CO_2.

La masse de carbone perdue durant l'essai est obtenue en pesant l'échantillon avant et après le traitement thermique.
A l'aide des enregistrements des analyses de gaz, le volume total de CO et CO_2 produit est calculé par intégration.
Les résultats (regroupés dans le tableau 2) sont globalement satisfaisants car on parvient à cerner l'ordre de grandeur de la perte de masse de l'échantillon. Il faut rappeler que le calcul fait intervenir plus d'une centaine d'analyses. L'analyse en post-combustion est plus exploitable que celle de la chambre. On attribue cet écart à un prélèvement de gaz moins représentatif car trop proche de l'échantillon et moins homogène que celui prélevé en sortie four.

Tableau 2: Bilan massique de l'essai réalisé sur le graphite

Masse échantillon avant traitement thermique (g)	3,2	
Masse échantillon après traitement thermique (g)	0,42	
Masse totale de carbone perdue (g)	**2,8**	
	Pyrolyse	Post-combustion
Masse CO_2 produite (g)	5,7	10,83
Masse C provenant de CO_2 (g)	1,56	2,95
Masse CO produite (g)	0,82	0
Masse C provenant de CO (g)	0,35	0
Masse totale de C produite (g)	**1,91**	**2,95**
Erreur par rapport à la masse de carbone perdue (%)	**31,7**	**5,36**

Ce premier essai est plutôt concluant puisqu'il nous permet de vérifier le bon fonctionnement de la post-combustion et des équipements annexes au four. Pour aller plus loin dans la qualification du four, il est nécessaire de réaliser un essai sur du graphite identique à celui-ci en ayant modifié l'emplacement de prélèvement des gaz de pyrolyse. Afin que le prélèvement des gaz de la chambre de pyrolyse soit plus représentatif, il est nécessaire d'avoir un mélange homogène des gaz produits par conséquent, il faut prélever les gaz plus loin dans la chambre comme présenté sur le schéma en figure suivante.

DEUXIEME ESSAI

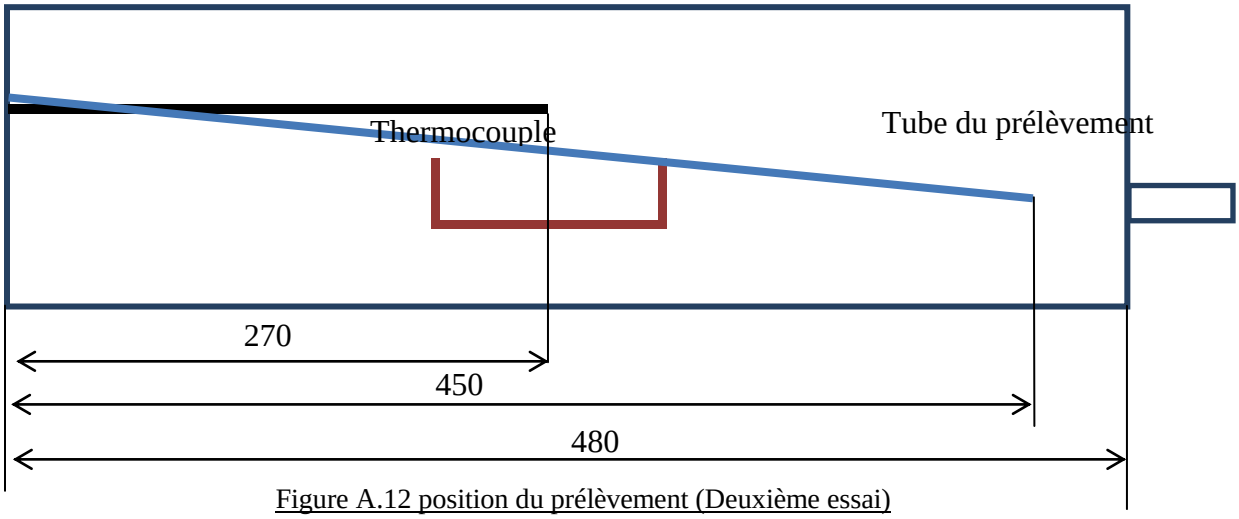


Figure A.12 position du prélèvement (Deuxième essai)

Le programme thermique du premier tableau a été utilisé. L'air a été envoyé dans le four durant le palier de 10h ($T_{échantillon}$ = 692.35°C).
Les analyses ont été effectuées seulement côté pyrolyse pour ce deuxième essai.
La masse de carbone restante est quasiment nulle.
La comparaison des gaz issus de la chambre de pyrolyse de l'essai 1 et l'essai 2 montre une grande différence entre les quantités des gaz CO et CO_2 libérées. Une grande différence est remarquée dans la quantité maximale de CO_2 qui est de 3500 ppm dans le cas de l'essai 2 contre 8000 ppm dans le cas de l'essai 1.). Cela peut être expliqué par l'existence d'une partie de volume mort juste à la sortie de la zone pyrolyse. La quantité de CO libérée est pratiquement nulle (essai 2) ce qui nous laisse penser que la quantité de CO libérée a réagi avec l'oxygène de l'air pour donner le CO_2. Donc, la nouvelle position

de prélèvement ne donne pas une idée plus représentative des gaz générés. Cette hypothèse a été démontrée par le bilan de masse effectué, les résultats trouvés sont regroupés dans le tableau suivant.

Masse échantillon avant traitement thermique (g)	3,19
Masse échantillon après traitement thermique (g)	0
Masse totale de carbone perdue (g)	**3.19**
	Pyrolyse
Masse CO_2 produite (g)	0.275
Masse C provenant de CO_2 (g)	0.075
Masse CO produite (g)	0.035
Masse C provenant de CO (g)	0.015
Masse totale de C produite (g)	**0.095**
Erreur par rapport à la masse de carbone perdue (%)	**97.02**

Cette position de prélèvement n'est pas représentative des gaz libérés au cours de la combustion. En fin de ce dernier essai où le tube de prélèvement est plus long que celui du premier essai et qui passe au-dessus de l'échantillon, on a remarqué l'existence d'un dépôt sur la paroi du tube (Longueur de tube = 300mm) qui peut être la trace des gaz générés au cours de la combustion du graphite. Cette position peut être la plus représentative des gaz libérés. Un essai sera fait en changeant la position du prélèvement et en utilisant un autre µ-GC à la sortie de la chambre de post combustion pour pouvoir faire une comparaison entre les gaz sortant et ceux générés au cours de la combustion dans la chambre de pyrolyse.

TROISIEME ESSAI

La position de prélèvement a été changée selon le schéma représenté dans la figure suivante :

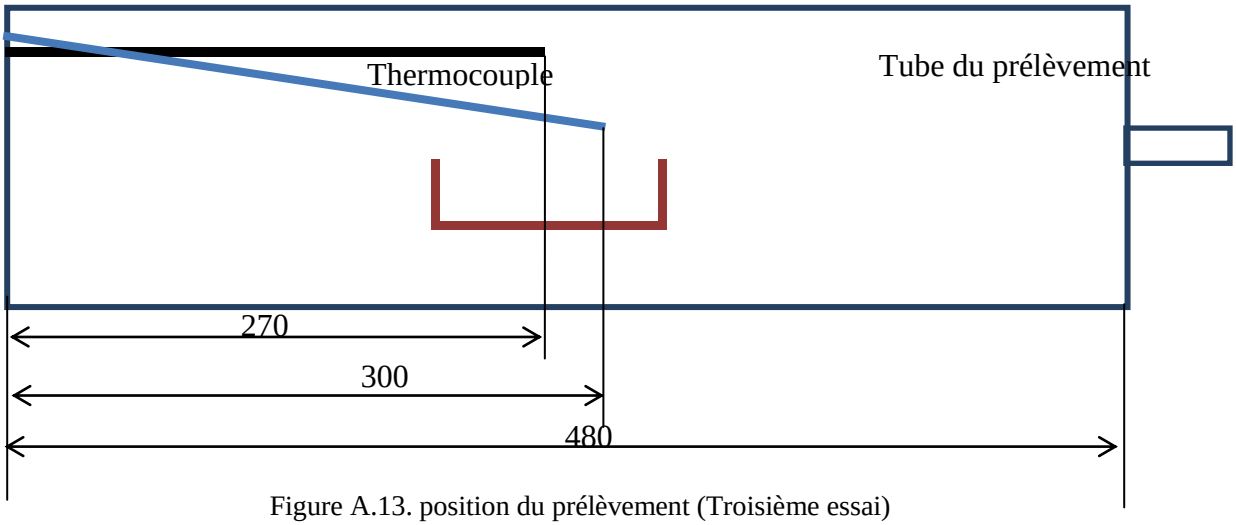


Figure A.13. position du prélèvement (Troisième essai)

Le même programme thermique que dans le premier tableau a été utilisé. L'air a été envoyé dans le four durant le palier de 10h ($T_{échantillon}$ = 692.35°C).

Masse échantillon avant traitement thermique (g)	3,239
Masse échantillon après traitement thermique (g)	0.13
Masse totale de carbone perdue (g)	**3.19**
	Pyrolyse
Masse CO_2 produite (g)	22.414
Masse C provenant de CO_2 (g)	6.113
Masse CO produite (g)	0
Masse C provenant de CO (g)	0
Masse totale de C produite (g)	**6.113**
Erreur par rapport à la masse de carbone perdue (%)	**91.63**

Ce grand écart entre la masse de carbone produite (calculée) et celle réellement perdue est dû peut être à la concentration élevée des gaz au-dessus de l'échantillon et à un débit inférieur à 3 L/min (débit utilisé pour le calcul). L'erreur sur la valeur de débit d'air est due peut être à l'existence d'une zone de turbulence des

gaz à ce niveau-là à cause de de la position de la nacelle. Cette hypothèse a été montrée par le modèle d'écoulement dans le four sur COMSOL Multiphysics®.
Dans le dernier essai, le tube a été tourné pour avoir une position plus proche de l'échantillon, mais cette position de prélèvement ne parait pas être représentative des quantités de gaz générées. Pour cela, on a prévu de faire deux essais : un en laissant la même longueur de tube (300mm) mais en le gardant tout droit, le deuxième avec une longueur de tube de 400 mm.

QUATRIEME ESSAI

Le programme thermique du premier tableau a été utilisé. L'air a été envoyé dans le four durant le palier de 10h ($T_{échantillon}$ = 692.75°C).

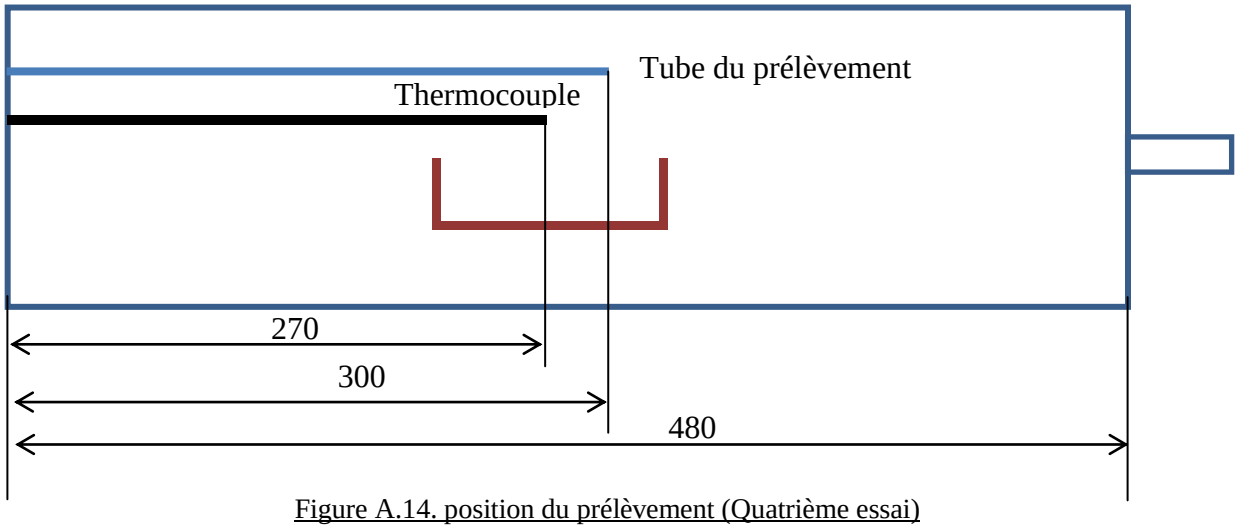


Figure A.14. position du prélèvement (Quatrième essai)

Masse échantillon avant traitement thermique (g)	3,296
Masse échantillon après traitement thermique (g)	0.08
Masse totale de carbone perdue (g)	**3.216**
	Pyrolyse
Masse CO_2 produite (g)	0.136
Masse C provenant de CO_2 (g)	0.037
Masse CO produite (g)	0.051
Masse C provenant de CO (g)	0.022
Masse totale de C produite (g)	**0.059**
Erreur par rapport à la masse de carbone perdue (%)	**98.17**

CINQUIEME ESSAI

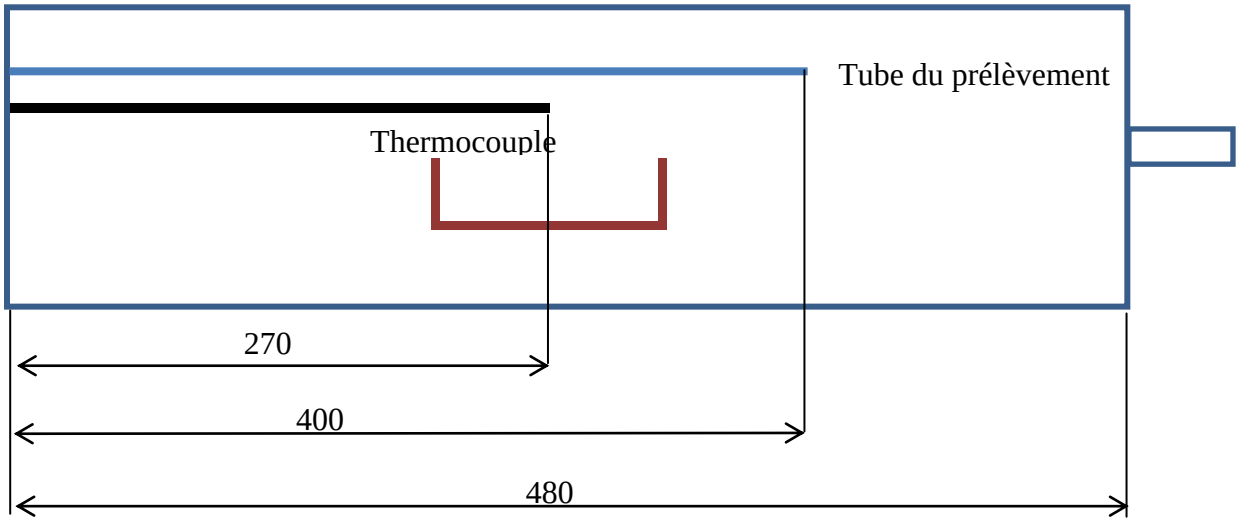


Figure A.15 position du prélèvement (Quatrième essai)

Deux essais ont été effectués. L'analyseur a été couplé à la chambre de pyrolyse (essai 1) et à la chambre postcombustion (essai 2). Des erreurs de 6,4 et 6,9 % ont été calculées respectivement.

*** Pyrolyse (analyseur A-3000)**

Masse échantillon avant traitement thermique (g)	6.0730
Masse échantillon après traitement thermique (g)	1.39
Masse totale de carbone perdue (g)	4.683
Masse CO_2 produite (g)	16.056
Masse C provenant de CO_2 (g)	4.3789
Masse CO produite (g)	1,69E-03
Masse C provenant de CO (g)	6,15E-05
Masse totale de C produite (g)	**4.3851**
Erreur par rapport à la masse de carbone perdue (%)	**6.4 %**

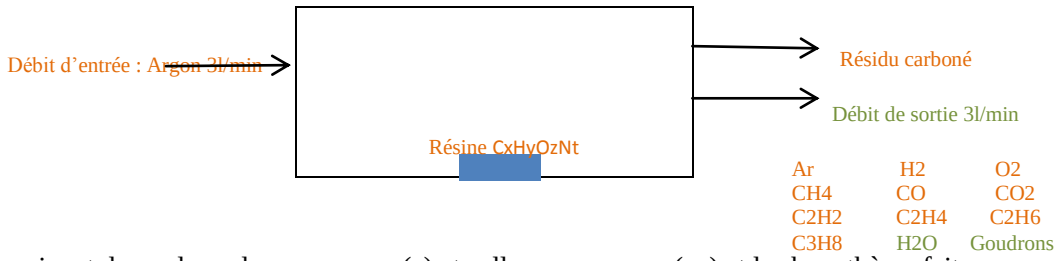
***PC (analyseur A-3000)**

Masse échantillon avant traitement thermique (g)	5.40
Masse échantillon après traitement thermique (g)	0.76
Masse totale de carbone perdue (g)	4.64
Masse CO_2 produite (g)	15.8116
Masse C provenant de CO_2 (g)	4.3123
Masse CO produite (g)	$1.54*10^{-2}$
Masse C provenant de CO (g)	$6.58*10^{-3}$
Masse totale de C produite (g)	**4.3189**
Erreur par rapport à la masse de carbone perdue (%)	**6.9 %**

Récapitulatif : Positions de prélèvement et écart sur la masse en utilisant l'analyseur A-3000

	270 droit	450 incliné	270inc	300 d	400d
Pyrolyse	31,7	97,02	+91,63	-98,17	6,4

ANNEXE III.1. Calcul des quantités des gaz permanents



Le tableau suivant donne les valeurs connues (c) et celles non connus (nc) et les hypothèses faites

	Température (°C)	Pression (Pa)	Débit (l/min)
Entrée gaz	c	c	c
Sortie gaz	nc	nc	nc
	Température prise égale à la Température d'entrée de 25°C	Pression prise égale à la pression d'entrée = 0.99*10^5 Pa	Débit pris égale au débit d'entrée On néglige le débit des gaz permanents

Le tableau suivant donne les valeurs mesurées (M) ou calculées (C) après un essai.

	M	C
Résine CxHyOzNt	Analyses élémentaires	
Résidu carboné	Analyses élémentaires	
H2	µ-GC	
O2	µ-GC	
CH4	µ-GC	
CO	µ-GC	
CH4	µ-GC	
CO2	µ-GC	
C2H2	µ-GC	
C2H4	µ-GC	
H2O		Détection semi-quantitative par µ-GC
Goudrons		Tar-protocol, SPA, SPME, PID

Pour le calcul, les gaz sont considérés comme des gaz parfaits.

Programme 3 utilisé

	Chambre pyrolyse	PC
Temps montée (minute)	4h03	133
Température (°C)	725	800
Palier	2h et 2h de descente	

Masse résine avant traitement thermique (g)	8.032
Masse échantillon après traitement thermique (g)	0.894
Masse totale perdue (g)	7.138

Nature gaz	Concentration max (ppm)	Température échantillon approximative
H2	764.9	606
CH4	690.3	589
CO	280.6	361
CO2	360.8	361
C2H2	110.4	372
C2H4	103.6	523.9

Colonne A
Colonne B

Gaz permanents								
	Aire	Fraction	Volume de gaz (l)	Masse (g)	Masse molaire	ni	Durée de prélèvement (min)	Débit d'Ar (l/min)
H2 (ppm)	1511 0,88	0,01511 088	0,123304 781	0,01107 2871	2	0,005536 436	3	2,72
O2 (%)		0	0	0	32	0	3	2,72
CH4 (ppm)	1136 1,025	0,01136 1025	0,092705 964	0,06660 0576	16	0,004162 536	3	2,72
CO (ppm)	8569, 57	0,00856 957	0,069927 691	0,08791 3901	28	0,003139 782	3	2,72
CH4 (ppm)	1673 8,615	0,01673 8615	0,136587 098	0,09812 5073	16	0,006132 817	3	2,72
CO2 (ppm)	4071, 695	0,00407 1695	0,033225 031	0,06563 9975	44	0,001491 818	3	2,72
C2H2 (ppm)	5374, 06	0,00537 406	0,043852 33	0,05119 368	26	0,001968 988	3	2,72
C2H4 (ppm)	1873, 53	0,00187 353	0,015288 005	0,01922 0256	28	0,000686 438	3	2,72
C2H6 (ppm)		0	0	0	30	0	3	2,72
C3H8 (ppm)		0	0	0	44	0	3	2,72
N2 (ppm)		0	0	0	14	0	3	2,72
H2O (ppm)		0	0	0	18	0	3	2,72

Au cours de cette étude, les données mesurées et calculées et leurs incertitudes sont données dans le tableau suivant

Tableau : Données mesurées et calculés et incertitudes

	Paramètres	Mesurée (M) ou calculée (C)	Observations	Incertitudes relatives
Entrée	Débits des gaz de pyrolyse en entrée du four	M	Débitmètre en entrée	Marque Bronkhorst MV-104 Débit metre massique. Précision +/- 2% valeur lue
	Pression	M	Débitmètre en entrée	Pris en compte
	Température	M	Thermocouple	Pris en compte
Sortie	Débits des gaz de pyrolyse en sortie du four	C	Supposé égal à celui d'entrée à cause de la faible masse de la résine par rapport au débit d'argon	+/- 2%
	Pression	C	La pression de sortie supposée égale à la pression atmosphérique	Pris en compte
	Température	C	Egale à celle d'entrée : conditions d'analyse des gaz par µ-GC	Pris en compte
	Concentrations en gaz permanents	M	Concentrations mesurées par µ-GC	+/- 1%
			H_2	0,15
			CH_4	1,1
			CO	0,3
			CO_2	1,68
			C_2H_2	0,1
			C_2H_4	0,26
	Concentration en goudrons	M	Masses mesurés par SPA Détermination des composés traceurs	
	Masse résiduelle	M	Par pesée	+/-0,01 g
	Concentration en H2O	C	Par différence Entrée/Sortie de nombre d'hydrogène	
	Concentration en NO	C	Par différence Entrée/Sortie de nombre d'azote	

ANNEXE III.2 : Essais Tar Protocol

Pour toutes les expériences :

- Les températures de régulation du four sont lues directement sur la baie d'alimentation du four (thermocouples de régulation) et sont relevées manuellement.
- Les thermocouples $T_{échantillon}$, $T_{post\ combustion}$ et le débit en air sont dirigés vers un enregistreur multi-voies (de marque HIOKI, type 8430-20)
- Le débit volumique (de marque Mc Millan type S1004) en sortie du Tar protocol sera maintenu à des valeurs comprises entre 0,4 et 0,6 L/min.

Pour tous les essais réalisés, un balayage en gaz inerte (argon) dans la chambre de pyrolyse est maintenu constant (3 Nl/min) et l'étanchéité du four est vérifiée avant chaque expérience. En effet, après la mise en place du TAR protocol, des tests à froids (sans résine) et en utilisant de l'eau comme solvant dans les flacons laveurs ont été réalisés. Ces derniers ont permis l'optimisation et la vérification du dispositif, en particulier sur l'étanchéité du montage.

Il faut noter que lors des premiers essais, une ligne de retour avait été mise en place (cf annexe III.3). Elle permettait le retour des gaz incondensables (après passage dans les flacons laveurs) dans le four, afin d'effectuer un bilan de matière complet. Cependant la différence de pression entre le four (en surpression) et la sortie du Tar protocol (en dépression à cause de la pompe à vide) a rendu l'expérience plus complexe, notamment en ce qui concerne le suivi des gaz via les chromatographes. De ce fait, la ligne de retour a été supprimée, et l'ensemble des essais a été effectué avec la configuration représentée dans le chapitre 2.

Pour chaque essai, les différents flacons laveurs (FL) de FL1 à FL5 ont été remplis avec de l'isopropanol (le volume d'isopropanol dépend de la masse de résiné traitée). Le FL6 a été laissé vide.
Au cours de tous les essais, plusieurs phénomènes ont pu être observés. Aux alentours de 180°C (température de l'échantillon), un dégagement de fumées blanches est observé ; les fumées se retrouvent alors piégées dans les FL (visible sur la figure III.24 a). Le solvant contenu dans les flacons laveurs prend une teinte orangée pour les FL 1 et 2, cette coloration étant quasiment inexistante pour la suite des FL (figure III.24 b). Le FL 3 placé dans le bain froid permet de piéger les composés plus légers, grâce à l'absorption liquide-gaz. La figure suivante donne l'ensemble des flacons laveurs à la fin d'un essai (le flacon 6 est laissé vide).



Figure A.16. Dégagement de la fumée issue du four au sein des barboteurs. b. Ensemble des flacons laveurs à la fin d'un essai.

ANNEXE III.3. Spectres des prélèvements Tar Protocol

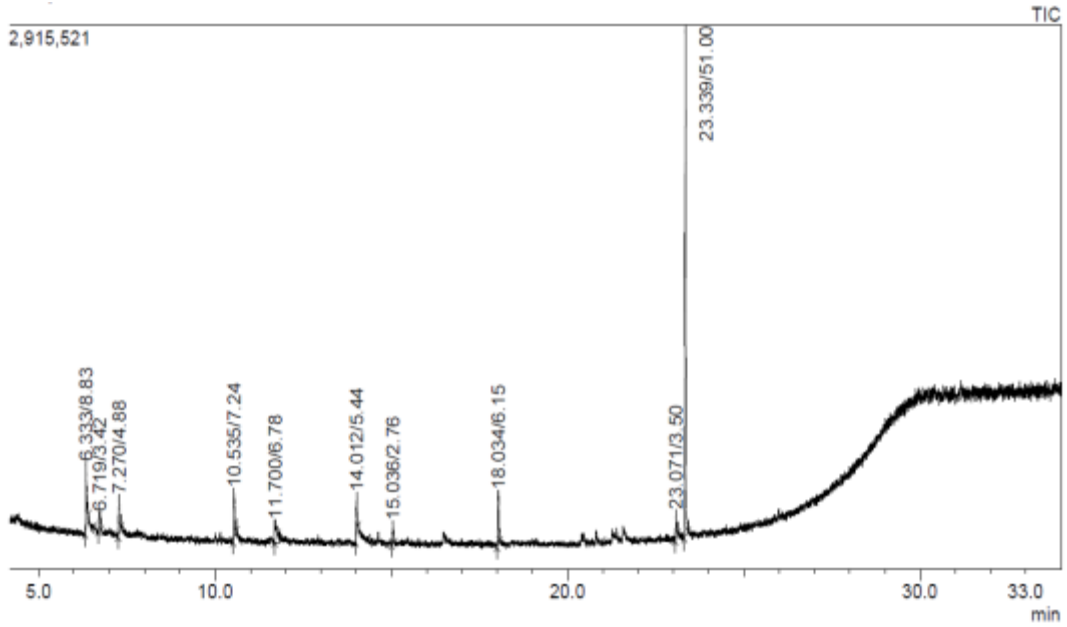


Figure A.17. Exemple d'un spectre des goudrons dégagés (TAR Protocol : flacons 1 à 6)

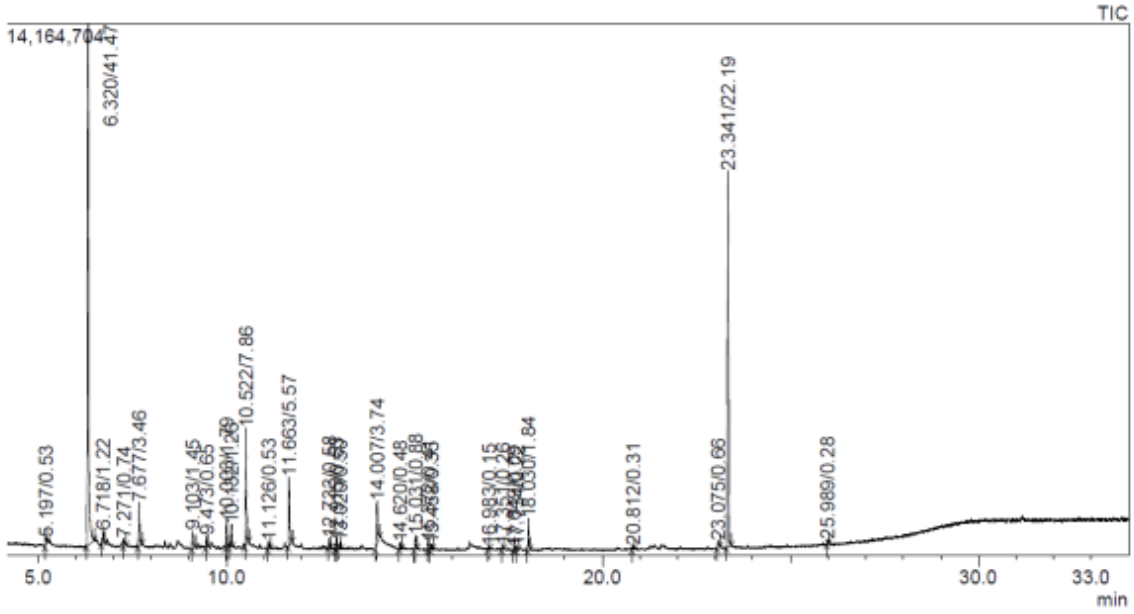


Figure A.18. Exemple d'un spectre des goudrons dégagés (TAR Protocol : FL1)

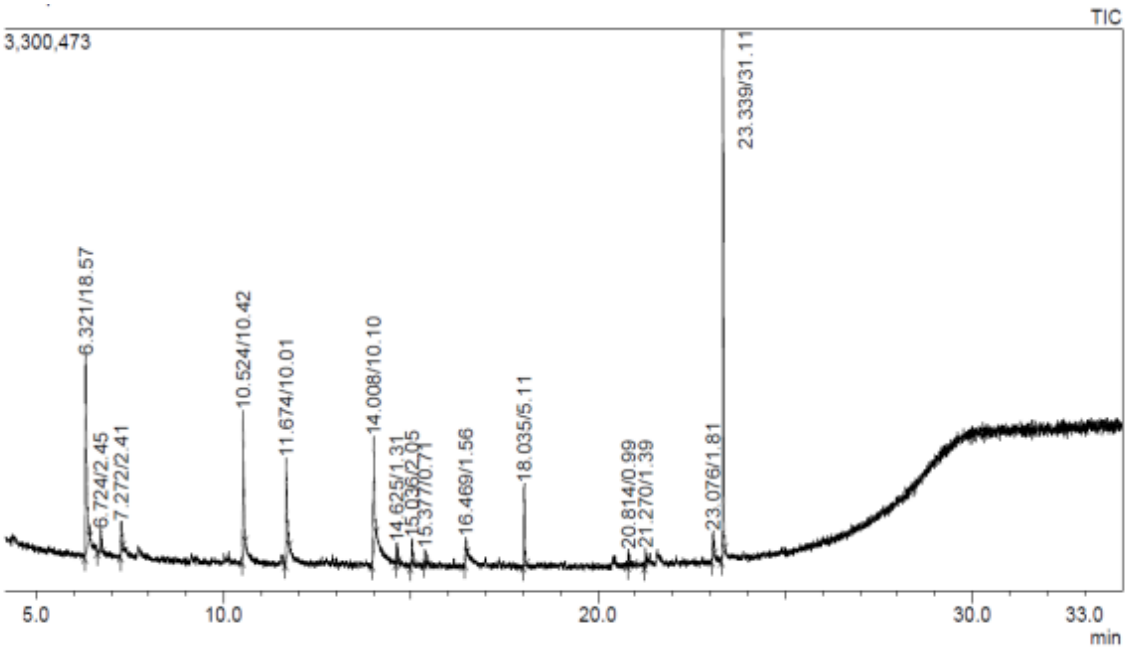


Figure A.19. Exemple d'un spectre des goudrons dégagés (TAR Protocol : FL2)

ANNEXE III.4. Premiers résultats SPA/SPME

Les blancs d'ambiance des deux expériences présentent des différences significatives en termes de COV présents

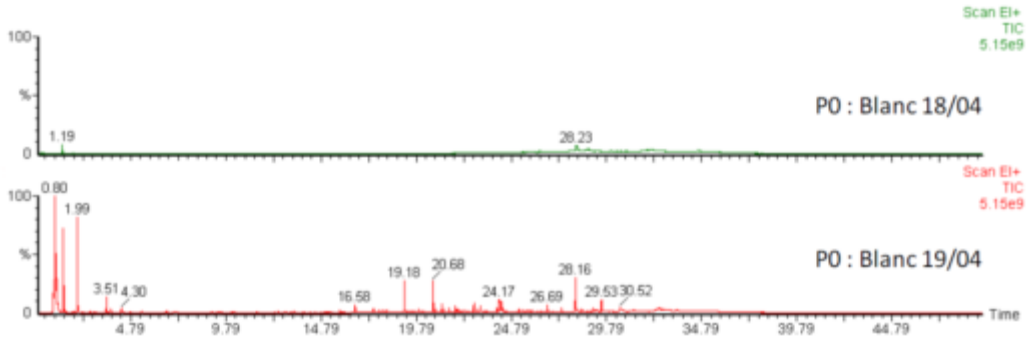


Figure A.20. Chromatogramme des blancs d'ambiance (P0) de deux expériences.

Le tableau suivant présente un récapitulatif des conditions expérimentales lors d'une expérience réalisée. Un blanc P0 a été effectué suivi de quatre prélèvements P1, P2, P3 et P4.

Tableau. Conditions d'échantillonnage des prélèvements

Type de prélèvement	Température d'échantillon (°C)	
	Début	Fin
P0	163	153
P1	197	297
P2	333	405
P3	426	497
P4	527	575

- Résultats de l'échantillonnage sur cartouches SPA

Suite à ces tests, nous avons remarqué la présence de COV de type benzène, toluène et éthylbenzène. Ces composés n'ont pas été détectés au cours des analyses en utilisant le Tar Protocol. La majorité des COV est échantillonnée sur les premières cartouches de prélèvement (en bleu, figure suivante). Nous constatons la présence de composés sur les deuxièmes cartouches, indiquant que les premières cartouches ne suffisent pas pour piéger l'ensemble des composés (phénomène dit de « perçage » ou saturation des premières cartouches exposées). Ce constat n'a pas d'incidence en termes d'analyse qualitative mais d'un point de vue quantitatif, il a été nécessaire de modifier les conditions de prélèvement pour les expériences suivantes afin de ne pas saturer les phases adsorbantes et garantir les mesures des concentrations.

Les résultats présentés sur ces figures attestent bien de la présence de COV de type benzène, toluène et éthylbenzène dans les deux cartouches en série. Le profil présenté montre cependant qu'il ne s'agit pas d'un classique perçage avec saturation des sites d'adsorption de la première cartouche. Nous pouvons alors supposer que plusieurs phénomènes sont à l'origine de ces résultats :

- la température du gaz qui, trop élevée, pourrait réduire la capacité d'absorption des composés au niveau des supports alors que tous les sites d'adsorption ne sont pas saturés.
- la concentration des composés qui, trop élevée, pourrait induire un mauvais piégeage des composés sur le support eu égard à un temps de passage des gaz sur la cartouche trop faible face aux constantes d'équilibres thermodynamiques d'adsorption.

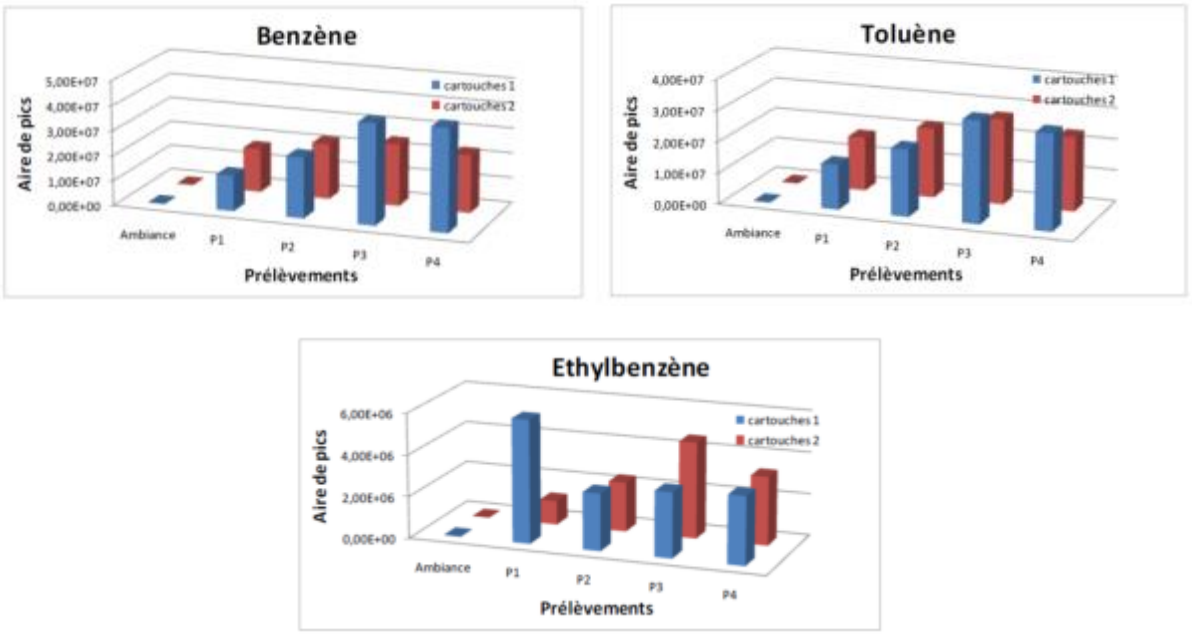


Figure A.21. Comparaison entre les cartouches de prélèvements disposées en série

Il est donc important d'adapter le système de prélèvements à cette problématique si nous devons obtenir des résultats quantitatifs fiables. Il faut aussi envisager des prélèvements sur de plus courtes durées pour éviter le perçage. La Figure suivante présente les chromatogrammes obtenus pour l'analyse de COV.

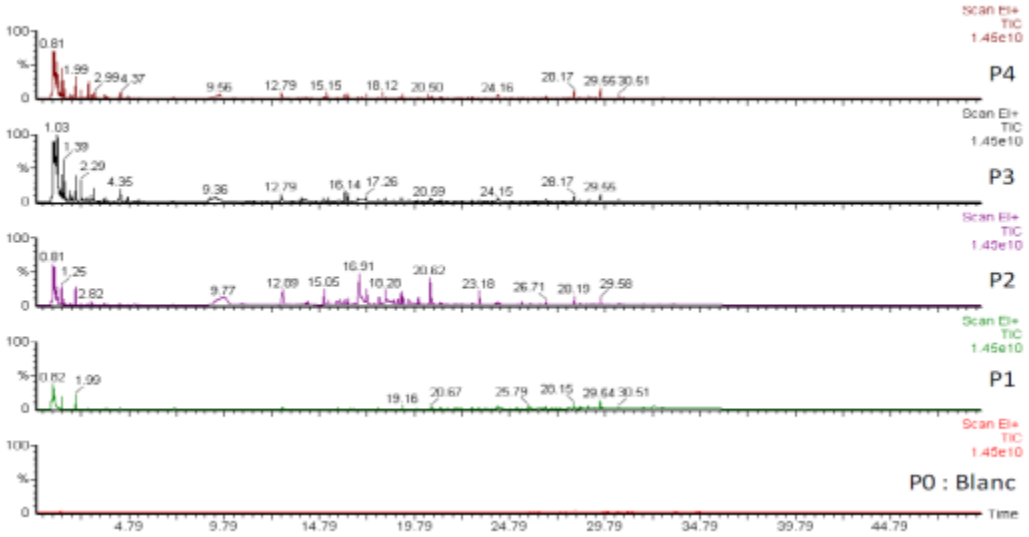


Figure A.22. Chromatogrammes issus des cartouches de prélèvements

Les composés émis évoluent différemment au cours du procédé de pyrolyse. Ainsi, le prélèvement d'ambiance (P0) est relativement « propre » en comparaison des prélèvements P1 à P4. Le prélèvement P2 (333<T<405°C) est celui qui contient le plus grand nombre de composés. La Figure suivante présente l'évolution de quelques COV émis lors de la pyrolyse de résine époxy.

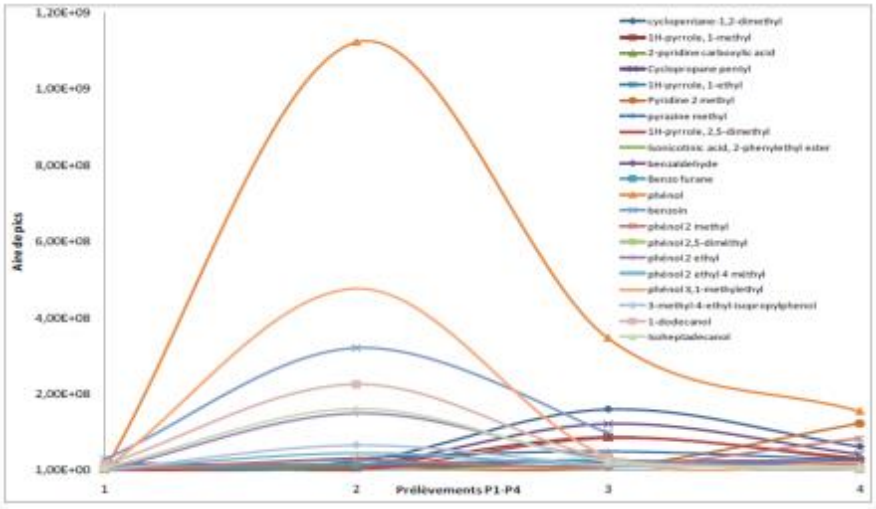


Figure A.23. Distribution des composés en fonction des prélèvements

De nombreux composés (un nombre plus important que ceux détectés par Tar Protocol) ont pu être retrouvés sur les cartouches de prélèvements SPA montrant une diversité importante de composés chimiques issus de la pyrolyse de la résine. Les composés émis évoluent différemment au cours du procédé de pyrolyse. Ce résultat est en cohérence avec celui retrouvé en analysant les gaz permanents. Le premier pic des gaz qui correspond à la dégradation de la majorité de la masse de résine est à une température d'environ 360°C. Cette figure montre la distribution des composés en fonction des prélèvements et donc de l'évolution de la température du procédé qui augmente de 160 à 550 °C en moyenne (Tableau précédent).

A partir de ces premiers résultats, nous pouvons voir trois groupes de composés distincts :

- des composés oxygénés qui augmentent en P1 et P2 puis diminuent avec l'augmentation de la température (phénol et phénols substitués),
- des composés qui apparaissent lors du prélèvement P3, puis diminuent en P4 (cyclopentane 1,2-diméthyl, cyclopropane pentyl, 1 H-pyrrole 2,5-diméthyl)
- des composés qui apparaissent au cours du procédé (pyridine 2-méthyl, phénol 2-méthyl).

D'autres composés organiques de type semi volatils tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) ont également été retrouvés lors de l'expérience et sont majoritairement émis en P2, à l'exception de l'acénaphtène (Figure suivante). On constate une diminution de leurs émissions en P3-P4 (toujours à l'exception de l'acénaphtène).

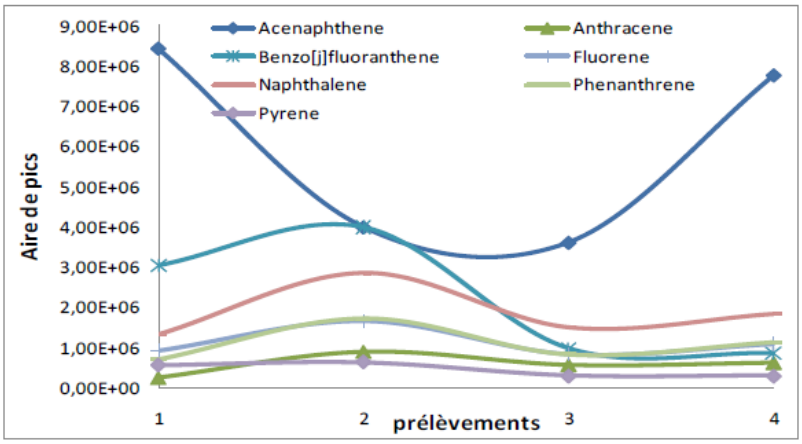


Figure A.24. Evolution des HAP en fonction des prélèvements

- Résultats de l'échantillonnage sur fibres SPME

Les fibres SPME ont ainsi permis d'identifier des composés phénolés, des alcanes, des alcènes et des HAP légers de type naphtalène, phénanthrène et anthracène. Cependant, les chromatogrammes issus des prélèvements sur seringues SPME sont très peu chargés en composés. Les prélèvements sur fibres n'ont pas permis de suivre les émissions de COV/COSV au même titre que les prélèvements sur cartouches SPA. Des

tests en laboratoire Ecométrix ont été réalisés et qui seront représentés dans les paragraphes suivants afin d'évaluer s'il s'agit d'un problème de sensibilité des fibres ou d'un biais analytique. Ainsi, seuls les chromatogrammes correspondant au prélèvement P4 présentent des résultats significatifs.

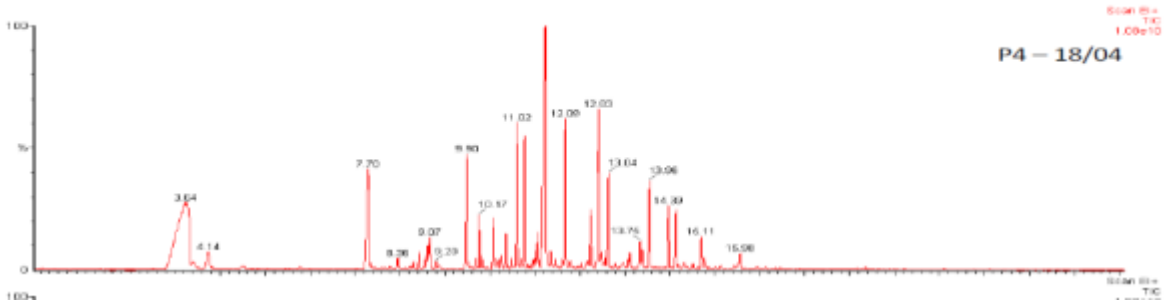


Figure A.25. Chromatogramme issu du prélèvement P4

ANNEXE III.5. Essais Four Ecometrix

Le montage mis en place pour ces tests comprend une bouteille d'azote, un four tubulaire, le système de prélèvement + cartouches et fibres SPME, une pompe, un débitmètre à bille et une vanne de régulation du débit. A la différence du système de prélèvement utilisé précédemment, 2 voies distinctes ont été montées en parallèle avec des vannes permettant la commutation d'une voie à l'autre du flux gazeux. Ceci permet le changement des cartouches sans risquer une entrée d'Air dans le système. Quatre tests ont été effectués sur la résine. Les masses de résines utilisées variaient de 50 à 500 mg.



Figure A.26. Schéma de principe du montage réalisé

Des prélèvements SPA et SPME ont été effectués pour différentes masse de résine et différentes températures de pyrolyse (450 ; 650 et 750°C). Les chromatogrammes obtenus lors de ces tests, à partir des prélèvement sur cartouches SPA, sont très chargés en composés en comparaison avec ceux obtenus lors des premiers tests sur le four du CEA. La figure donne une comparaison entre les composés détectés en utilisant le four de CEA et celui d'Ecometrix

Deux méthodes de prélévement sont ainsi utilisées :

- Une méthode de prélèvement « actifs » cartouches SPA (cartouches Tenax TA ou Tenax TA Carbosieve) par prélèvements sous pompage en débit constant.
- Une méthode passive par SPME, sur ampoules verres avec des fibres de type 100 PDMS classique.

- Résultats de l'échantillonnage sur cartouches SPA

Les profils chromatographiques obtenus pour les 4 tests sont similaires : les pics correspondant aux composés ou aux fragments de composés majoritaires sont retrouvés dans l'ensemble des 4 tests. De plus, l'intensité des pics est directement corrélée à la masse brûlée. La figure suivante représente les différentes aires de pics en fonction de la masse brulée. De ce fait, les composés émis en quantités suffisantes sont retrouvés dans l'ensemble des expériences alors que d'autres ne le sont que dans les expériences où la masse brûlée est la plus conséquente (500mg). Dans ce dernier cas en revanche, l'identification des composés se révèle délicate dans la mesure où les chromatogrammes sont très chargés en composés. Des prélèvements SPA et SPME ont été effectués pour différentes masses de résine et différentes températures de pyrolyse (450, 650 et 750°C).
Ces expériences ont pu démontrer une très bonne linéarité des concentrations des produits émis en fonction des masses introduites dans le four. Ce résultat indique que:

- la réaction de pyrolyse dans les conditions testées est reproductible en fonction des différentes masses de résine traitées,
- les méthodes utilisées pour l'échantillonnage et l'analyse restent pertinentes également,

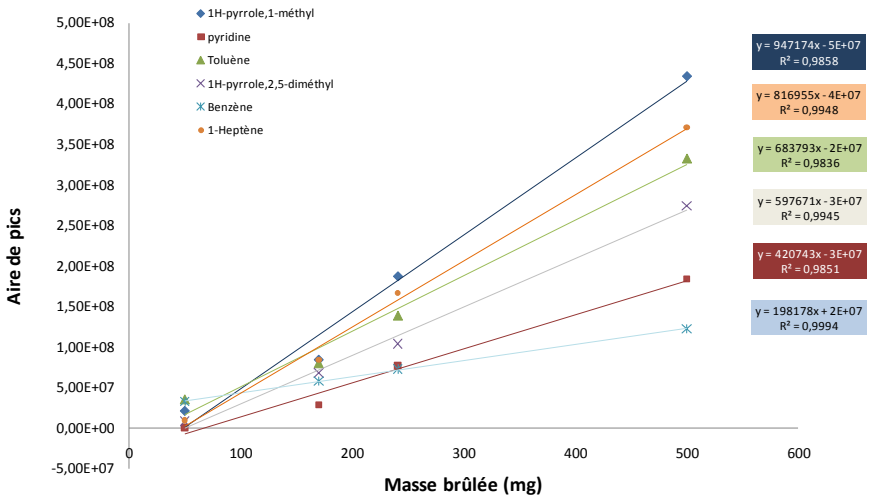


Figure A.27. Aire des pics en fonction de la masse brûlée

De plus, il est à noter que les chromatogrammes obtenus lors de ces tests sont très chargés en composés en comparaison avec ceux obtenus lors des premiers tests sur le four du CEA (Figure suivante). Les composés évoluent différemment avec la montée en température du four (phénomènes observés sur d'autres composés lors des tests CEA).

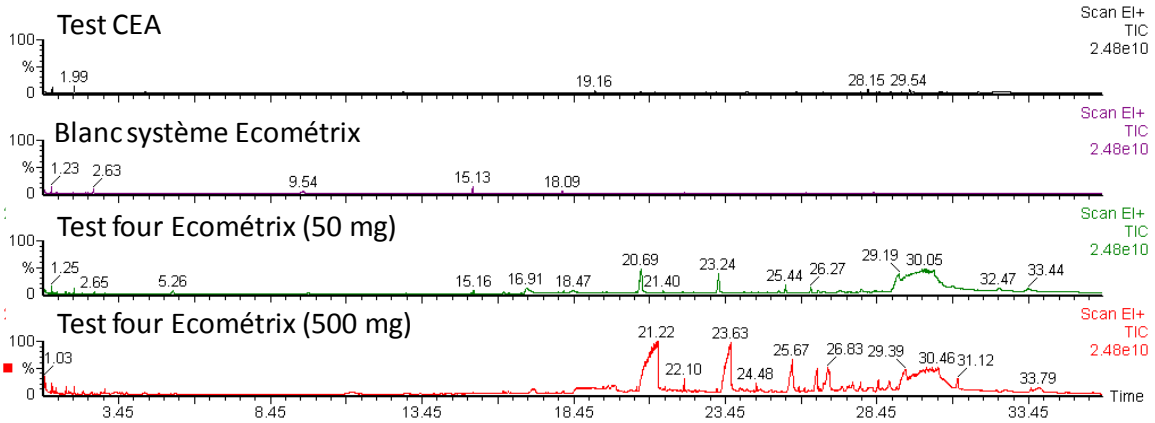


Figure A.28. Comparaison chromatogrammes test CEA et Ecométrix (cartouches SPA)

Il faut noter que les cartouches de garde utilisées lors des 4 premiers prélèvements sur le four d'Ecométrix n'ont pas révélé de phénomène de perçage pour les Benzène, Toluène, Ethylbenzène, et Xylènes (BTEX), alors que ces composés sont plus concentrés que lors des essais sur le four du CEA et que la température est similaire.

- Résultats de l'échantillonnage sur fibres SPME

Les résultats des fibres SPME pour le four CEA et le four Ecometrix ont montré des profils chromatographiques similaires. Les dérivés phénolés sont majoritaires. On retrouve également des alcanes, alcools et alcènes. Concernant ces analyses SPME, l'intensité des pics chromatographiques est du même ordre de grandeur que lors des tests sur le four du CEA ce qui n'est pas cohérent avec les résultats des cartouches SPA (Figure suivante).

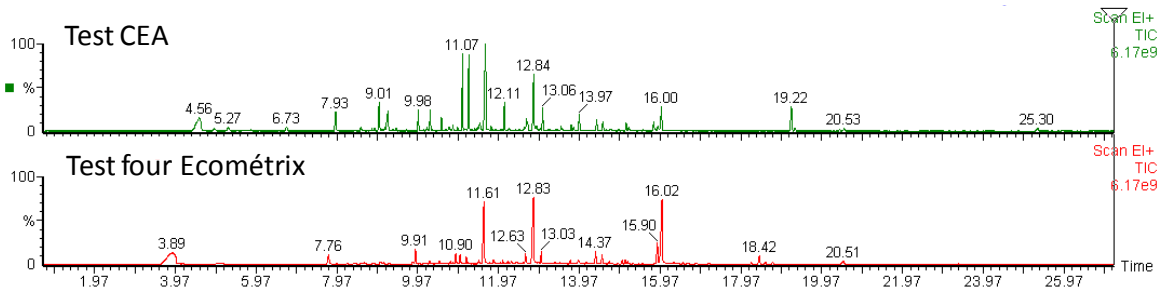


Figure A.29. Comparaison chromatogrammes four CEA et Ecométrix

ANNEXE III.6. Système de Prélèvement Automatique Compact (SyPAC)

La figure suivante donne le de principe du montage réalisé sur le four Ecometrix et du protocole analytique associé (SOPRANE).

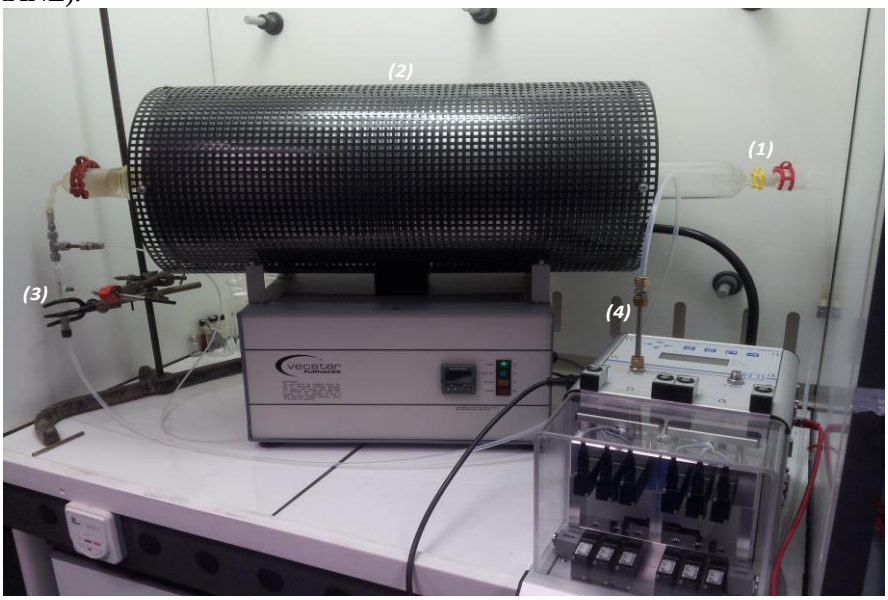


Figure A.30. Schéma de principe du montage réalisé et du protocole analytique associé

La figure suivante donne une image de l'appareil de prélèvements avec des voies de prélèvements permettant de réaliser des prélèvements successives.
Le débit de gaz vecteur était de 250 ml/min pendant toute la durée de l'expérience. L'échantillon a été placé dans le réacteur à 120 °C. La rampe de température était de 2,63 °C par minute jusqu'à 650 °C.



Figure A.31. appareil de prélèvements.

ANNEXE III.7. Détermination des composés à suivre

Ces résultats sont ceux des expériences représentées précédemment. Nous traçons ici la variation des composés pour une compagne d'essais (2 essais four et un essai thermobalance (résine +UO_2)). Ces résultats ont été choisis pour une question de comparaison (les mêmes composés analysés). Les figures ci-dessous détaillent la répartition en pourcentage, par famille de composés, des différents composés retrouvés en fonction des techniques d'échantillonnage (SPA, SPME, Tar Protocol) utilisées et des expériences réalisées (four et thermobalance).

Pour les différents appareils thermiques utilisés, les résultats trouvés en fonction des différentes techniques d'échantillonnage utilisées montrent une cohérence d'une façon générale. Les quatre familles de composés sont présentes avec des pourcentages élevés d'un certain nombre de composés.

Composés oxygénés : Les Figures III.47 et III.48 permettent d'observer les composés majoritairement retrouvés par SPA et par SPME qui sont :

- le phénol : 36 et 45 % en moyenne (pour les deux techniques respectivement),
- le phénol, 4,1-méthyl-éthyl : 13 et 21%,
- le dodécanol : 10 et 2 %,

Ces composés forment à eux seuls entre 59 à 68 % des composés oxygénés retrouvés dans les différents prélèvements et il est intéressant de constater que les deux techniques permettent d'arriver à ces mêmes conclusions.

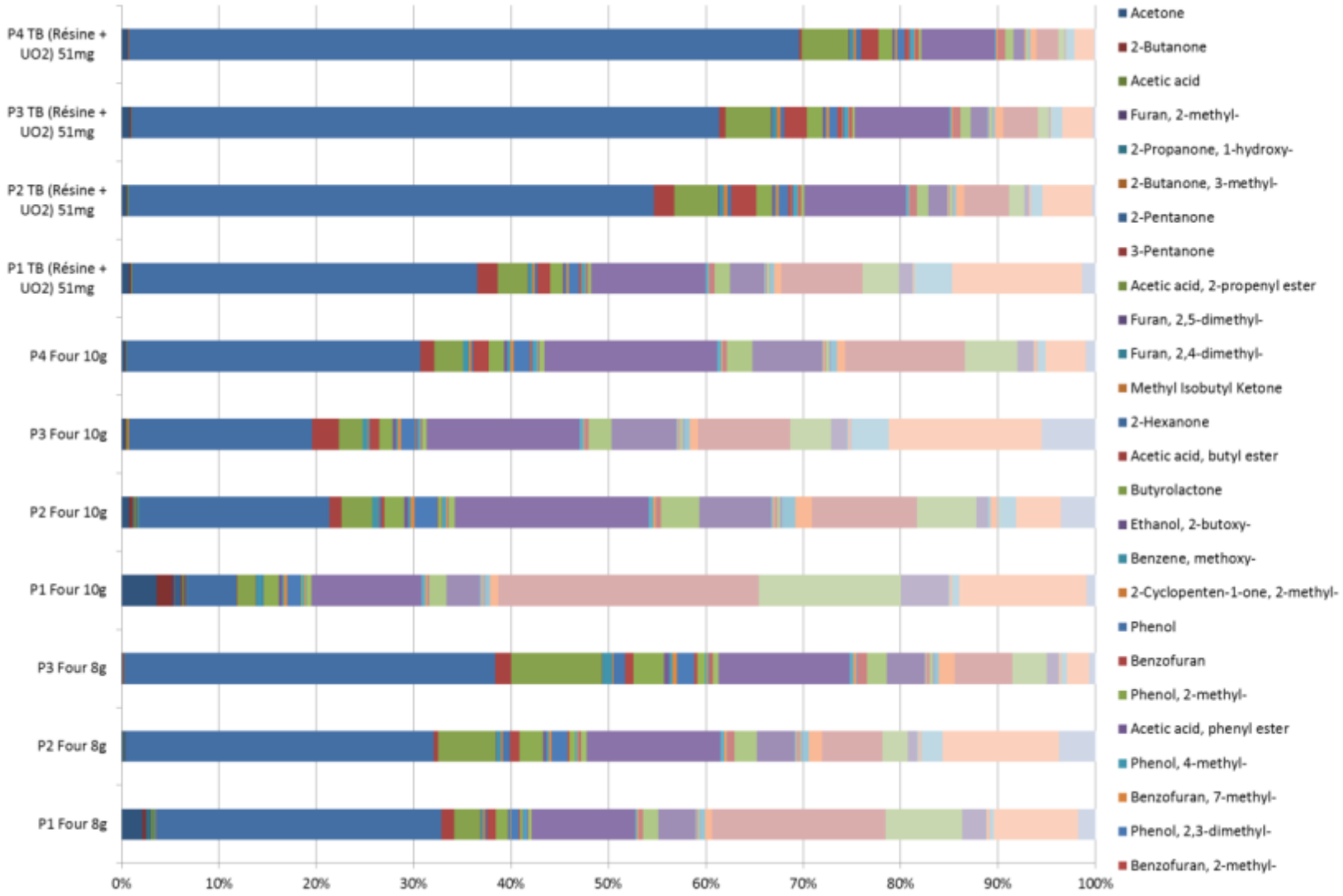


Figure A.32. Répartition en pourcentage des différents composés oxygénés retrouvés par SPA.

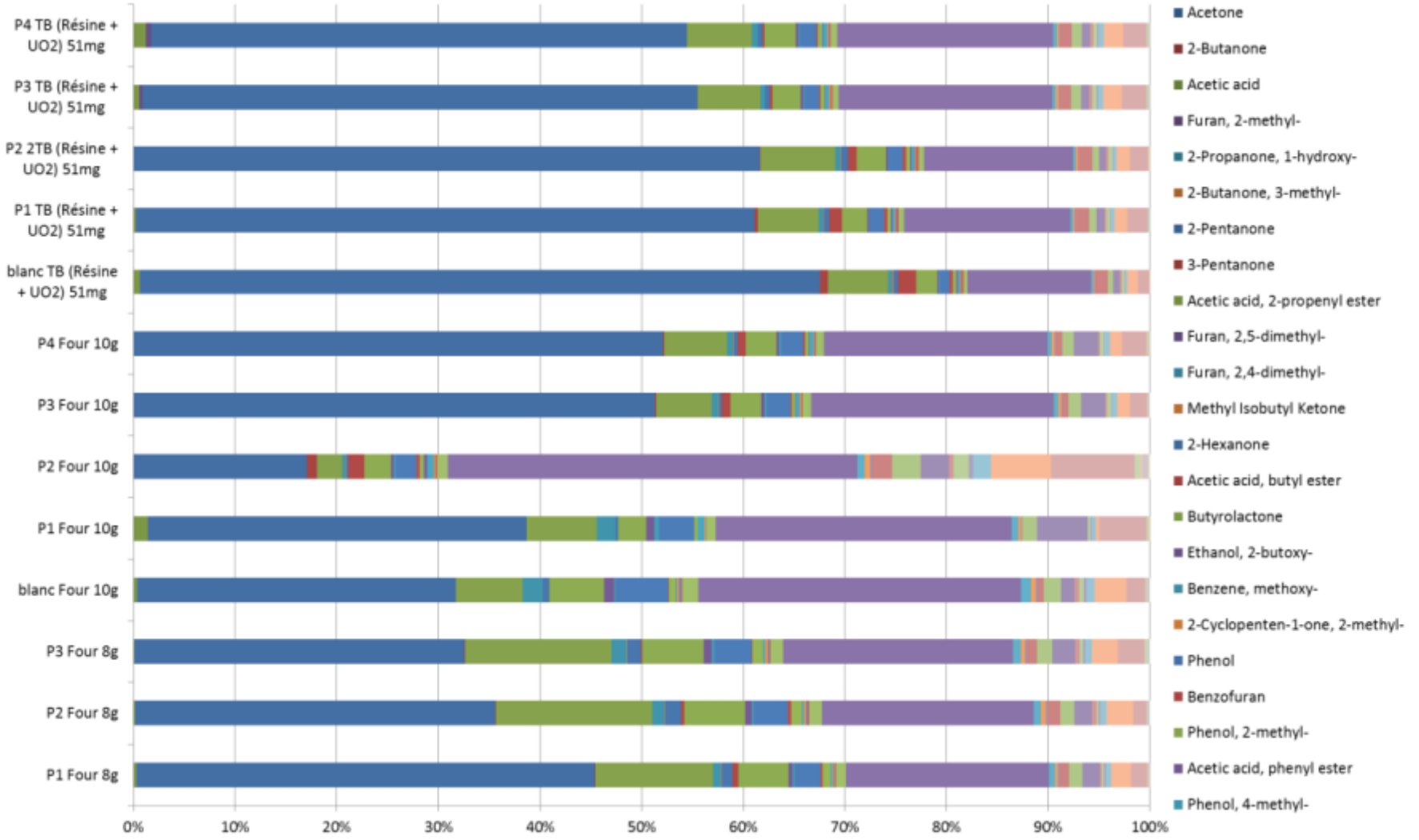


Figure A.33. Répartition en pourcentage des différents composés oxygénés retrouvés par SPME.

A titre indicatif, pour cette famille de composés, les résultats de mesures de TAR Protocol sont présentés sur la figure III.49 et montrent que le phénol, le phénol, 4,1-méthyl-éthyl, le dodécanol et le tétradécanol sont là aussi retrouvés comme étant majoritaires. Un autre composé, l'acide acétique, est également présent en quantité notable.

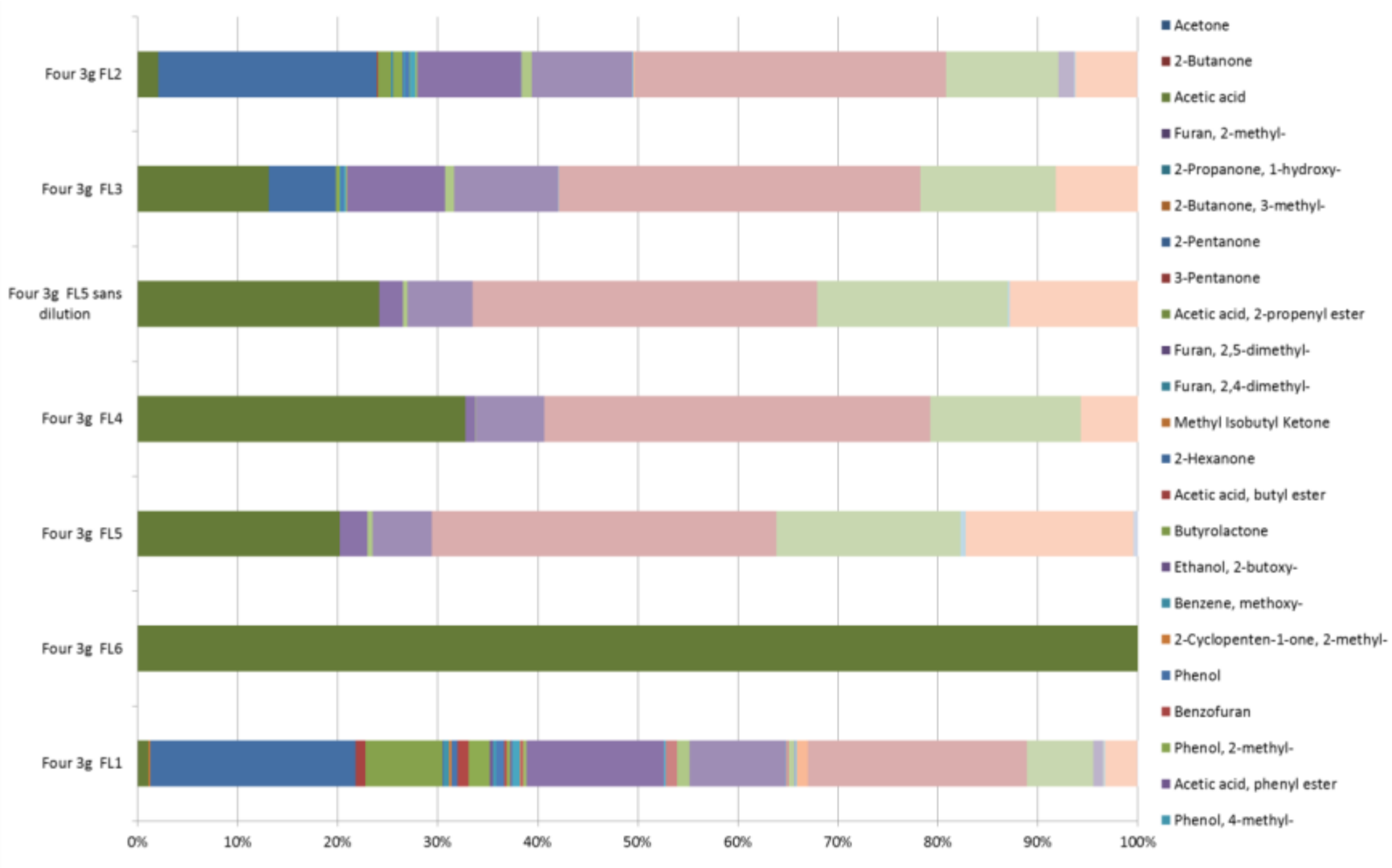


Figure A.34. Répartition en pourcentage des différents composés oxygénés retrouvés par le TAR Protocol

Composés azotés : Les Figures III.50, III.51 et III.52 permettent d'observer que les composés majoritairement retrouvés par SPA et/ou par SPME sont des dérivés de pyrazine et de pyridine, quelles que soient les techniques de prélèvement utilisées.

A noter que les résultats des différentes mesures de TAR Protocol ne permettent pas d'observer autant de composés azotés que les deux autres techniques (SPA et SPME).

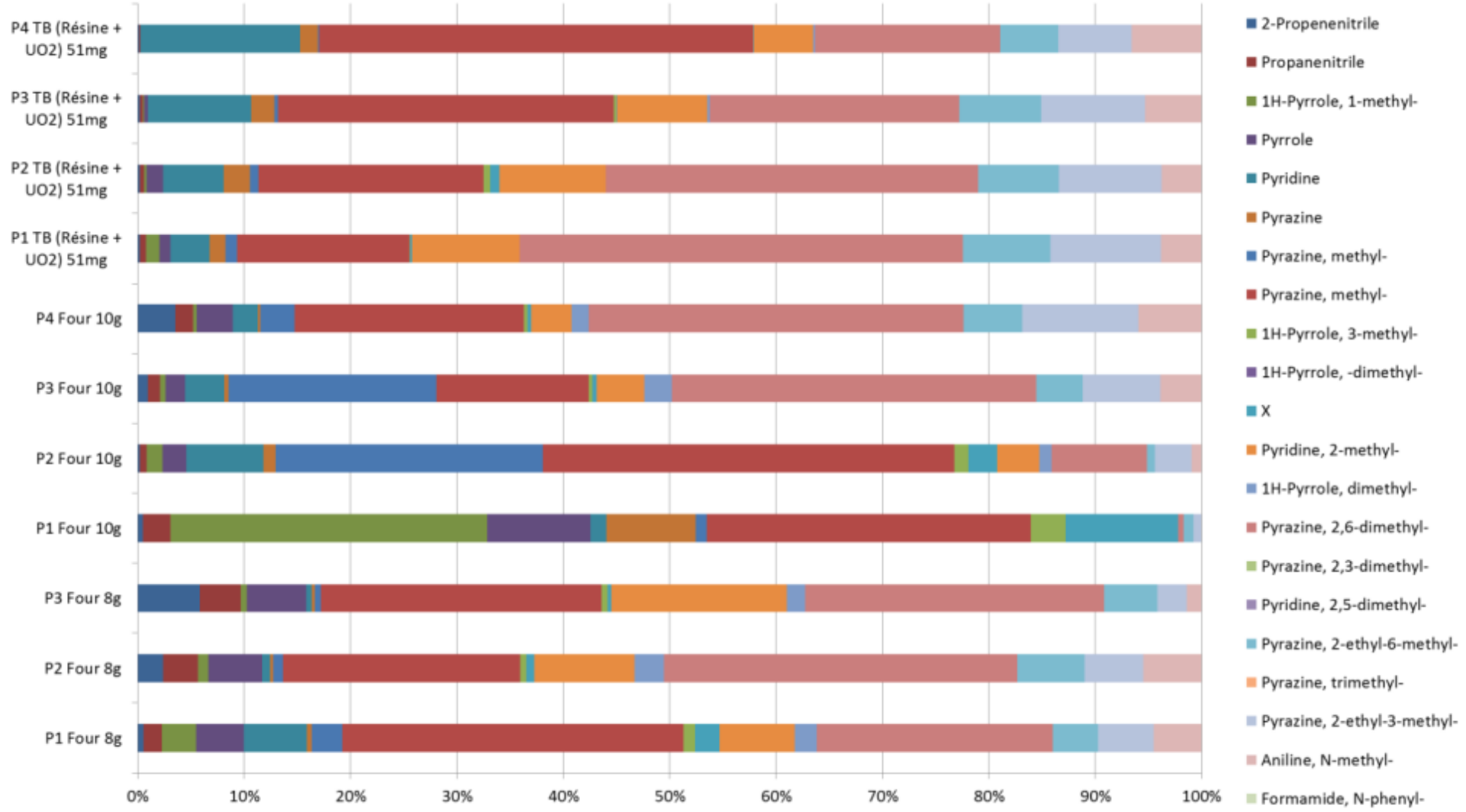


Figure A.35. Répartition en pourcentage des différents composés azotés retrouvés par SPA

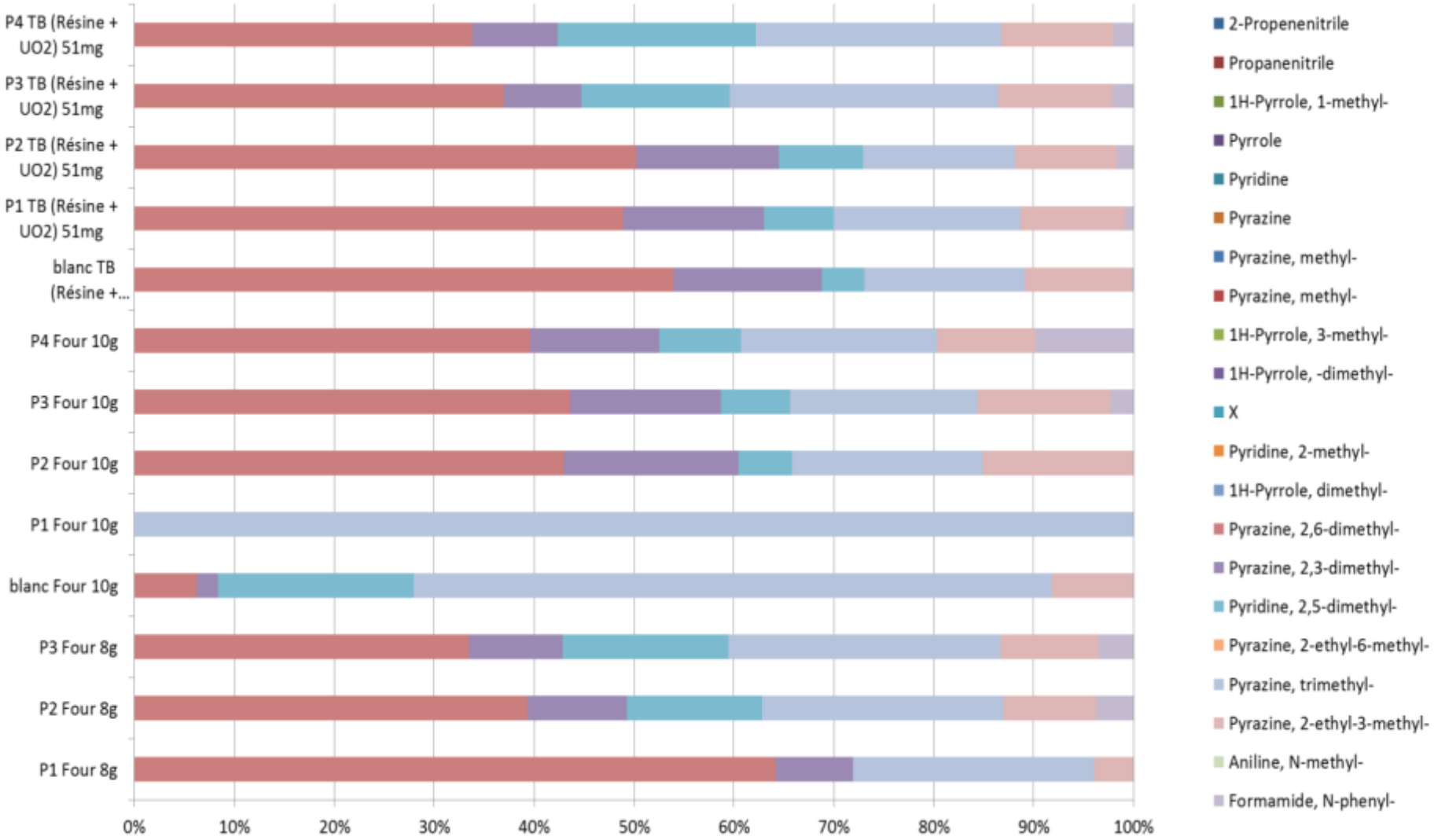


Figure A.36. Répartition en pourcentage des différents composés azotés retrouvés par SPME

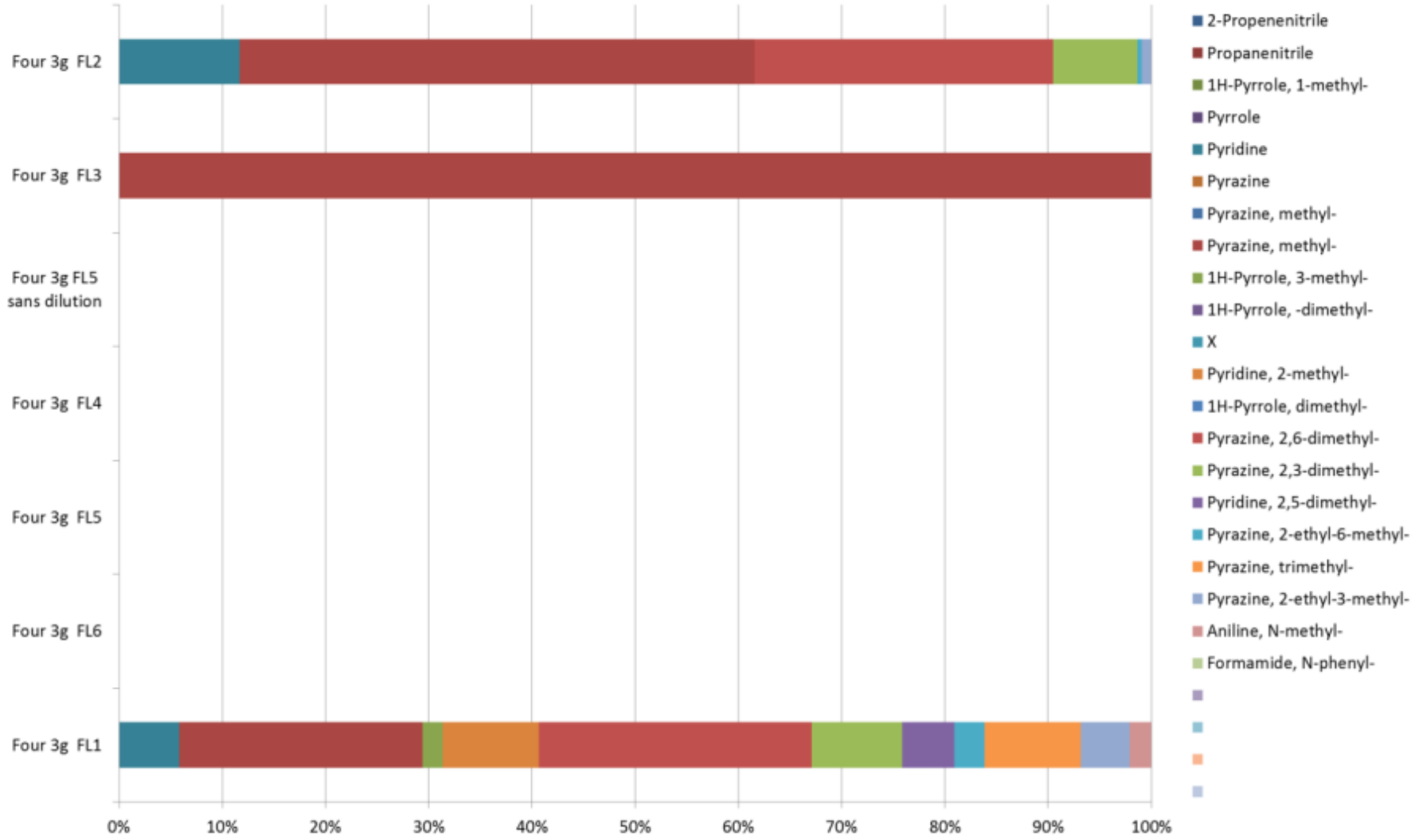


Figure A.37. Répartition en pourcentage des différents composés aromatiques azotés par le TAR Protocol

Hydrocarbures aromatiques : Les Figures III.53, III.54 et III.55 permettent d'observer que les composés majoritairement retrouvés par SPA et/ou par SPME sont le benzène et ses dérivés (1-methyl-1-butenyl) ainsi que le toluène. A noter qu'en fonction de l'avancement des expériences, les répartitions évoluent également.

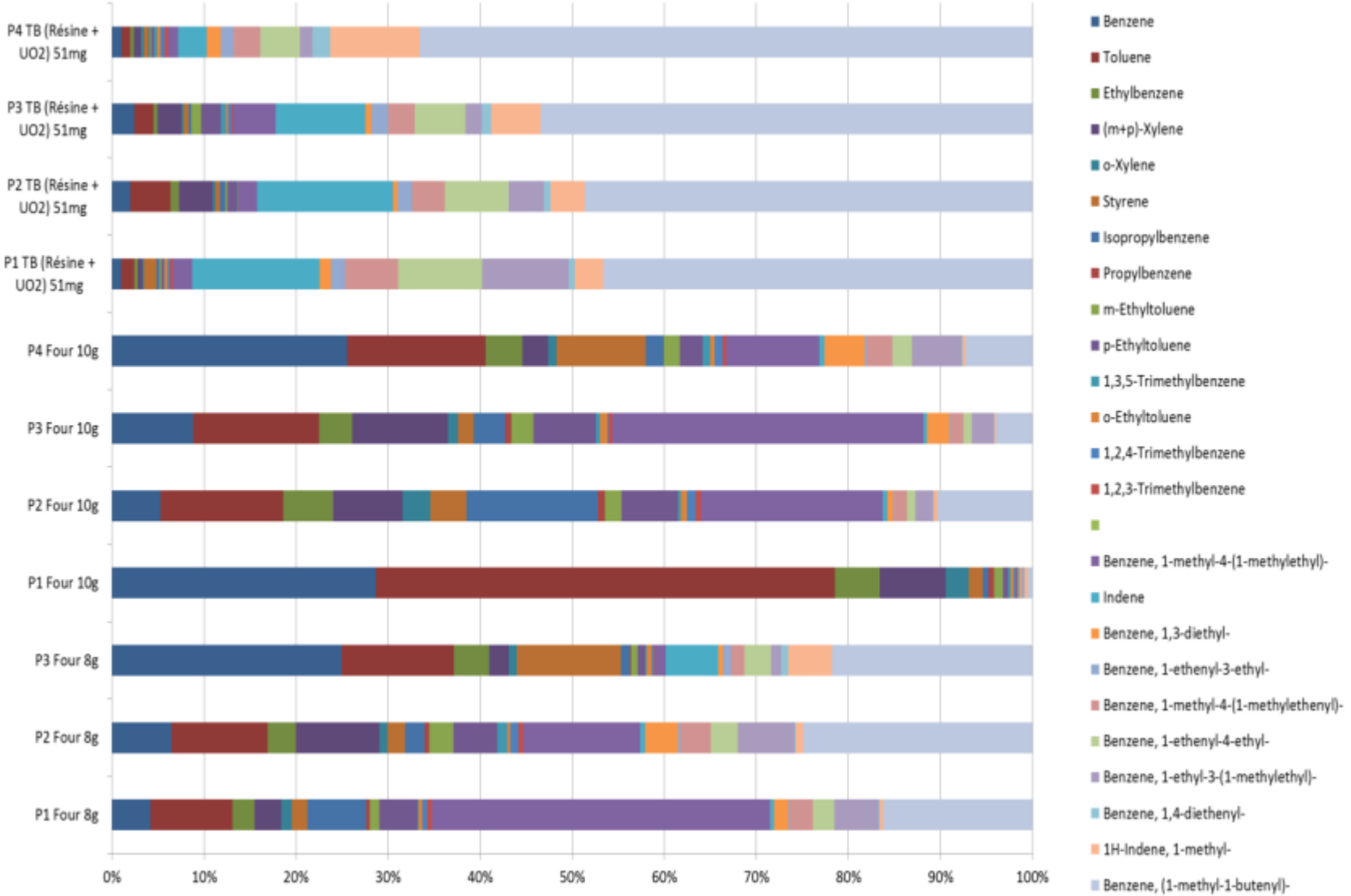


Figure A.38. Répartition en pourcentage des différents hydrocarbures aromatiques retrouvés par SPA.

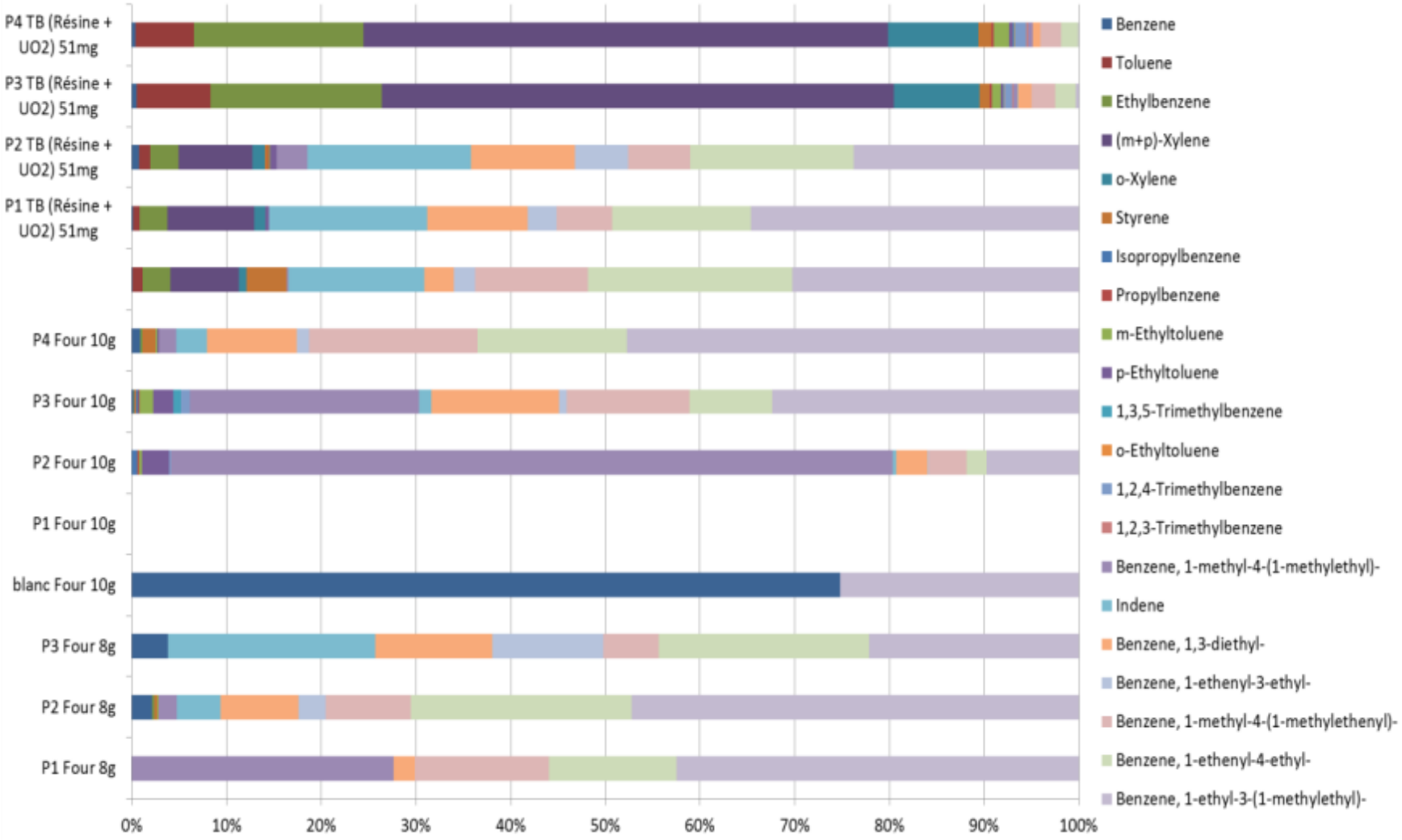


Figure A.39. Répartition en pourcentage des différents hydrocarbures aromatiques retrouvés par SPME.

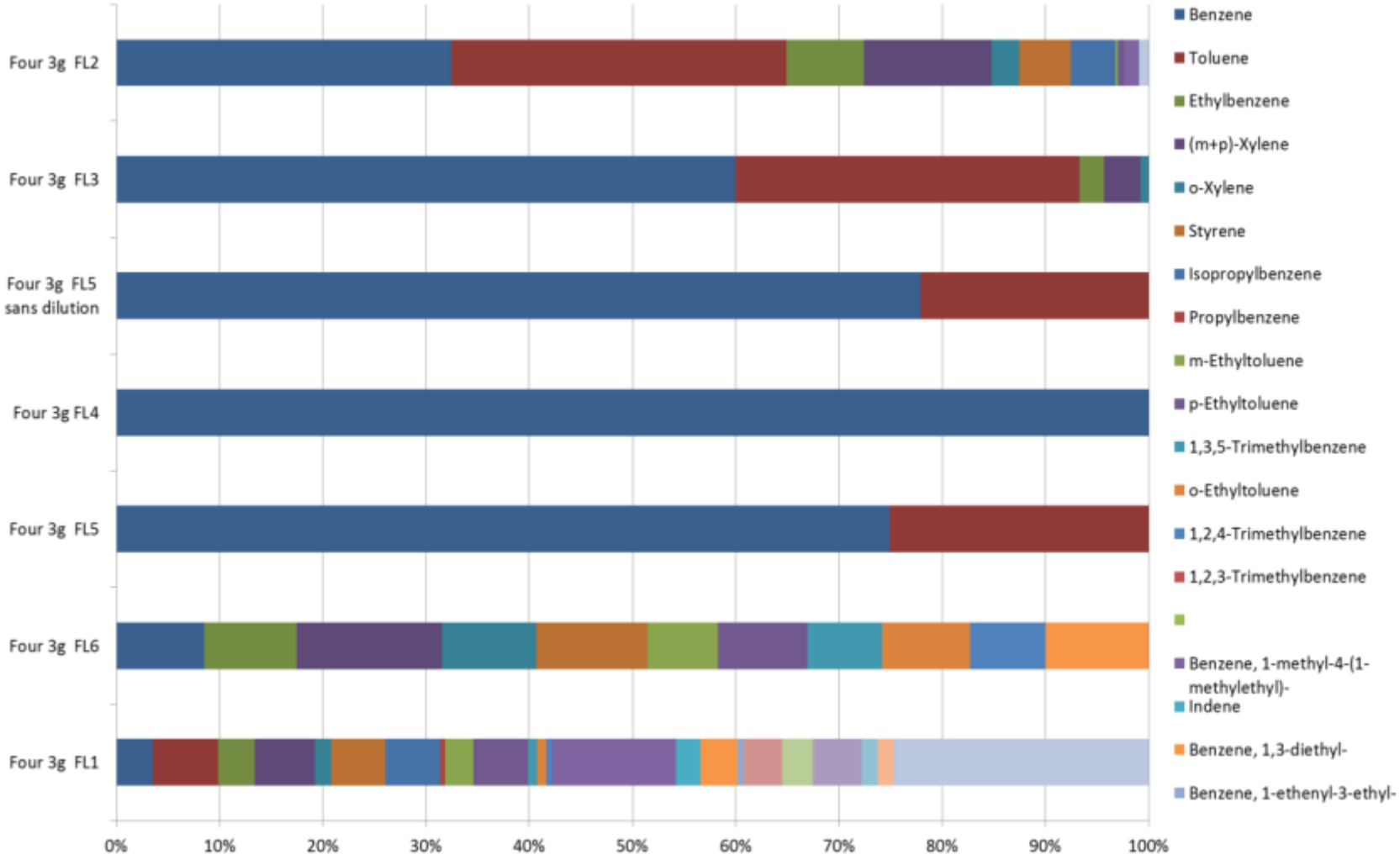


Figure A.40. Répartition en pourcentage des différents hydrocarbures aromatiques retrouvés par le TAR Protocol.

Hydrocarbures aliphatiques : Les Figures III.56 à III.57 permettent d'observer que les composés majoritairement retrouvés par SPA et SPME sont des C_{10}, alcane et alcène alors que pour le TAR Protocol il s'agirait plutôt de C_{15} (alcane et alcène) (Figure III.58).

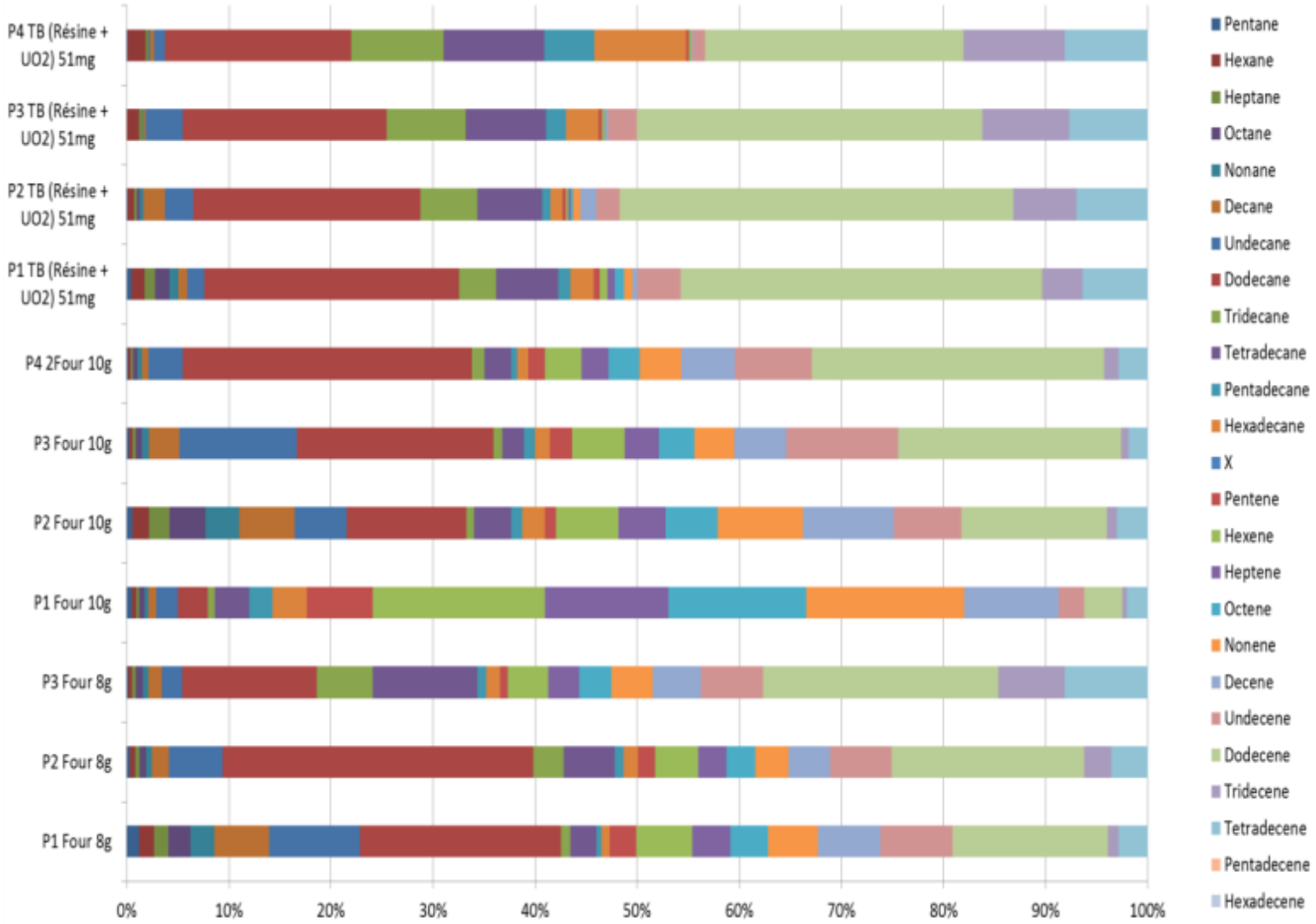


Figure A.41. Répartition en pourcentage des différents hydrocarbures aliphatiques retrouvés par SPA

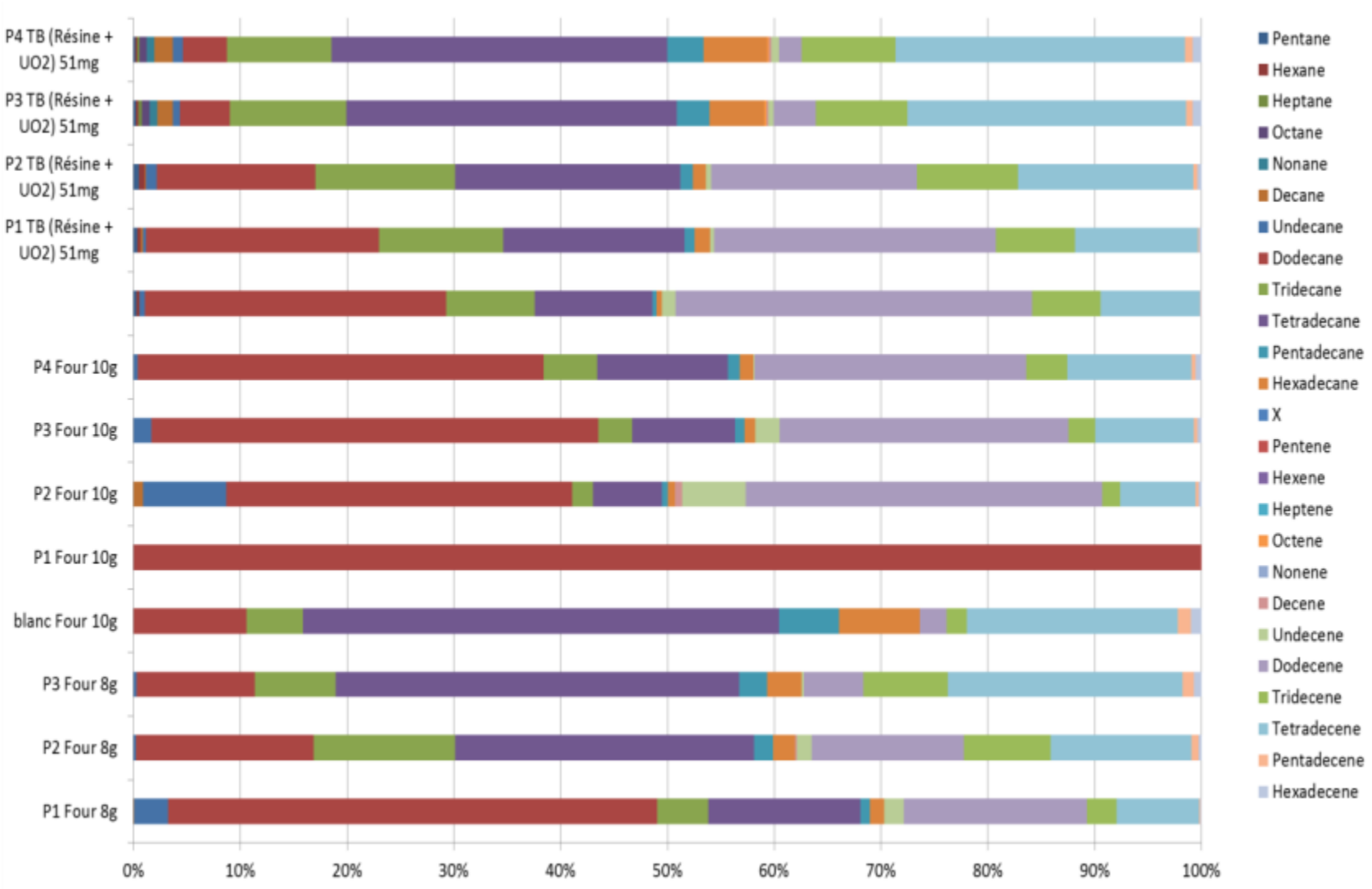


Figure A.42. Répartition en pourcentage des différents hydrocarbures aliphatiques retrouvés par SPME

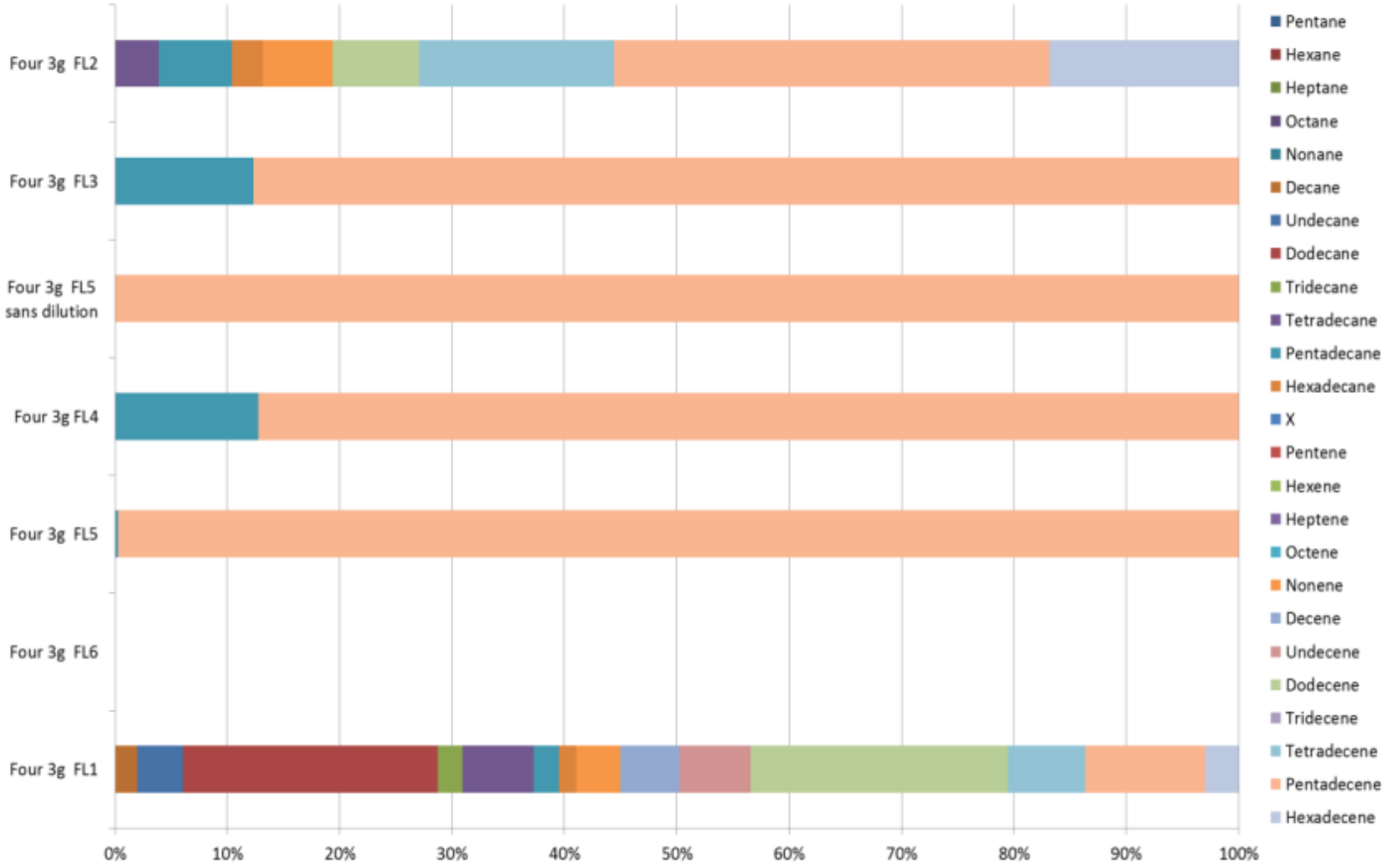


Figure A.43. Répartition en pourcentage des différents hydrocarbures aliphatiques retrouvés par le TAR Protocol.

ANNEXE III.8. Comparaison de l'évolution des différentes familles de composés lors des différentes expériences four (SPA).

A partir de ces expériences réalisées sur le four, nous avons pu retirer des points de comparaison. Les masses de chaque famille de composés pour des prélèvements à des températures proches ont été représentés sur la figure suivante. Les graphes nous permettent d'observer une tendance similaire d'une expérience à l'autre pour les composés azotés, composés oxygénés et hydrocarbures aliphatiques (avec néanmoins une différence en termes de masses émises). En revanche, pour les hydrocarbures aromatiques, les profils d'émissions sont différents. Globalement, nous pouvons constater que la réaction de pyrolyse de la résine époxy est reproductible.

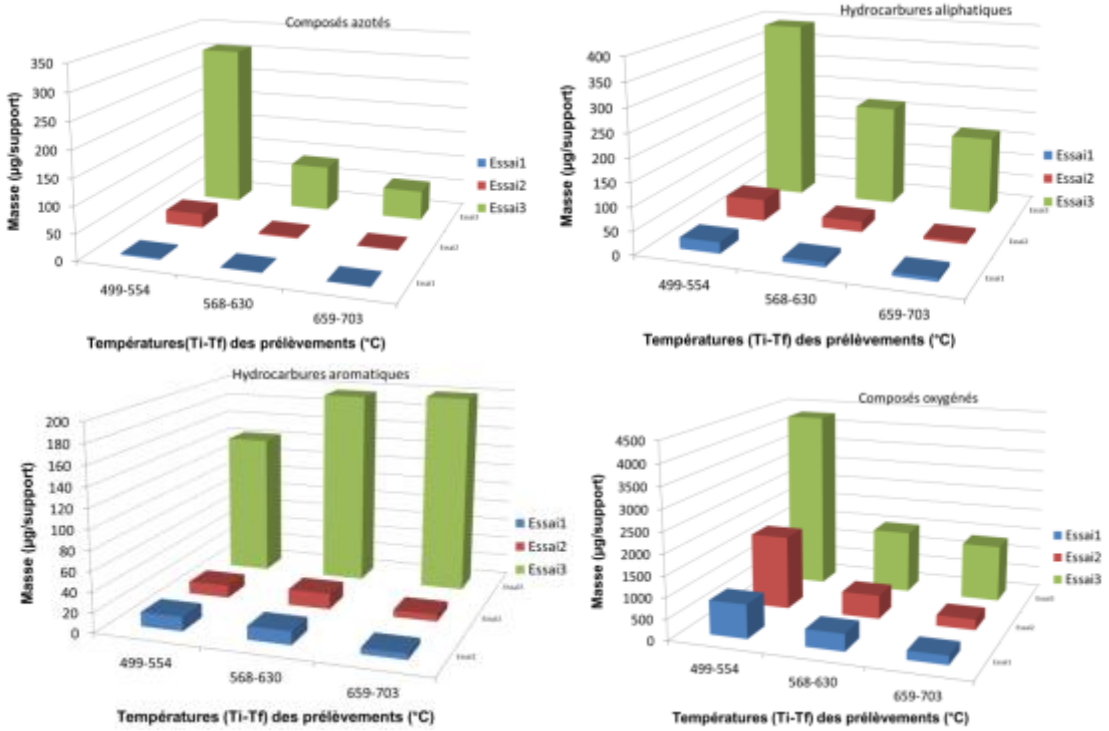


Figure A.44. Comparaison de l'évolution des différentes familles de composés lors des différentes expériences four (SPA).

ANNEXE III.9. Conditions de prélèvements

Tableau. Conditions de prélèvements

Prélèvement	Résine		Résine + UO_2	
	T_i (°C)	T_f (°C)	T_i (°C)	T_f (°C)
Blanc	25,8	25,9	24,3	24,4
P1	51,4	76,4	51,5	76,4
P2	79,5	107,3	78,6	107,4
P3	109,3	138,7	109,1	138,7
P4	140,4	171,0	140,8	171,6
P5	175,1	205,1	173,5	205,1
P6	208,6	239,0	206,7	237,8
P7	242,3	272,7	240,2	271,4
P8	275,7	307,0	276,2	307,6
P9	312,6	341,5	309,9	340,9
P10	344,5	374,1	343,1	372,7
P11	376,2	408,4	375,1	406,4
P12	410,5	441,7	408,6	439,2
P13	444,0	474,4	442,6	473,3
P14	476,0	506,5	475,7	506,6
P15	507,9	538,5	508,3	538,9
P16	540,4	570,5	541,6	572,0
P17	572,0	602,5	574,2	605,1
P18	604,6	643,5	606,8	637,9
P19	635,9	655,0	639,6	655,2
P20	655,1	656,0	655,4	656,0
P21	656,0	656,1	656,0	656,1
P22	655,1	656,0	656,1	656,0
P23	655,9	656,1	656,0	655,9
P24	656,0	656,0	655,9	655,9
P25	656,0	656,0	655,9	656,0
P26	655,9	656,0	656,0	655,9
P27	-	-	655,9	655,9
P28	-	-	656,0	655,9
P29	-	-	655,9	655,9

ANNEXE IV.1. Conditions opératoires des essais exploratoires (procédés d'oxydation)

Tableau : Conditions opératoires des essais exploratoires.

Numéro de l'essai	Echantillon		Gaz		Cycle thermique		
	Nature	Masse (mg)	Nature	Débit (ml/min)		Vc[1] (°C/min)	T[2] (°C)
1	RP	200,9	Ar (1%O_2)	100	Montée	3	1300
	UO_2	0	Air	0	Descente	5	20
	C	0	CO_2	0	Palier[4]	8h	
2	RP	100,9	N_2	100	Montée	20	700
	UO_2	0	Air	9,5	Descente	10	20
	C	0	CO_2	0	Palier	6h	
3	RP	100	N_2	95	Montée	20	700
	UO_2	0	Air	25	Descente	10	20
	C	0	CO_2	0	Palier	6h	
4	RP	101,4	N_2	60	Montée	20	700
	UO_2	0	Air	50	Descente	10	20
	C	0	CO_2	0	Palier	6h	
5	RP	111,2	N_2	0	Montée	20	700
	UO_2	0	Air	100	Descente	10	20
	C	0	CO_2	0	Palier	6h	
6	RP	116,8	N_2	100	Montée	20	700
	UO_2	1307	Air	9,5	Descente	10	20
	C	0	CO_2	0	Palier	6h	
7	RP	101,5	N_2	0	Montée	20	700
	UO_2	1084,0	Air	100	Descente	10	20

	C	0	CO_2	0	Palier	6h	
8	RP	108,4	N_2	0	Montée	20	700
	UO_2	1137	Air	100	Descente	10	20
	C	107,4	CO_2	0	Palier	6h	
9	RP	95,9	N_2	0	Montée	20	1040
	UO_2	0	Air	0	Descente	10	20
	C	0	CO_2	100	Palier	6h	
10	RP	100	N_2	0	Montée	20	1200
	UO_2	0	Air	0	Descente	10	20
	C	0	CO_2	100	Palier		
11	RP	102,2	N_2	0	Montée	20	700
	UO_2	971,8	Air	0	Descente	10	20
	C	0	CO_2	100	Palier	6h	
12	RP	102	N_2	0	Montée	20	1040
	UO_2	1125,3	Air	0	Descente	10	20
	C	0	CO_2	100	Palier	6h	
13	RP	104,1	N_2	0	Montée	20	1200
	UO_2	986,2	Air	0	Descente	10	20
	C	0	CO_2	100	Palier	6h	

[1] Vc : Vitesse de chauffe
[2] T : Température
[3] RP : Résidu de pyrolyse
[4] Palier : durée du palier

Annexe V.1. Propriétés physico-chimiques des différents matériaux

Tableau 1. Propriétés physico-chimiques de l'argon

Propriétés physiques			
Grandeur calculée	**Modèle de calcul**	**Unité**	**Variables**
Conductivité thermique k_{Ar}	$= -2.420719e-4 + 7.233846e-5T - 5.020862e-8T^2 + 2.864443e-11T^3 \quad (88 < T < 340K)$ $= -2.46709e-4 + 7.367416e-5T - 5.22509e-8T^2 + 2.297758e-11T^3 \quad (340 < T < 690K)$ $= 0.004222052 + 5.576743e-5T - 2.632101e-8T^2 + 1.050359e-11T^3 - 1.587964e-15T^4 \quad (690 < T < 2500K)$	W/(m*K)	T
Capacité calorifique à pression constante Cp_{Ar}	$= 520.3264 \quad (100 < T < 6800K)$	J/(kg*K)	T
Masse volumique ρ_{Ar}	$= p * \frac{M_{Ar}}{RT} = 522.2077T^{-1} \quad (87 < T < 3000K)$	Kg/m^3	T,p

Viscosité dynamique μ_{Ar}	$= 1.543468e-6 + 4.229844e-8T + 3.145939e-10T^2 - 1.058698e-12T^3 + 1.095469e-15T^4$ $(50 < T < 313K)$ $= 2.823345e-6 + 7.51229e-8T - 3.008134e-11T^2 + 8.881353E-15T^3 - 1.007569e-18T^4$ $(313 < T < 3273K)$	Pa*s	T
Rapport de chaleur spécifique γ	1.6	1	

Tableau 2. Propriétés physico-chimiques de l'air

Propriétés physiques			
Grandeur calculée	**Modèle de calcul**	**Unité**	**Variables, grandeurs et paramètres associées**
Conductivité thermique k_{Air}	$= -0.00227583562 + 1.15480022e-4T - 7.90252856e-8T^2 + 4.11702505e-11T^3 - 7.43864331e-15T^4 (200 < T < 1600K)$	W/(m*K)	T
Capacité calorifique à pression constante Cp_{Air}	$= 1047.63657 - 0.372589265\mathrm{T} + 9.45304214\mathrm{e}-4\mathrm{T}^2 - 6.02409443\mathrm{e}-7\mathrm{T}^3 + 1.2858961\mathrm{e}-10\mathrm{T}^4$ $(200 < T < 1600K)$	J/(kg*K)	T
Masse volumique ρ_{Air}	$= \mathrm{p} * \frac{0,02897}{8,314*\mathrm{T}}$	Kg/m^3	T,p

Viscosité dynamique μ_{Air}	$= -8.38278E-7+8.35717342E-8*T\text{^}1 -7.69429583E-11*T\text{^}2+4.6437266E -14*T\text{^}3-1.06585607E-17 *T\text{^}4 \quad (200<T<1600K)$	Pa*s	T
Rapport de chaleur spécifique γ	1.4	1	

Tableau 3. Propriétés physico-chimiques de l'acier allié à haute résistance et de la résine

Propriétés physiques			
Grandeur calculée	**Modèle de calcul**	**Unité**	**Variables, grandeurs et paramètres associées**
Acier allié à haute résistance			
Conductivité thermique k_s	475	W/(m*K)	
Capacité calorifique à pression constante	44.5	J/(kg*K)	
Densité	7850	Kg/m^3	
Résine			
Conductivité thermique k_s	0.2	W/(m*K)	
Capacité calorifique à pression constante	1200	J/(kg*K)	
Densité	1200	Kg/m^3	

Annexe V.2. Dimensions des nouvelles bride et nacelle

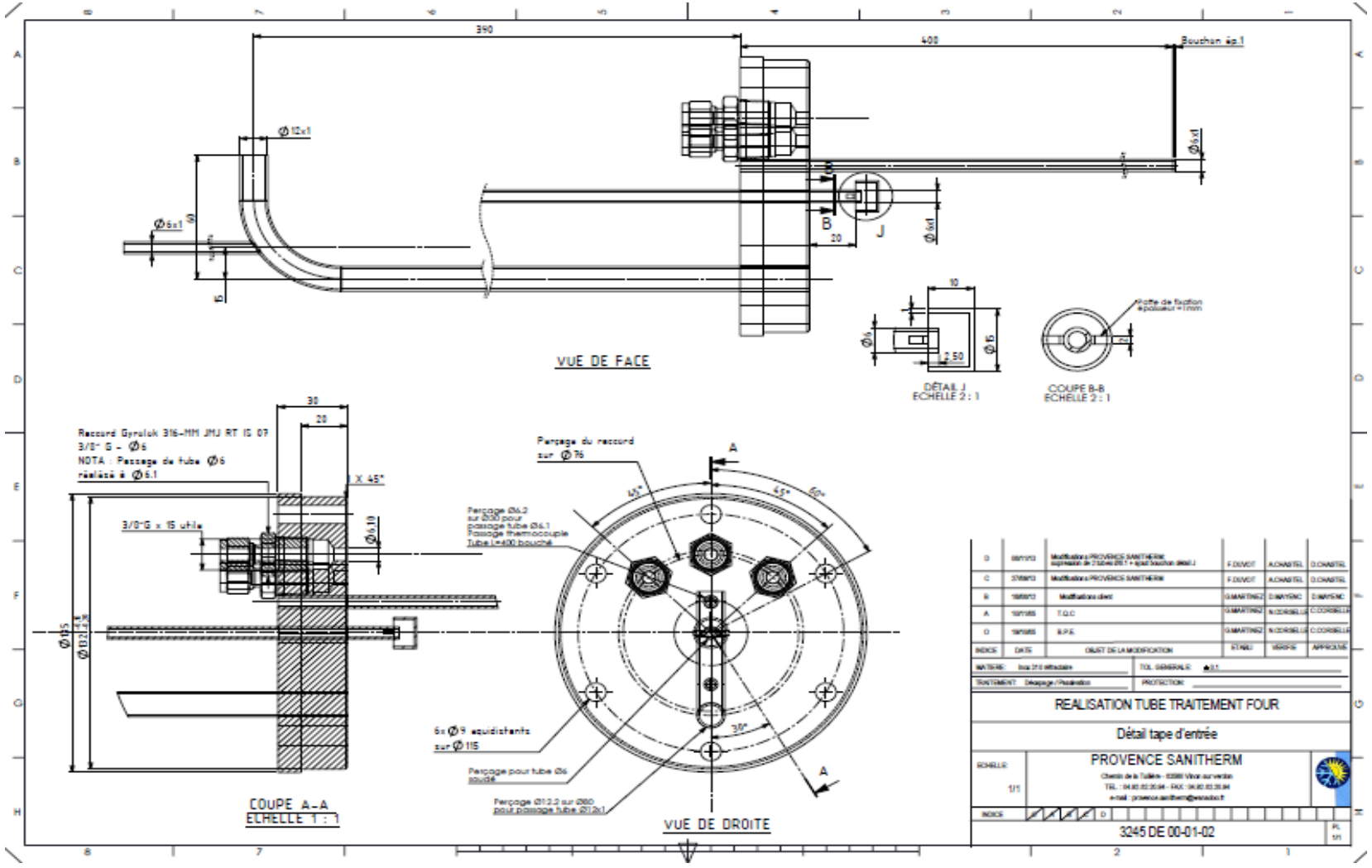


Figure A.45. Nouvelle bride d'entrée.

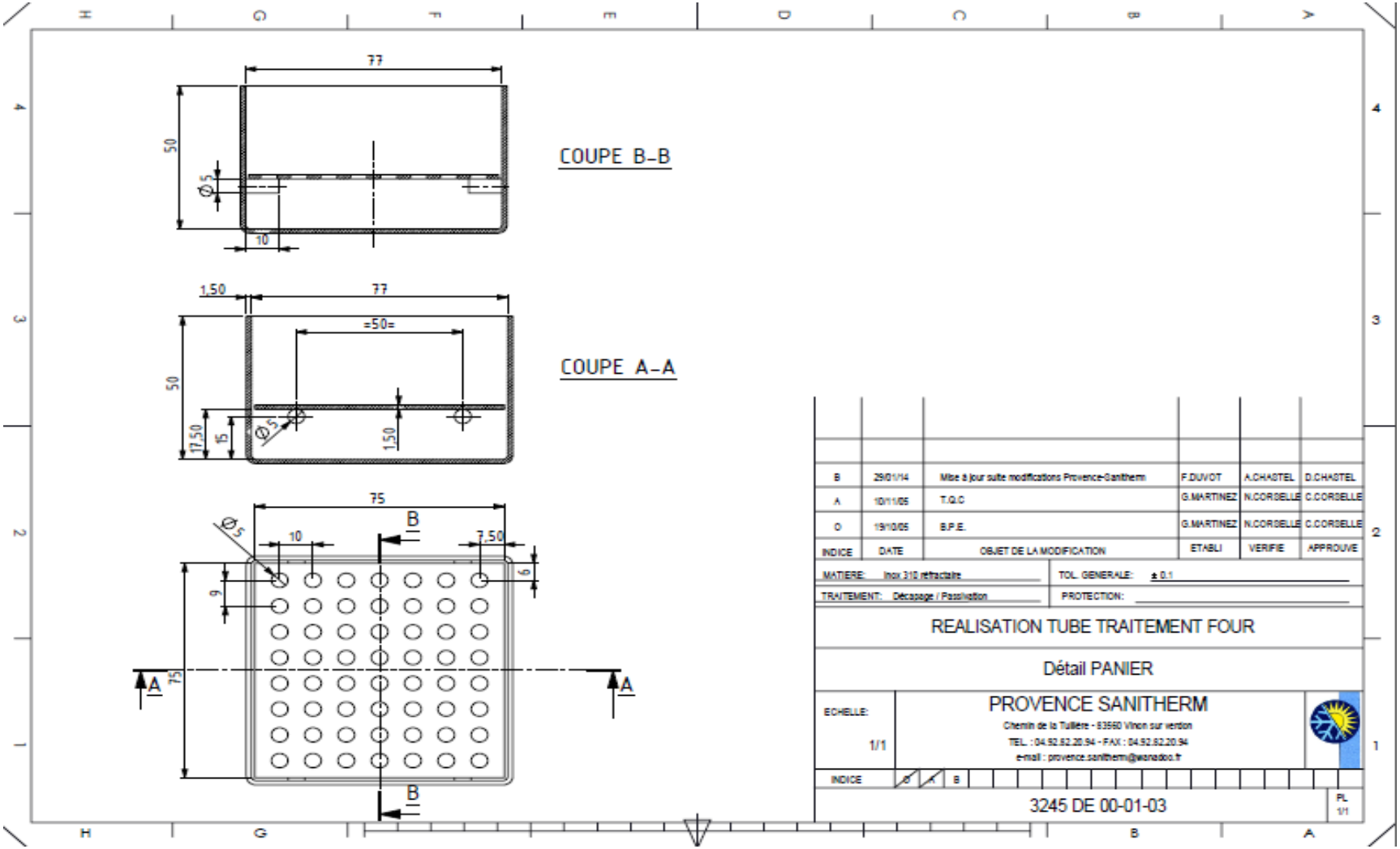


Figure A.46. Nouvelle nacelle

Annexe V.3. Tableaux de prédiction des propriétés de transport [BIRDR 1924]

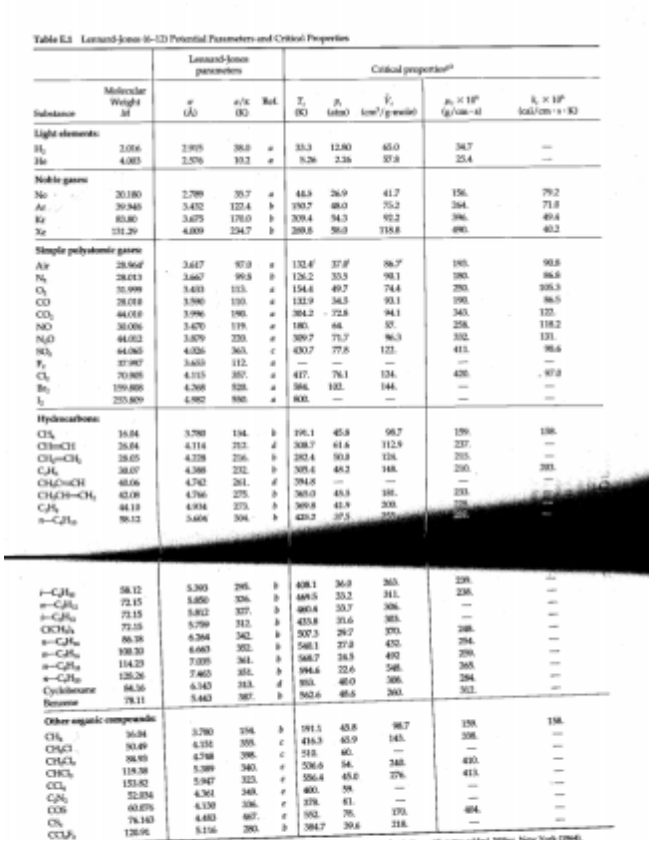


Table E.1 Lennard-Jones (6–12) Potential Parameters and Critical Properties

Substance	Molecular Weight	Lennard-Jones parameters σ (Å)	ε/κ (K)	Ref.	Critical properties[a] T_c (K)	p_c (atm)	$\dot{V}_c$ (cm³/g-mole)	$\mu_c \times 10^6$ (g/cm − s)	$k_c \times 10^6$ (cal/cm · s · K)
Light elements:									
H_2	2.016	2.915	38.0	e	33.3	12.80	65.0	34.7	—
He	4.003	2.576	10.2	e	5.26	2.26	57.8	25.4	—
Noble gases:									
Ne	20.180	2.789	35.7	a	44.3	26.9	41.7	156.	79.2
Ar	39.948	3.432	122.4	b	150.7	48.0	75.2	264.	71.8
Kr	83.80	3.675	178.0	b	209.4	54.3	92.2	396.	49.4
Xe	131.29	4.009	234.7	b	289.8	58.0	118.8	490.	40.2
Simple polyatomic gases:									
Air	28.964[f]	3.617	97.0	a	132.4[f]	37.0[f]	86.7[f]	193.	90.8
N_2	28.013	3.667	99.8	b	126.2	33.5	90.1	180.	86.8
O_2	31.999	3.433	113.	a	154.4	49.7	74.4	250.	105.3
CO	28.010	3.590	110.	a	132.9	34.5	93.1	190.	86.5
CO_2	44.010	3.996	190.	a	304.2	72.8	94.1	340.	122.
NO	30.006	3.470	119.	a	180.	64.	57.	258.	118.2
N_2O	44.012	3.879	220.	a	309.7	71.7	96.3	352.	131.
NO_2	64.065	4.026	360.	c	430.7	77.8	123.	413.	98.6
F_2	37.997	3.653	112.	a	—	—	—	—	—
Cl_2	70.905	4.115	357.	a	417.	76.1	124.	420.	97.0
Br_2	159.808	4.268	520.	a	584.	102.	144.	—	—
I_2	253.809	4.982	550.	a	800.	—	—	—	—
Hydrocarbons:									
CH_4	16.04	3.788	154.	b	191.1	45.8	98.7	159.	198.
CH≡CH	26.04	4.114	232.	d	308.7	61.6	112.9	237.	—
CH_2=CH_2	28.05	4.228	216.	b	282.4	50.8	124.	215.	—
C_2H_6	30.07	4.388	232.	b	305.4	48.2	148.	210.	203.
CH_2=C=CH_2	40.06	4.742	261.	d	394.5	—	—	—	—
CH_2=CH−CH_3	42.08	4.766	275.	b	365.0	45.3	181.	233.	—
C_3H_8	44.11	4.934	273.	b	369.8	41.9	200.	278.	—
n−C_4H_{10}	58.12	5.118	355.	b	425.2	37.5	255.	228.	—
i−C_4H_{10}	58.12	5.303	295.	b	408.1	36.0	263.	239.	—
n−C_5H_{12}	72.15	5.850	336.	b	469.5	33.2	311.	238.	—
i−C_5H_{12}	72.15	5.812	337.	b	460.4	33.7	306.	—	—
OCH_2CH_2	72.15	5.759	312.	b	433.8	51.6	303.	—	—
n−C_6H_{14}	86.18	6.264	342.	b	507.3	29.7	370.	248.	—
n−C_7H_{16}	100.20	6.663	352.	b	540.1	27.0	432.	294.	—
n−C_8H_{18}	114.23	7.035	361.	b	568.7	24.5	492	259.	—
n−C_9H_{20}	128.26	7.465	351.	b	594.6	22.6	548.	365.	—
n−$C_{10}H_{22}$	142.29	6.343	413.	d	550.	40.0	388.	284.	—
Cyclohexane	84.16	5.443	387.	b	562.6	40.6	260.	302.	—
Benzene	78.11								
Other organic compounds:									
CH_3	16.04	3.780	154.	b	191.1	45.8	98.7	159.	158.
CH_3Cl	50.49	4.151	355.	c	416.3	65.9	143.	308.	—
CH_2Cl_2	84.93	4.798	398.	c	510.	60.	—	—	—
$CHCl_3$	119.38	5.389	340.	c	536.6	54.	248.	410.	—
CCl_4	153.82	5.947	323.	c	556.4	45.0	276.	413.	—
C_2N_2	52.034	4.361	348.	c	400.	59.	—	—	—
CO	60.035	4.130	306.	c	378.	61.	—	—	—
CS_2	76.143	4.483	467.	c	552.	78.	170.	484.	—
CCl_2F_2	120.91	5.116	280.	b	384.7	39.6	218.	—	—

Table E.2 Collision Integrals for Use with the Lennard-Jones (6–12) Potential for the Prediction of Transport Properties of Gases at Low Densities[a,b,c]

$\kappa T/\varepsilon$ or $\kappa T/\varepsilon_{AB}$	$\Omega_\mu = \Omega_k$ (for viscosity and thermal conductivity)	$\Omega_{D,AB}$ (for diffusivity)	$\kappa T/\varepsilon$ or $\kappa T/\varepsilon_{AB}$	$\Omega_\mu = \Omega_k$ (for viscosity and thermal conductivity)	$\Omega_{D,AB}$ (for diffusivity)
0.30	2.840	2.649	2.7	1.0691	0.9782
0.35	2.676	2.468	2.8	1.0583	0.9682
0.40	2.531	2.314	2.9	1.0482	0.9588
0.45	2.401	2.182	3.0	1.0388	0.9500
0.50	2.284	2.066	3.1	1.0300	0.9418
0.55	2.178	1.965	3.2	1.0217	0.9340
0.60	2.084	1.877	3.3	1.0139	0.9267
0.65	1.999	1.799	3.4	1.0066	0.9197
0.70	1.922	1.729	3.5	0.9996	0.9131
0.75	1.853	1.667	3.6	0.9931	0.9068
0.80	1.790	1.612	3.7	0.9868	0.9008
0.85	1.734	1.562	3.8	0.9809	0.8952
0.90	1.682	1.517	3.9	0.9753	0.8897
0.95	1.636	1.477	4.0	0.9699	0.8845
1.00	1.593	1.440	4.1	0.9647	0.8796
1.05	1.554	1.406	4.2	0.9598	0.8748
1.10	1.518	1.375	4.3	0.9551	0.8703
1.15	1.485	1.347	4.4	0.9506	0.8659
1.20	1.455	1.320	4.5	0.9462	0.8617
1.25	1.427	1.296	4.6	0.9420	0.8576
1.30	1.401	1.274	4.7	0.9380	0.8537
1.35	1.377	1.253	4.8	0.9341	0.8499
1.40	1.355	1.234	4.9	0.9304	0.8463
1.45	1.334	1.216	5.0	0.9268	0.8428
1.50	1.315	1.199	6.0	0.8962	0.8129
1.55	1.297	1.183	7.0	0.8727	0.7898
1.60	1.280	1.168	8.0	0.8538	0.7711
1.65	1.264	1.154	9.0	0.8380	0.7555
1.70	1.249	1.141	10.0	0.8244	0.7422
1.75	1.235	1.128	12.0	0.8018	0.7202
1.80	1.222	1.117	14.0	0.7836	0.7025
1.85	1.209	1.105	16.0	0.7683	0.6878
1.90	1.198	1.095	18.0	0.7552	0.6751
1.95	1.186	1.085	20.0	0.7436	0.6640
2.00	1.176	1.075	25.0	0.7198	0.6414
2.10	1.156	1.058	30.0	0.7010	0.6235
2.20	1.138	1.042	35.0	0.6854	0.6088
2.30	1.122	1.027	40.0	0.6723	0.5964
2.40	1.107	1.013	50.0	0.6510	0.5763
2.50	1.0933	1.0006	75.0	0.6140	0.5415
2.60	1.0807	0.9890	100.0	0.5887	0.5180

[a] The values in this table, applicable for the Lennard-Jones (6–12) potential, are interpolated from the results of L. Monchick and E. A. Mason, *J. Chem. Phys.*, 35, 1676–1697 (1961). The Monchick–Mason table is believed to be s better than the earlier table by J. O. Hirschfelder, R. B. Bird, and E. L. Spotz, *J. Chem. Phys.*, 16, 968–981 (1948).

[b] This table has been extended to lower temperatures by C. F. Curtiss, *J. Chem. Phys.*, 97, 7679–7686 (1992). Curtis showed that at low temperatures, the Boltzmann equation needs to be modified to take into account "orbiting pa of molecules. Only by making this modification is it possible to get a smooth transition from quantum to classica behavior. The deviations are appreciable below dimensionless temperatures of 0.30.

[c] The collision integrals have been curve-fitted by P. D. Neufeld, A. R. Janzen, and R. A. Aziz, *J. Chem. Phys.*, 57, 1100–1102 (1972), as follows:

$$\Omega_\mu = \Omega_k = \frac{1.16145}{T^{*0.14874}} + \frac{0.52487}{\exp(0.77320T^*)} + \frac{2.16178}{\exp(2.43787T^*)} \qquad \text{(E.2-1)}$$

$$\Omega_{D,AB} = \frac{1.06036}{T^{*0.15610}} + \frac{0.19300}{\exp(0.47635T^*)} + \frac{1.03587}{\exp(1.52996T^*)} + \frac{1.76474}{\exp(3.89411T^*)} \qquad \text{(E.2-2)}$$

where $T^* = \kappa T/\varepsilon$.

Annexe V.4. Paramètres mis en jeu dans le modèle chimique

Tableau. Paramètres mis en jeu dans le modèle chimique

Grandeur calculée	**Modèle de calcul**
Domaine argon	
Coef de diffusion	$D_{AB} = 0{,}0018583.10^{-4}\sqrt{T^3(\frac{1}{M_A}+\frac{1}{M_B})}\frac{1}{P{\sigma_{AB}}^2\Omega_{D,AB}}$
$\Omega_{D,AB}$	Tableau en annexe V.3
σ_{AB}	$\sigma_{AB} = \frac{1}{2}(\sigma_A + \sigma_B)$
ε_{AB}	$\varepsilon_{AB} = \sqrt{\varepsilon_A \varepsilon_B}$
σ_A	Tableau en annexe V.3
ε_B	KT/ε_A Tableau en annexe V.3

Résumé

Dans le cadre de la caractérisation des combustibles nucléaires irradiés, une résine est utilisée pour enrober des échantillons de matériau combustible. Or la gestion de ces échantillons après usage implique la définition d'un procédé de séparation du matériau combustible de la résine d'enrobage. Cette séparation est en effet rendue nécessaire par la possibilité de dégradation de la résine et de libération de gaz sous l'effet de phénomènes de radiolyse dus aux rayonnements α, β et γ; des combustibles. Un traitement thermique est envisagé pour cette séparation. Les travaux, qui visent à améliorer la connaissance des phénomènes, s'appuient à la fois sur des expérimentations sur systèmes modèles et sur la modélisation des réactions de pyrolyse de la résine et des transferts couplés de matière, de chaleur et de quantité de mouvement. Une des difficultés de l'étude réside dans la nécessité de maîtriser le procédé à différentes échelles : une échelle globale, correspondant aux conditions de traitement visées dans le four, et une échelle locale correspondant aux conditions au voisinage immédiat du matériau combustible. Les essais expérimentaux sont réalisés d'une part en thermo-balance pour l'acquisition de données cinétiques et d'autre part sur un four pilote afin de traiter des quantités plus significatives de résine. Le procédé choisi comporte deux étapes, une première étape de pyrolyse suivie d'une étape d'oxydation du résidu de pyrolyse. Les deux étapes sont susceptibles d'oxyder le combustible lui-même. En effet, la première étape de pyrolyse conduit à la formation d'un mélange gazeux qui peut rendre l'atmosphère localement oxydante. La seconde étape est oxydante par définition. La pyrolyse de la résine produit des gaz incondensables, de la vapeur d'eau, des goudrons et un résidu carboné dont la teneur finale en hydrogène doit être nulle. L'étude du procédé de pyrolyse comporte plusieurs parties. La première partie consiste à étudier la cinétique globale de dégradation de la résine époxy et à déterminer la cinétique de dégagement des différents gaz. Pour prendre en compte la présence du combustible dans le milieu de traitement, des expériences de traitement d'un mélange époxy-UO2 en thermo-balance ont été réalisées. Les résultats montrent l'absence d'un effet significatif de la présence du combustible. La deuxième partie est l'intégration des résultats expérimentaux obtenus dans le modèle. La modélisation du four est réalisée dans l'environnement COMSOL Multiphysics®. Les résultats montrent un bon accord avec les mesures expérimentales. Sur la base de cette modélisation, une amélioration du four d'essai a été proposée. A la fin de l'étape de pyrolyse, la phase solide résiduelle contient toujours de l'hydrogène. Pour minimiser cette quantité, l'oxydation du résidu de pyrolyse est une étape nécessaire. Deux types de procédés ont été proposés à savoir l'oxydation sous une atmosphère contrôlée en oxygène et la gazéification sous dioxyde de carbone qui permettent l'élimination du résidu de pyrolyse en laissant intègre le combustible uranium dans des conditions bien définies.

Mots clefs : traitement thermique, dioxyde d'uranium, résine époxy, étude expérimentale, modélisation

Abstract

In order to characterize nuclear fuels, samples are currently embedded in an epoxy polymer resin. In storage conditions, the presence of organic products in contact with highly radioactive material generates gas due to a radiolysis phenomenon. Samples management imposes the definition of a fuel and resin separation process. This work aims at developing a tool for the optimal design and control of a suitable heat treatment process. This development is based on experiments and on the modeling of the resin pyrolysis reactions coupled to mass, heat and momentum transfers. One of the difficulties of the study lies to the needed process control on various scales: i) on a global scale to represent the treatment conditions and ii) on a local scale to represent the conditions close to fuel material. This study uses a combined modeling - simulation approach with experiments carried out with the help of a thermo-balance for kinetic data acquisition, on the one hand and in an experimental oven, on the other hand. The process will be performed in two stages, resin pyrolysis and residue (Char) oxidation. Nuclear fuel can be oxidized during both stages. Indeed, the pyrolysis degrades the resin and generated pyrolysis gases, which produce an oxidizing atmosphere. Oxidation of pyrolysis residue can modify the structure of spent fuel and liberate fission gases. The resin pyrolysis produced incondensable gases, steam, tar and char. The final hydrogen content in the char has to be as low as possible and close to zero to be sure that the radiolysis phenomenon will never occur during of nuclear fuel storage. The process development has been carried out in stages. The first step is to investigate the overall kinetics of epoxy degradation and the determination of the generated gas kinetics. The influence of the presence of nuclear fuel is investigated with epoxy-UO2 mixture. The results showed no significant effect of the nuclear fuel presence. The second part is the coupling of kinetic model to the partial differential equations (mass, energy and momentum balance) to obtain a representative model of the oven in terms of temperature and chemical species composition. The Modeling of the oven is carried out using COMSOL Multiphysics® software. The results showed a good agreement with experimental measurements. After pyrolysis, char still contains significant amount of hydrogen. To minimize this quantity, the oxidation of the char is a necessary step. Two treatment types are proposed: An oxidation under a controlled oxygen atmosphere and carbon dioxide gasification. These methods are efficient to eliminate the residual of hydrogen content while keeping the fuel integrity.

Keywords: heat treatment, uranium dioxide, epoxy resin, experimental study, modeling