(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
18 avril 2019 (18.04.2019)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2019/073171 A1

(51) Classification internationale des brevets :
B02C 19/06 (2006.01) *B02C 25/00* (2006.01)
B02C 19/18 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2018/052507

(22) Date de dépôt international :
10 octobre 2018 (10.10.2018)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
17 59568 12 octobre 2017 (12.10.2017) FR

(71) Déposant : **COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES** [FR/FR] ; Bat le Ponant 25 rue Leblanc, 75015 Paris (FR).

(72) Inventeurs : **VAUDEZ, Stéphane** ; 2 rue du Puits de la Reille, 84000 AVIGNON (FR). **BROTHIER, Méryl** ; 380 avenue de Ravanasse, Villa 10, 13090 AIX EN PROVENCE (FR).

(74) Mandataire : **GUERRE, Fabien** ; BREVALEX, 95, rue d'Amsterdam, 75378 PARIS CEDEX 8 (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR,

(54) **Title:** DEVICE AND METHOD FOR CRYOGENIC GRINDING WITH CONFLUENT JETS

(54) **Titre :** DISPOSITIF ET PROCÉDÉ DE BROYAGE CRYOGÉNIQUE À JETS CONFLUENTS

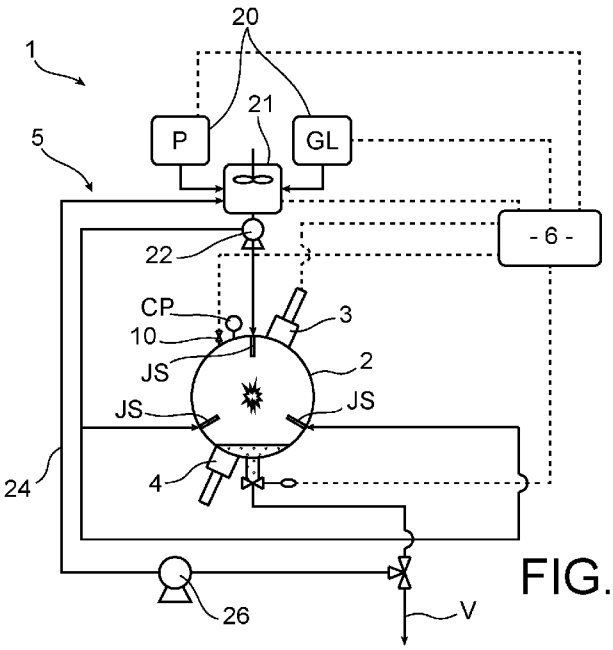


FIG. 2

(57) **Abstract:** The main subject of the invention is a device (1) for cryogenic grinding of powders, characterized in that it comprises: a thermally-insulated grinding tank (2), comprising n nozzles for distributing powder/liquefied gas suspension jets (JS) arranged so as to be confluent at an area in close proximity to the centre of the grinding tank (2), a laser particle size analysis device (3) associated with a backlighting device (4); a system (5) for generating and supplying powder/liquefied gas suspensions; a system (6) for processing data and controlling the grinding device (1), the laser particle size analysis device (3) being connected to said processing and control system (6).

(57) **Abrégé :** L'objet principal de l'invention est un dispositif de broyage (1) cryogénique de poudres, caractérisé en ce qu'il comporte:

WO 2019/073171 A1

[Suite sur la page suivante]

KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) **États désignés** *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*

— *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2(h))*

une cuve de broyage (2) calorifugée, comprenantn buses de distribution de jets de suspensions (JS) poudres/gaz liquéfié disposées de telle sorte à être confluents en une zone de proche voisinage du centre de la cuve de broyage (2), un dispositif d'analyse granulométrique laser (3) associé à un dispositif de contre éclairage (4); un système de génération et d'alimentation (5) en suspensions poudres/gaz liquéfié; un système de traitement de données et de pilotage (6) du dispositif de broyage (1), le dispositif d'analyse granulométrique laser (3) étant relié audit système de traitement et de pilotage (6).

DISPOSITIF ET PROCÉDÉ DE BROYAGE CRYOGÉNIQUE À JETS CONFLUENTS

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention se rapporte au domaine du broyage cryogénique de poudres, notamment les poudres d'actinides comprenant notamment les poudres d'oxydes d'uranium (UO_2) et/ou les poudres d'oxydes de plutonium (PuO_2), pour l'obtention de poudres à granulométrie maîtrisée et/ou des mélanges à granulométrie maîtrisée et à homogénéité accrue comparativement à des milieux granulaires obtenus par broyage et/ou mélange à sec.

L'invention trouve préférentiellement son application pour la fabrication de pièces en céramique nucléaires, à savoir la fabrication de combustible nucléaire, notamment des pastilles de combustible nucléaire.

L'invention propose ainsi un dispositif de broyage cryogénique de poudres à jets confluents de suspension formée par le mélange gaz liquéfié/poudre à broyer, ainsi qu'un procédé de broyage associé.

ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

Les opérations de broyage sont relativement courantes dans l'industrie et ce dans le cadre de nombreux domaines. Suivant les applications, il est mis en œuvre des broyeurs pouvant être très différents selon les charges à broyer et leur aptitude à la fragmentation tels que par exemple des broyeurs à couteaux, à fléaux, marteaux, à rouleau, à boulets, à jets, entre autres.

Ces différents dispositifs exploitent quatre grands mécanismes induisant la fragmentation de la charge à l'origine de la réduction de taille des particules constitutives de la charge à broyer, à savoir : l'impaction ; le cisaillement ; la compression ; et l'attrition.

Dans le cadre de la fabrication de pièces en céramique comme les combustibles nucléaires, il est classiquement et industriellement mis en œuvre des

broyeurs à boulets pour co-broyer des poudres d'oxydes d'uranium et de plutonium. Des documents comme la monographie « Process engineering of size reduction : ball milling », Austin L.G. et al., AIME, 1984 ou les brevets GB 189626501 A, US 6,473,336 A, US 2,235,985 A et US 2,041,287 A décrivent plusieurs versions de ces broyeurs à boulets pouvant être utilisés pour ce type d'application.

Il faut néanmoins noter que ces dispositifs souffrent de plusieurs inconvénients, et notamment : la pollution de la charge par l'abrasion induite au droit des boulets et de la cuve de broyage (pour minimiser cet effet, il est potentiellement utilisé des boulets en uranium pour l'application mettant en œuvre des poudres d'actinides) ; une difficulté à piloter le processus de broyage d'une manière continue afin d'éviter des phénomènes comme le surbroyage ou la réagglomération ; des cinétiques de broyage relativement longues induisant des temps d'opération à respecter qui sont contraignants (plusieurs heures de broyage nécessaires pour quelques centaines de grammes à dizaines de kilogrammes à traiter dans le cas des opérations sur combustibles nucléaires) sans quoi la charge broyée peut ne pas être suffisamment homogène et/ou broyée ; et la difficulté à pouvoir œuvrer en continu sans risque d'accumulation et de colmatage de la charge solide, surtout lorsque celle-ci est peu coulable, ce qui est fréquent pour le cas des poudres d'oxyde d'uranium et de plutonium.

Des évolutions ont donc été proposées avec notamment le brevet US 4,715,547 A mettant en œuvre un broyage en phase liquide. A noter que ce type de dispositif ne répond pas non plus à la problématique posée car les liquides envisagés sont des phases aqueuses ou organiques générant des risques (criticité, radiolyse,…) et des effluents très contraignants pour certaines charges à broyer (poudres de matière fissile, réagissant avec l'eau ou certains organiques,…).

Sachant que pour minimiser les énergies à mettre en œuvre lors du broyage, il est aussi possible de rendre fragile le matériau en le refroidissant à des températures relativement basses, à savoir classiquement inférieures à -50°C, certains dispositifs de broyage connus mettent en œuvre un refroidissement cryogénique de la charge à broyer avant de la traiter, comme décrit dans la demande WO 2008/110517 A1. Il faut tout de même noter que ce type de broyeur cryogénique ne permet pas d'avoir un broyage

rapide comme ce qui est atteignable en voie liquide. D'autres dispositifs comme ceux décrits dans US 3,734,412 A, EP 2 535 114 A1, GB 1 508 941 A1 ou EP 1 405 927 A1 mettent en œuvre des suspensions constituées d'un gaz liquéfié et d'une charge à broyer favorisant l'efficacité du broyage et du mélange. Néanmoins, ces dispositifs mettent en œuvre des média de broyage qui induisent un risque de pollutions accrus. Par ailleurs, ils n'intègrent pas d'élément permettant d'optimiser leur pilotage et d'en assurer une véritable conduite en continue.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

En conséquence, Il existe ainsi un besoin pour proposer un nouveau type de dispositif et de procédé de broyage cryogénique de poudres, notamment de poudres d'actinides. En particulier, il existe un besoin de disposer d'un dispositif de broyage mettant en œuvre un mélange de gaz liquéfié/poudre permettant une mise en suspension de la charge granulaire à broyer, ou à broyer et à mélanger.

Au-delà de la diminution de la granulométrie de la charge, il existe plus précisément un besoin pour pouvoir concomitamment :

- minimiser l'énergie de broyage à appliquer pour cette opération,
- améliorer l'homogénéité des mélanges de poudres à broyer,
- minimiser les quantités de gaz liquéfié à mettre en œuvre,
- limiter les pollutions des poudres à broyer,
- limiter les échauffements des poudres,
- éviter la génération d'effluents liquide (aqueux ou organiques),
- limiter les risques de criticité lors de la mise en œuvre de matière fissile,
- augmenter les cinétiques de broyage,
- assurer une opération continue et pilotée du broyage de la charge.

L'invention a pour but de remédier au moins partiellement aux besoins mentionnés précédemment et aux inconvénients relatifs aux réalisations de l'art antérieur, notamment celles précitées ci-avant.

L'invention a pour objet, selon l'un de ses aspects, un dispositif de broyage cryogénique de poudres, notamment de poudres d'actinides, caractérisé en ce qu'il comporte :

- une cuve de broyage calorifugée et pressurisée, notamment entre 1 bar et 40 bars absolus, afin de pouvoir notamment limiter les pertes thermiques, comprenant :
- n buses de distribution de jets de suspensions poudres/gaz liquéfié disposées de telle sorte à être confluents en une zone de proche voisinage du centre de la cuve de broyage, pour permettre l'impaction des suspensions à broyer en minimisant, voire éliminant, l'impact sur les parois de la cuve de broyage,
- un dispositif d'analyse granulométrique laser associé à un dispositif de contre éclairage,
- un système de génération et d'alimentation en suspensions poudres/gaz liquéfié,
- un système de traitement de données et de pilotage du dispositif de broyage, le dispositif d'analyse granulométrique laser étant relié audit système de traitement et de pilotage.

De façon avantageuse, la présente invention s'appuie sur plusieurs éléments du dispositif de broyage, celui-ci ne comportant aucun support au média de broyage pour éviter toute pollution par abrasion entre les poudres à broyer et le corps du dispositif. Ceci est rendu possible par l'usage de jets confluents transportant par mise en suspension la charge à broyer et la faisant se collisionner à des vitesses, et donc des énergies, maîtrisées au droit de la zone de rencontre des jets.

Il faut noter que, dans l'art antérieur, il existe des broyeurs à jets pour partie cryogénique mais ceux-ci sont dans la plupart des cas des broyeurs à jet d'air qui nécessitent la mise en œuvre de débits de gaz relativement important pour permettre l'application d'une quantité de mouvement suffisante à la charge à broyer.

Parmi les effets techniques exploités avantageusement dans la présente invention, on peut notamment citer le broyage sans pollution des poudres en utilisant une configuration de broyage à n jets. La confluence des jets est avantageusement réglée de telle sorte que l'angle entre deux buses adjacentes soit égal à $2\pi/n$ radian, et que les

quantités de mouvement (qm) de chacun des jets soient égales. Ceci est rendu possible par l'imposition d'une pression équivalente au droit de chaque buse, ces dernières ayant le même diamètre interne de distribution pour garantir un même débit et même vitesse d'injection.

Il est à noter que, de façon habituelle, un fluide cryogénique désigne ici un gaz liquéfié conservé à l'état liquide à basse température. Ce gaz liquéfié est inerte chimiquement dans les conditions de mise en œuvre de l'invention, pour les poudres à mélanger.

Le dispositif de broyage selon l'invention peut en outre comporter l'une ou plusieurs des caractéristiques suivantes prises isolément ou suivant toutes combinaisons techniques possibles.

Les n buses de distribution de jets peuvent être disposés dans un plan et l'angle formé par les axes de deux buses adjacentes peut être égal à $2\pi/n$ radian.

Le dispositif de broyage peut comporter en outre une soupape de décharge pour permettre de limiter la pression au sein de la cuve de broyage.

De plus, le système de génération et d'alimentation en suspensions poudres/gaz liquéfié, peut comprendre :

- un doseur de poudres et de gaz liquéfié,
- un mélangeur de poudres et de gaz liquéfié pour former les suspensions à introduire dans la cuve de broyage,
- une pompe de distribution, ou surpresseur, pour introduire les suspensions poudres/gaz liquéfié au droit des n buses de distribution de jets,
- une boucle de recirculation des suspensions après introduction dans la cuve de broyage par le biais d'une vanne de recirculation et d'une pompe permettant de réinjecter les suspensions dans le mélangeur du système de génération et d'alimentation.

Le dispositif de broyage peut également comporter un dispositif de charge électrostatique des poudres à broyer.

Le dispositif de broyage peut de plus comporter un dispositif piézoélectrique et/ou une sonotrode pour l'application de vibrations mécaniques et/ou acoustiques en cas de besoin.

Le système de traitement de données et de pilotage peut s'appuyer sur la récupération et le traitement des paramètres suivants :

- débit et/ou pression d'injection imposés par la pompe de distribution,

- débits imposés par les doseurs de poudres et de gaz liquéfié, autrement dit de charge solide et liquide,

- granulométrie des suspensions.

De plus, le système de traitement de données et de pilotage peut permettre de régler par rétroaction ces paramètres pour garantir notamment le maintien en pression de la cuve de broyage, l'obtention de la granulométrie cible de la charge solide à broyer par augmentation ou diminution du débit d'injection, du nombre de cycles de recirculation par unité de temps, du temps de broyage.

En outre, l'invention a encore pour objet, selon un autre de ses aspects, un procédé de broyage cryogénique de poudres, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre au moyen d'un dispositif tel que défini précédemment, et en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

- introduction de suspensions poudres /gaz liquéfié au travers des n buses de distribution à un débit distribuer de façon uniforme par le biais de chaque buse de distribution,

- pilotage des débits et recirculations des suspensions en fonction de l'efficacité attendue évaluée par le biais du système de traitement de données et de pilotage intégrant le suivi de la granulométrie par le biais du dispositif d'analyse granulométrique laser.

Le procédé peut éventuellement comporter l'étape de chargement électrostatique de poudres avant l'opération de broyage.

De plus, le procédé peut comporter une étape de dosage de la charge solide granulaire à broyer et de la quantité de gaz liquéfié. Il peut également comporter l'étape de mélange de la charge solide et du gaz liquéfié.

Le dispositif et le procédé de broyage selon l'invention peuvent comporter l'une quelconque des caractéristiques énoncées dans la description, prises isolément ou selon toutes combinaisons techniquement possibles avec d'autres caractéristiques.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

L'invention pourra être mieux comprise à la lecture de la description détaillée qui va suivre, d'exemples de mise en œuvre non limitatifs de celle-ci, ainsi qu'à l'examen des figures, schématiques et partielles, du dessin annexé, sur lequel :

- la figure 1 illustre schématiquement un exemple de cuve de broyage pour un dispositif de broyage conforme à l'invention,
- la figure 2 illustre schématiquement un exemple de dispositif de broyage conforme à l'invention utilisant la cuve de broyage de la figure 1,
- la figure 3 illustre les principaux comportements sous cisaillement de la suspension de poudres pouvant être rencontrés, les courbes correspondant respectivement à un fluide à seuil, un fluide rhéofluidifiant et un fluide newtonien,
- la figure 4 illustre la viscosité d'une suspension de poudres dans l'azote liquide en fonction de la fraction volumique de poudre pour deux valeurs de la fraction volumique d'empilement maximal,
- la figure 5 illustre l'établissement de la vitesse de sédimentation réduite, c'est-à-dire rendue adimensionnelle, en fonction du temps,
- la figure 6 illustre les vitesses de sédimentation, particule seule ou en suspension en fonction du rayon des particules, pour deux types de gaz liquéfiés,
- la figure 7 illustre les projections des vecteurs des quantités de mouvement dans le repère constitué par le plan formé par les jets confluents,
- la figure 8 représente l'évolution de la granulométrie de poudres en fonction du temps de broyage dans un broyeur à boulets, soit précisément l'évolution du pourcentage volumique par rapport à la taille,
- les figures 9A et 9B illustrent, respectivement avant broyage et après broyage, des évolutions de granulométries, et
- la figure 10 est un schéma qui permet la comparaison des voies de broyage (voie de référence simple mélange, voie broyeur à boulets en phase sèche et broyeur voie N_2L selon l'invention).

Dans l'ensemble de ces figures, des références identiques peuvent désigner des éléments identiques ou analogues.

De plus, les différentes parties représentées sur les figures ne le sont pas nécessairement selon une échelle uniforme, pour rendre les figures plus lisibles.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

Il est noté que dans les exemples de réalisation décrits ci-après, les poudres considérées sont des poudres d'actinides permettant la fabrication de pastilles de combustible nucléaire. De plus, le fluide cryogénique considéré est ici de l'azote liquéfié. Toutefois, l'invention n'est pas limitée à ces choix.

En référence à la figure 1, on a représenté un exemple de cuve de broyage 2 pour un dispositif de broyage 1 conforme à l'invention.

La cuve de broyage 2 est un broyeur à jets confluents permettant de limiter la pollution des poudres. Sur la figure 1, la référence 11 désigne une vanne guillotine de vidange, ou encore vanne de soutirage ou de recirculation, la référence 10 désigne une soupape de décharge pour régler la pression de fonctionnement, la référence JS désigne les jets de suspensions poudres/gaz liquéfié, la référence ZI désigne la zone d'impact, les références Jn, Jn+1 et Jn+2 désignent respectivement les jets n, n+1 et n+2 de la suspension chargée, et la référence Z désigne une portion agrandie à gauche de la figure 1 de la zone figurant à droite. L'angle α est égal à $2\pi/3$ radian car il y a ici 3 jets.

Plus précisément, le broyage sans pollution des poudres P en utilisant une configuration de broyage à n jets repose sur la confluence des jets réglée de telle sorte que :

- l'angle entre deux buses des jets adjacents est égal à $2\pi/n$ radian,
- les quantités de mouvement (qm) de chacun des jets sont égales.

Ceci est rendu possible par l'imposition d'une pression équivalente au droit de chaque buse, ces dernières ayant le même diamètre interne de distribution pour garantir un même débit et une même vitesse d'injection.

En référence à la figure 2, on a représenté de façon schématique un exemple de dispositif de broyage 1 conforme à l'invention.

Ainsi, le dispositif de broyage 1 comporte une cuve de broyage 2 calorifugée telle que décrite en référence à la figure 1, laquelle comporte de plus un dispositif

d'analyse granulométrique laser 3 associé à un dispositif de contre éclairage 4, un système de génération et d'alimentation 5 en suspensions poudres/gaz liquéfié, et un système de traitement de données et de pilotage 6 du dispositif de broyage 1, le dispositif d'analyse granulométrique laser 3 étant relié à ce système de traitement et de pilotage 6.

Plus précisément, le système de génération et d'alimentation 5 en suspensions poudres/gaz liquéfié, comprend : un doseur 20 de poudres P et de gaz liquéfié GL, un mélangeur 21 de poudres P et de gaz liquéfié GL pour former les suspensions à introduire dans la cuve de broyage 2, une pompe de distribution 22 pour introduire les suspensions poudres/gaz liquéfié au droit des n buses de distribution de jets JS, et une boucle de recirculation 24 des suspensions après introduction dans la cuve de broyage 2 par le biais de la vanne de recirculation 11 et d'une pompe 26, ou circulateur, permettant de réinjecter les suspensions dans le mélangeur 21 du système de génération et d'alimentation 5.

De plus, sur la figure 2, la référence CP désigne un capteur de pression et la référence V désigne la vidange. En outre, bien que non représenté, le dispositif de broyage 2 peut comporter un dispositif de charge électrostatique des poudres (P) à broyer, et également un dispositif piézoélectrique et/ou une sonotrode pour l'application de vibrations mécaniques et/ou acoustiques en cas de besoin.

Afin de dimensionner le dispositif de broyage cryogénique ou broyeur 1, il est tout d'abord nécessaire de pouvoir estimer la viscosité de la suspension.

La présence de poudre dans la suspension induit une perturbation des champs de vitesses par rapport à un fluide non chargé de particules.

En première approche, il est possible d'indiquer que la viscosité peut être considérée comme proportionnelle à la concentration en particules solides.

Un certain nombre de modèles sont exploitables pour exprimer la viscosité η comme une fonction de ϕ (fraction volumique de solide en considérant la suspension à broyer). Parmi ceux-ci, il est possible de retenir en première approche le modèle de Quemada : $\eta = \eta f \times (1 - (\phi/\phi m))^{-2}$

avec :

ϕm : fraction volumique d'empilement maximal,

ηf : viscosité du fluide interstitiel.

En fonction de la concentration en poudre, la suspension peut alors avoir plusieurs types de comportement. La figure 3 illustre les principaux comportements sous cisaillement de la suspension de poudres pouvant être rencontrés, les courbes A1, A2 et A3 correspondant respectivement à un fluide à seuil, un fluide rhéofluidifiant et un fluide newtonien.

Plus précisément, la majorité des fluides, comme les dispersions, se comporte comme des fluides dits non-newtoniens dépendant de la vitesse de cisaillement. Les deux comportements les plus courants sont :

- rhéofluidifiant : la viscosité décroît lorsque le cisaillement augmente ce qui est souvent le cas pour des suspensions. Les particules s'organisent sous l'effet de l'écoulement et le cisaillement par des forces hydrodynamiques qui peuvent causer la rupture d'agrégats ;
- rhéoépaississant : la viscosité augmente lorsque le cisaillement augmente. Ce caractère est moins marqué pour les suspensions et n'apparaît principalement que pour des dispersions très concentrées. Dans ce cas, l'augmentation du cisaillement entraîne une modification de l'ordre dans la dispersion et une réorganisation causant l'augmentation de la viscosité.

Dans la présente invention, il est recherché un comportement de suspension autant que possible stable et/ou permettant sa mise en œuvre d'un point de vue rhéologique. Il faut donc trouver un compromis entre viscosité et taux de charge. La figure 4 illustre la viscosité vi, en Pa.s, d'une suspension de poudres dans l'azote liquide en fonction de la fraction volumique fv de poudre pour deux valeurs de la fraction volumique d'empilement maximal, $\phi m = 0,74$ (taux maximal pour des particules sphériques monomodale) et $\phi m = 0,64$ pour une approche aléatoire.

Le comportement des suspensions issues du broyage cryogénique en phase liquide est aussi fonction des phénomènes de sédimentation, phénomènes permettant de préciser la stabilité de ces suspensions. La vitesse de sédimentation des particules (v_P) peut être décrite par l'expression suivante : $v_P = v_{ps} . (1-c)^{4,8}$, avec v_{ps} : vitesse de sédimentation d'une particule individuelle, et c : concentration volumique en particules.

Sachant que v_{PS} peut être décrite par l'équation suivante pour des conditions de sédimentation pilotées par les conditions de Stockes : $v_{PS} = 2.r^2 . g. (\rho_p-\rho_f)/(9.\mu)$,

avec :

r : rayon des particules ;

ρ_p : masse volumique des particules ;

ρ_f : masse volumique du gaz liquéfié.

La figure 5 illustre l'établissement de la vitesse de sédimentation vp réduite, c'est-à-dire rendue adimensionnelle, en m/s, en fonction du temps t, en s.

De plus, la figure 6 illustre les vitesses de sédimentation vp, particule seule ou en suspension (hypothèse retenue : concentration de 40% volumique de particules monodispersées), en m/s, en fonction du rayon r des particules, en m, et pour deux types de gaz liquéfiés. Plus précisément, C1, C2, C3 et C4 représentent respectivement les vitesses de sédimentation pour N_2 liquéfié avec suspension, CO_2 liquéfié avec suspension, N_2 liquéfié sans suspension et CO_2 liquéfié sans suspension.

On peut remarquer qu'il est plus avantageux d'un point de vue stabilité des suspensions, toute autre chose étant égale par ailleurs, d'utiliser de l'azote plutôt que du CO_2, du fait notamment de la plus faible viscosité du CO_2.

A noter néanmoins qu'un certain nombre de composés organiques sont solubles dans le CO_2 liquide, ce qui peut permettre de mettre en œuvre des stabilisants ou des liants directement dans la suspension.

Exemple de réalisation

D'une manière générale, le broyage en phase liquide peut être considéré plus efficace qu'en phase sèche dans la mesure où il peut favoriser la désagglomération des poudres et permet de garder en suspension les fines, ce qui induit un broyage ciblé des grosses particules. Par ailleurs, dans le cas de la présente invention, l'emploi de gaz liquéfié GL rend fragile mécaniquement, du fait du fort refroidissement imposé, les matériaux à broyer, ce qui rend encore plus efficace l'opération de broyage.

De fait, sachant par ailleurs qu'une suspension génère des turbulences et une entropie de mélange supérieure à ce qui peut être obtenu en phase sèche pour une

même énergie transmise au broyeur, il est possible d'estimer que la durée de broyage nécessaire en phase liquide est inférieure à celle nécessaire à appliquer en phase sèche.

Par ailleurs, d'une manière générale également, afin de limiter l'évaporation du gaz liquéfié GL, le dispositif de broyage 1 sera conçu avec un souci d'isolation thermique (vase dewar, calorifuge spécifique, ...) et les poudres P à broyer pourront avantageusement et préalablement à la mise en contact avec l'azote liquide être refroidies. En outre, cela peut également être fait pour éviter des phénomènes de caléfaction. Pour ce faire, idéalement la température des poudres P serait diminuée en dessous de la température de Leidenfrost du gaz liquéfié utilisé, soit de l'ordre de -73°C pour l'azote liquide, tel que décrit dans « Gouttes inertielles : de la caléfaction à l'étalement », A.L. HIMBERT BIANCE, Thèse de doctorat de Paris VI, 2004.

Energie du dispositif de broyage

Le dispositif de broyage 1, ou broyeur, est tout d'abord défini par son énergie de broyage. A l'inverse des broyeurs à média, le broyeur 1 de la présente invention est configuré de telle sorte que l'énergie injectée soit préférentiellement appliquée à la charge à broyer.

L'énergie E appliquée à la charge à broyer peut être évaluée selon l'expression suivante : $E = ½\ mv^2$,

où :

m représente une masse donnée de suspension à broyer ;

v représente la vitesse des jets JS au point d'impact.

En introduisant les notions de masse volumique de la suspension (ρ), débit de distribution unitaire par buse (Q), et temps de broyage (t), E peut alors s'exprimer par l'expression suivante : $E = 2 . \rho . Q . t . v^2$.

La figure 7 illustre les projections des quantités de mouvement dans le repère constitué par le plan formé par les jets confluents JS.

La composante de l'énergie E appliquée à la charge selon la composante x, notée E_x, peut s'exprimer comme suit :

$$E_x = ½\ m.v^2 = ½ . \rho . \text{Vol.} (2.v. \cos(\alpha-\pi/2))^2$$

$$E_x = ½\ \rho . v^3.\pi.d^2 . \Delta t . [\cos (2/n.\pi-\pi/2)]^2$$

avec :

ρ : masse volumique de la suspension ;

d : diamètre du jet ;

v : vitesse du jet ;

Δt : intervalle de temps considéré pour évaluer l'énergie appliquée ;

n : nombre de jets.

En ce qui concerne la composante y de l'énergie, notée E_y, on obtient :

$E_y = ½\ m.v^2 = ½.\ \rho.\ Vol.\ (2.v.\ \sin(\alpha-\pi/2))^2$.

L'intérêt ici avec ce type de broyeur est d'appliquer une énergie directement au milieu à broyer/désagglomérer.

L'économie d'énergie est dès lors très importante comparativement à d'autres broyeurs où l'énergie réellement appliquée aux matériaux à broyer ne représente que quelques pourcentages de l'énergie totale appliquée au broyeur.

A noter par ailleurs que ce broyeur selon l'invention est plutôt pertinent pour des poudres très abrasives et/ou devant subir le moins de pollution possible puisqu'il n'est pas fait usage de média de broyage. Ceci réduit de fait les risques de pollution.

Pour une vitesse débitant donnée v, une longueur L de tuyauterie de diamètre D, la perte de charge induite par un liquide circulant de masse volumique ρ s'exprime comme suit : $\Delta p = \lambda.(\rho v^2/2).(L/D)$

avec : $\lambda=64/Re$ et $Re = \rho v.D/\mu$.

En considérant un broyage à une seule passe, puis N passes, l'énergie de broyage peut être évaluée comme selon le tableau 1 ci-dessous :

Paramètre du dispositif de broyage	Valeurs
Taux de solide de la suspension	20 %
Masse volumique du gaz liquéfié	800 kg/m^3
Masse volumique de la charge à broyer (d apparente de la charge = 2)	2000 kg/m^3
Viscosité de la suspension (Pa.s)	0,5
Vitesse d'injection (m/s)	10
Perte de charge sur la section d'injection (bar)	32
Puissance de broyage/passe et par kg	525 W/kg
Nombre de passe par heure	30
Volume de la cuve	100 l
Capacité	280 kg/h
Nombre de jets	3

Tableau 1

Typiquement, les granulométries de la charge à broyer varient en fonction du temps de broyage. Par exemple, dans le cadre d'un broyage via broyeur à boulets, les courbes d'évolution de la granulométrie peuvent être données par la figure 8 qui représente l'évolution de la granulométrie de poudres en fonction du temps de broyage dans un broyeur à boulets, soit précisément l'évolution du pourcentage volumique %vol par rapport à la taille Ta, les courbes t1, t2 et t3 représentant respectivement un temps t = 10.xh, un temps t = xh et un temps t = 0.

A noter qu'en phase liquide, l'énergie transmise à la charge à broyer est supérieure à celle transmise en phase sèche. L'économie d'énergie peut atteindre près de 30%.

Pour des énergies appliquées de l'ordre de 100 Wh/g, le broyeur 1 selon l'invention permet d'obtenir les granulométries suivantes pour un système granulaire à broyer défini par le tableau 2 ci-après :

Poudres à broyer	UO_2	CeO_2
Surface spécifique avant broyage (m^2/g)	2,8	7,8
Teneur du mélange (%)	70	30
Surface spécifique après broyage (m^2/g)	4,2	

Tableau 2

Par ailleurs, les figures 9A et 9B illustrent, respectivement avant broyage et après broyage, des évolutions de granulométries.

Il faut par ailleurs noter que l'homogénéité en termes de répartition d'uranium et de cérium est meilleure qu'avec les autres moyens de broyage/mélange connus.

La figure 10 permet la comparaison des voies de broyage (voie de référence simple mélange, voie broyeur à boulets en phase sèche et broyeur voie N_2L selon l'invention), et notamment permet de situer la haute homogénéité du mélange granulaire broyé par la présente invention et ce en un temps de broyage réduit comparativement au mode de broyage de référence (i.e. via broyeur à boulets en voie sèche).

Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux exemples de réalisation qui viennent d'être décrits. Diverses modifications peuvent y être apportées par l'homme du métier.

REVENDICATIONS

1. Dispositif de broyage (1) cryogénique de poudres (P), caractérisé en ce qu'il comporte :

- une cuve de broyage (2) calorifugée et pressurisée, comprenant :

- n buses de distribution de jets de suspensions (JS) poudres/gaz liquéfié disposées de telle sorte à être confluents en une zone de proche voisinage du centre de la cuve de broyage (2),

- un dispositif d'analyse granulométrique laser (3) associé à un dispositif de contre éclairage (4),

- un système de génération et d'alimentation (5) en suspensions poudres/gaz liquéfié,

- un système de traitement de données et de pilotage (6) du dispositif de broyage (1), le dispositif d'analyse granulométrique laser (3) étant relié audit système de traitement et de pilotage (6).

2. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce que les n buses de distribution de jets (JS) sont disposées dans un plan et en ce que l'angle (α) formé par les axes de deux buses (JS) adjacentes est égal à $2\pi/n$ radian.

3. Dispositif selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il comporte en outre une soupape de décharge (10).

4. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le système de génération et d'alimentation (5) en suspensions poudres/gaz liquéfié, comprend :

- un doseur (20) de poudres (P) et de gaz liquéfié (GL),

- un mélangeur (21) de poudres (P) et de gaz liquéfié (GL) pour former les suspensions à introduire dans la cuve de broyage (2),

- une pompe de distribution (22) pour introduire les suspensions poudres/gaz liquéfié au droit des n buses de distribution de jets (JS),

- une boucle de recirculation (24) des suspensions après introduction dans la cuve de broyage (2) par le biais d'une vanne de recirculation (11) et d'une pompe (26) permettant de réinjecter les suspensions dans le mélangeur (21) du système de génération et d'alimentation (5).

5. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le dispositif de broyage (2) comporte en outre un dispositif de charge électrostatique des poudres (P) à broyer.

6. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le dispositif de broyage (2) comporte en outre un dispositif piézoélectrique et/ou une sonotrode pour l'application de vibrations mécaniques et/ou acoustiques.

7. Procédé de broyage cryogénique de poudres (P), caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre au moyen d'un dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, et en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

- introduction de suspensions poudres (P)/gaz liquéfié (GL) au travers des n buses de distribution (JS) à un débit distribuer de façon uniforme par le biais de chaque buse de distribution (JS),

- pilotage des débits et recirculations des suspensions en fonction de l'efficacité attendue évaluée par le biais du système de traitement de données et de pilotage (6) intégrant le suivi de la granulométrie par le biais du dispositif d'analyse granulométrique laser (3).

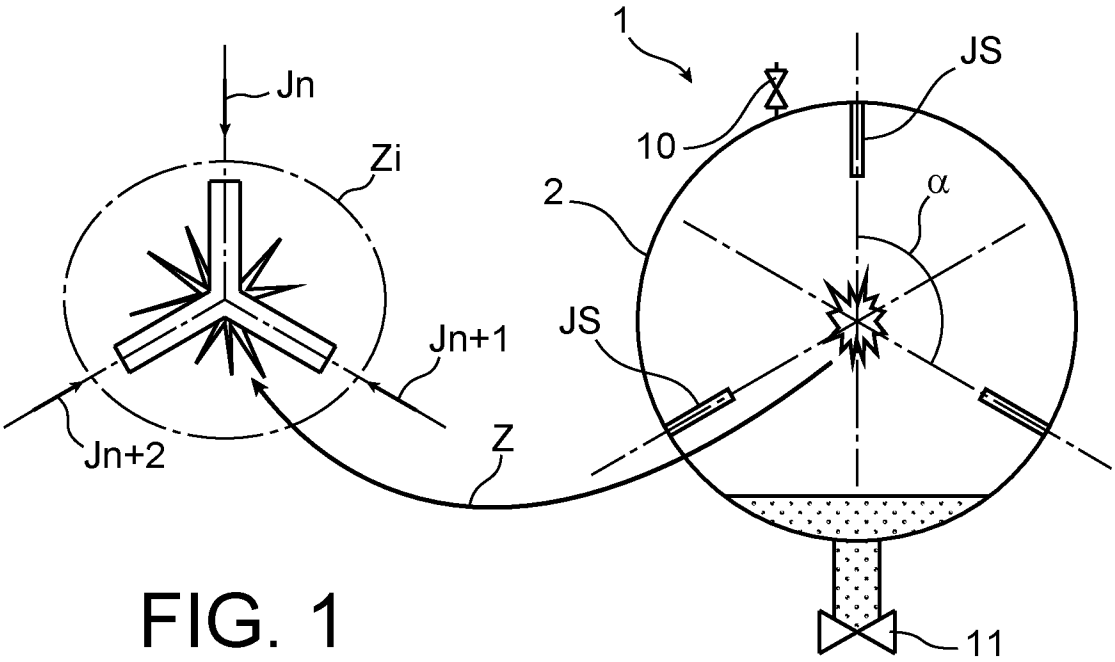

Jn
Zi
Jn+1
Jn+2
Z
1
JS
10
2
α
JS
11

FIG. 1

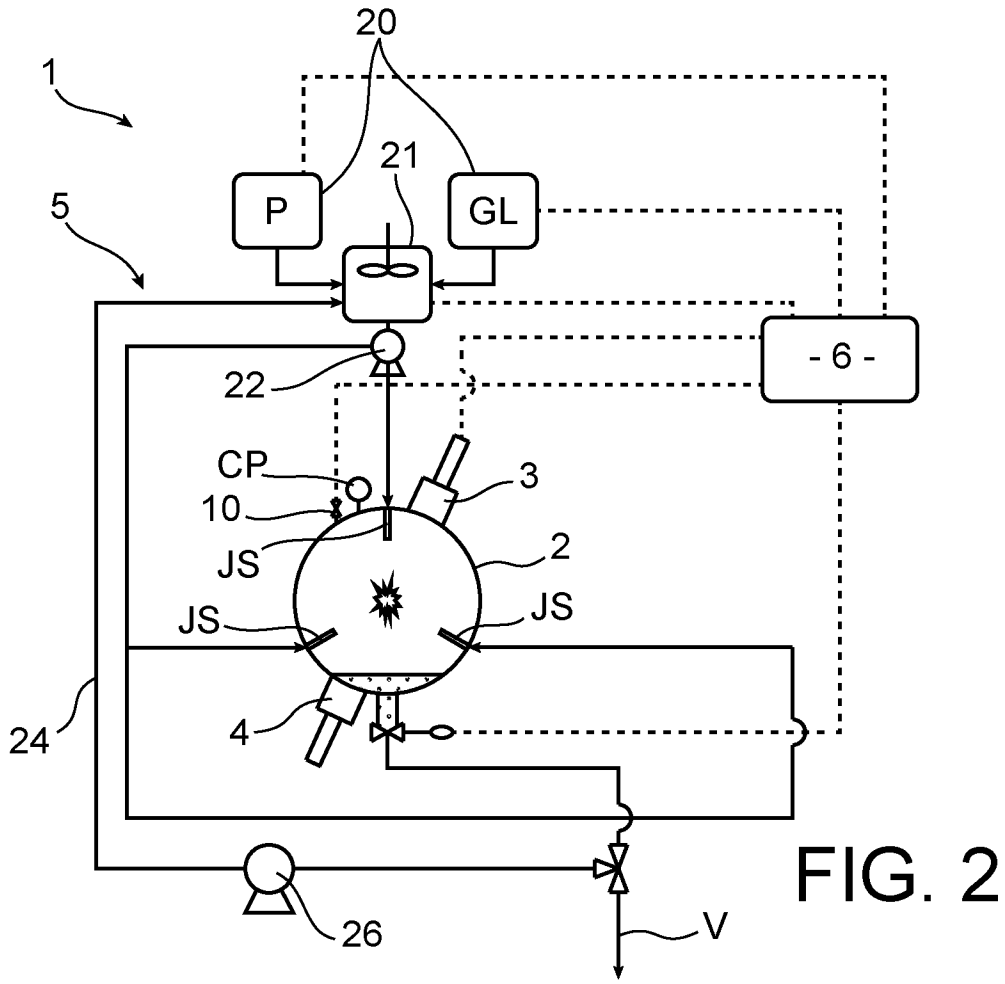

20
1
21
5
P
GL
- 6 -
22
CP
3
10
2
JS
JS
JS
24
4
26
V

FIG. 2

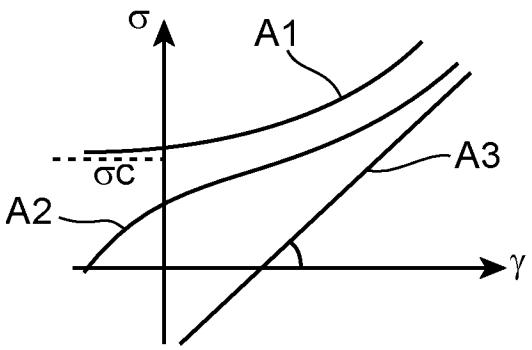

σ
A1
σc
A3
A2
γ

FIG. 3

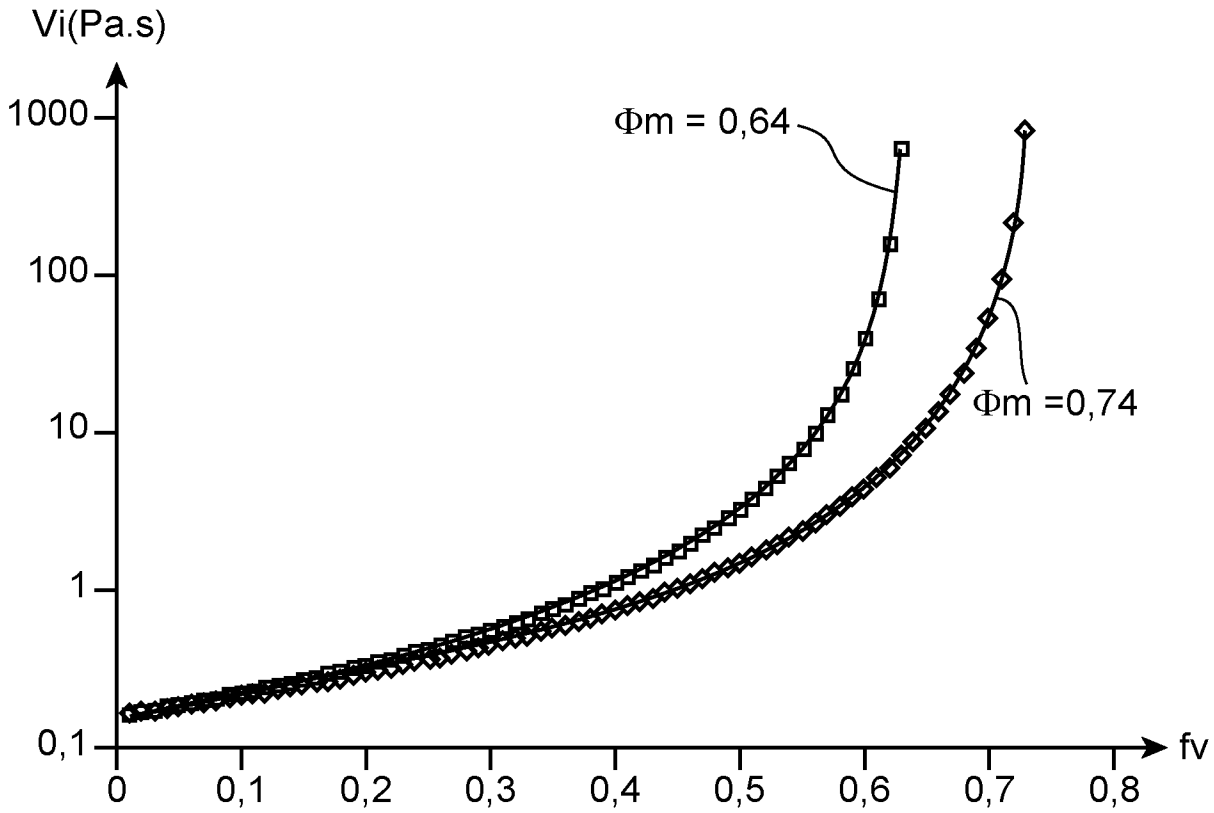

Vi(Pa.s)
1000
100
10
1
0,1
Φm = 0,64
Φm =0,74
fv
0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8

FIG. 4

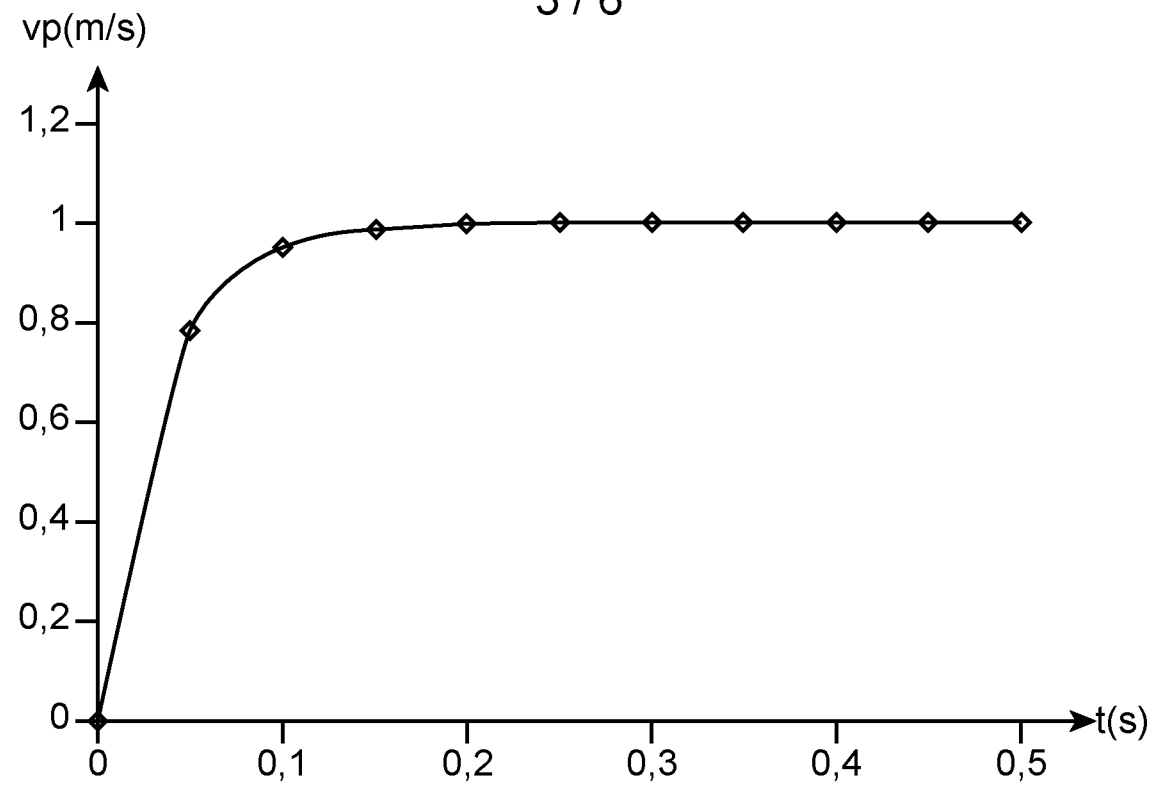

vp(m/s)
1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
t(s)
0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5

FIG. 5

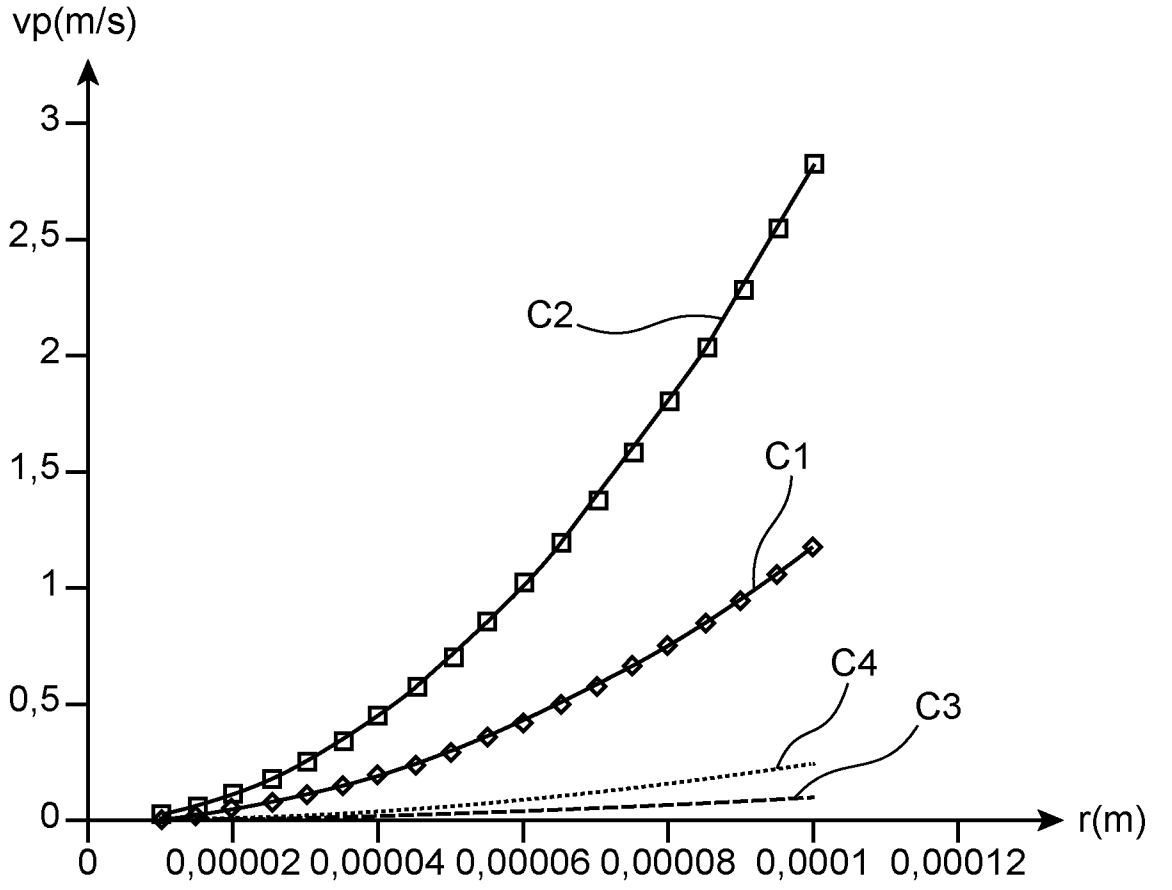

vp(m/s)
3
2,5
2
1,5
1
0,5
0
r(m)
0
0,00002
0,00004
0,00006
0,00008
0,0001
0,00012
C2
C1
C4
C3

FIG. 6

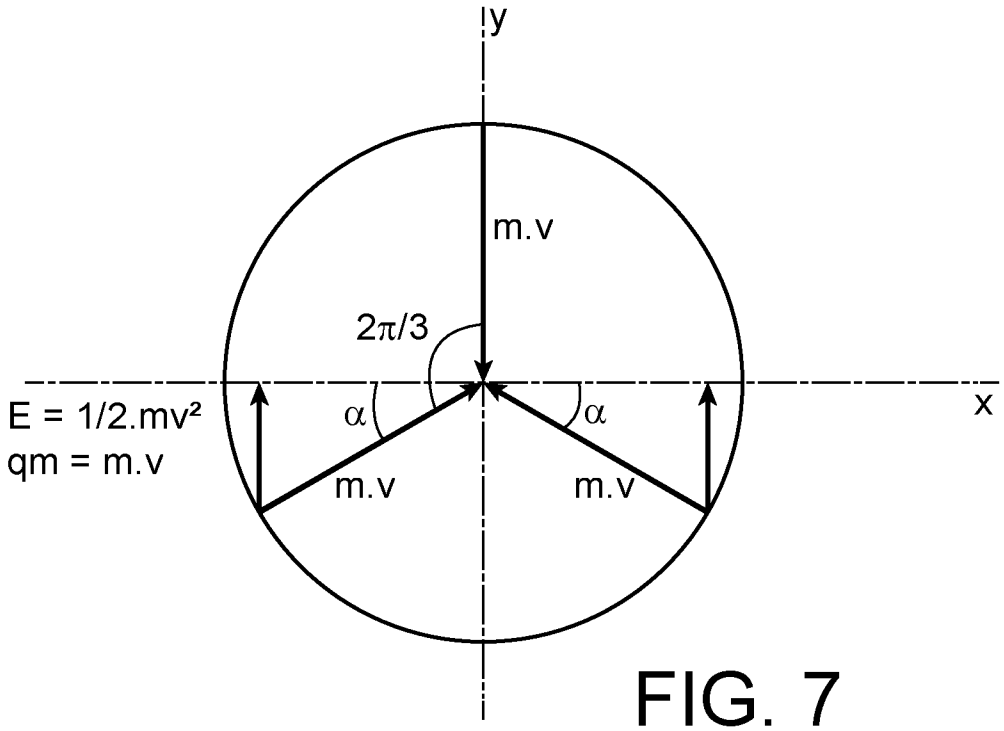


FIG. 7

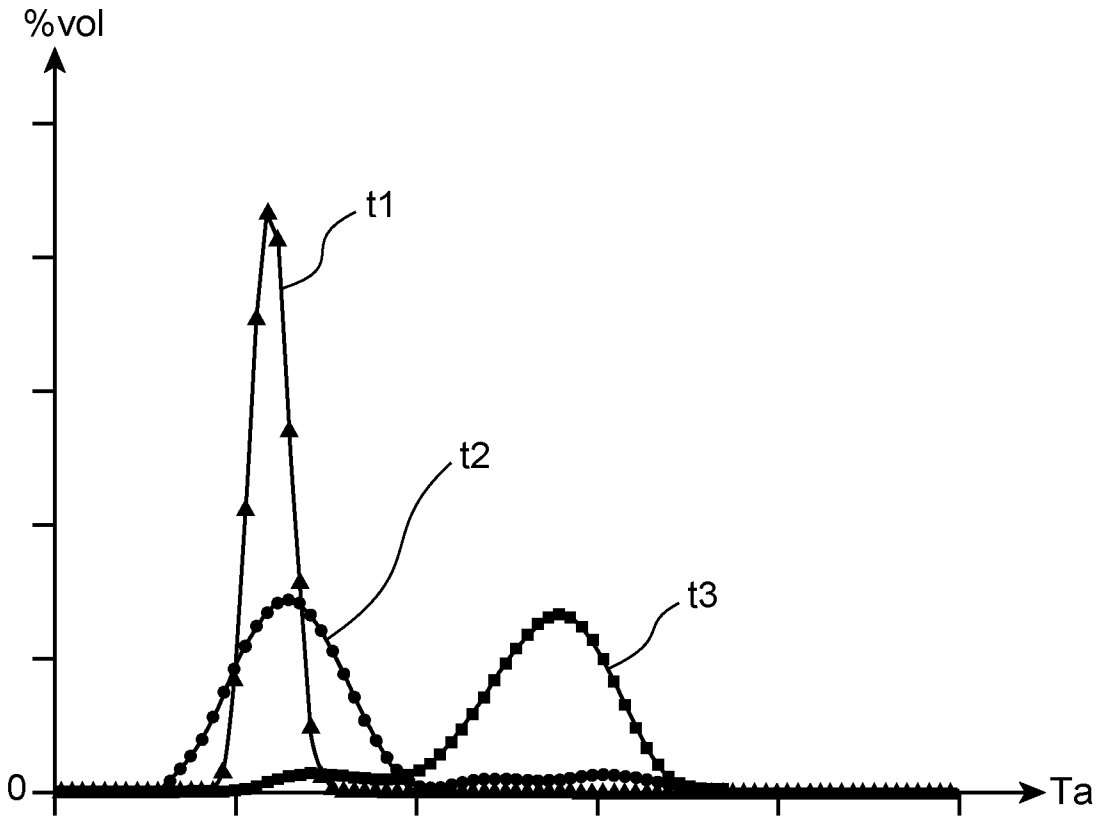


FIG. 8

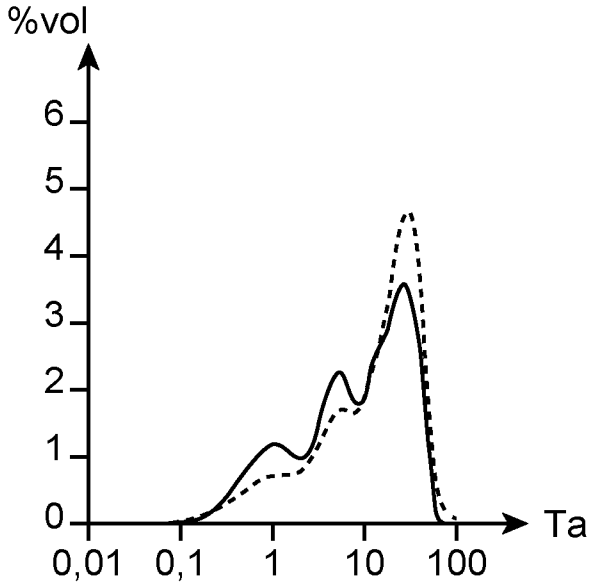


FIG. 9A

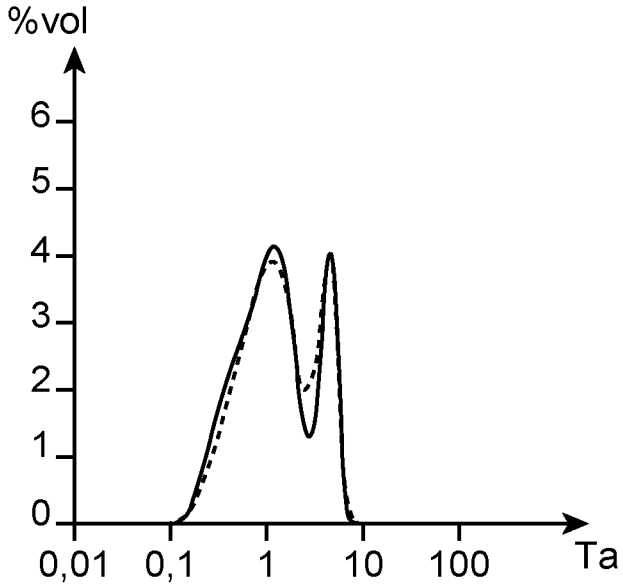


FIG. 9B

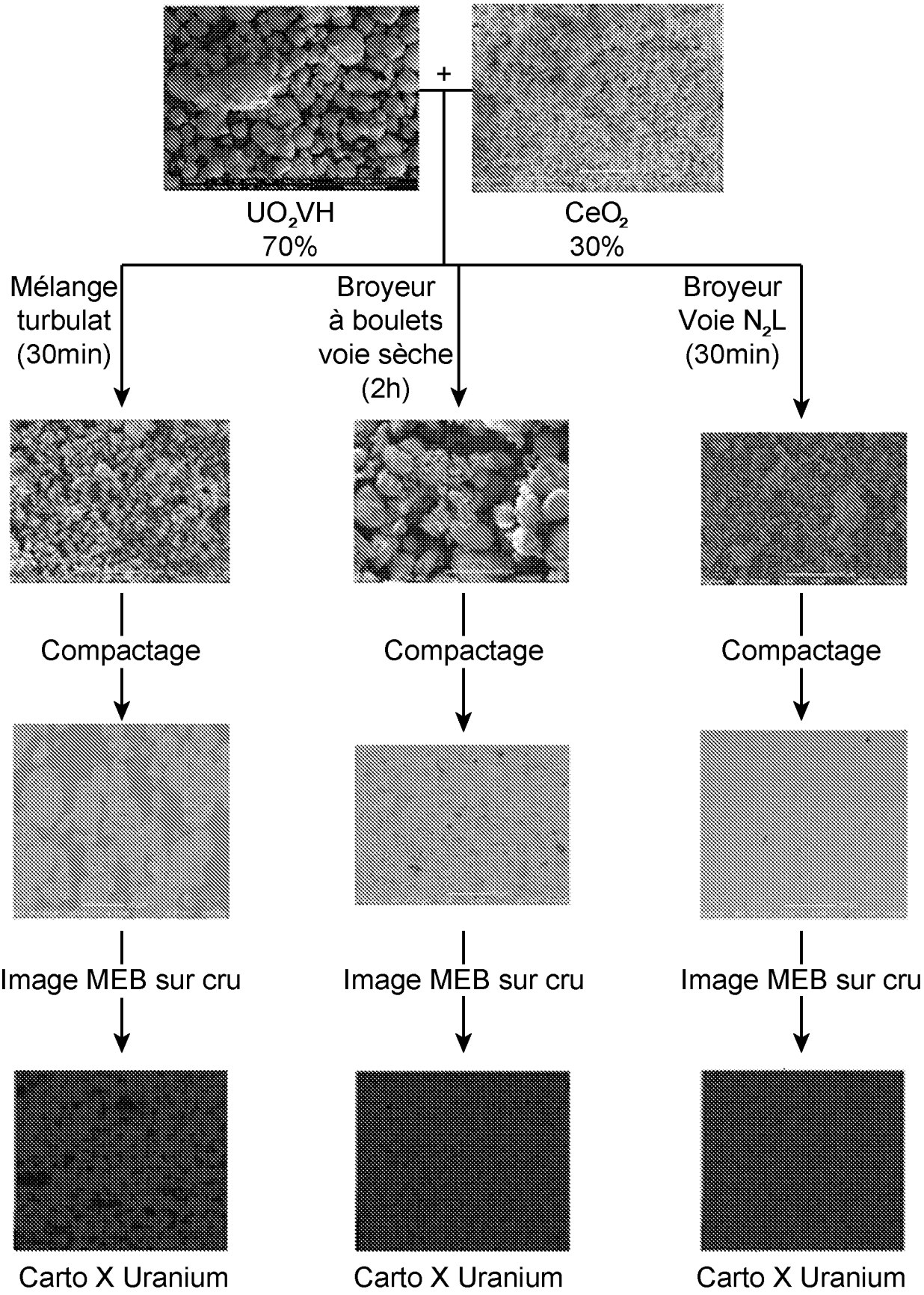

+
UO_2VH
70%
CeO_2
30%
Mélange turbulat (30min)
Broyeur à boulets voie sèche (2h)
Broyeur Voie N_2L (30min)
Compactage
Compactage
Compactage
Image MEB sur cru
Image MEB sur cru
Image MEB sur cru
Carto X Uranium
Carto X Uranium
Carto X Uranium

FIG. 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2018/052507

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B02C19/06 B02C19/18 B02C25/00
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B02C G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 236 469 A1 (FINNPULVA AB OY [FI]) 16 September 1987 (1987-09-16) column 1, line 3 - line 11 column 1, line 49 - line 54 column 2, line 49 - column 3, line 49 column 4, line 3 - line 7 column 4, line 16 - line 32 figures 1,2	1-7
A	US 2 821 346 A (FISHER ANDREW J) 28 January 1958 (1958-01-28) column 1, line 15 - line 19 column 2, line 29 - column 3, line 3 figure 1	1

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
1 February 2019	15/02/2019

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Redelsperger, C

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2018/052507

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 962 893 A (BOCHMANN KLAUS [DE] ET AL) 16 October 1990 (1990-10-16) column 1, line 5 - line 6 column 1, line 54 - line 58 column 2, line 6 - line 9 column 2, line 60 - column 3, line 47 figures 1-4	1
A	WO 2017/042341 A1 (VECTURA LTD [GB]) 16 March 2017 (2017-03-16) page 1, line 4 - line 6 page 12, line 17 - line 21 page 13, line 9 - line 13 figures 1,2	1
A	US 2012/228414 A1 (MAKINO NOBUYASU [JP] ET AL) 13 September 2012 (2012-09-13) abstract figure 2	1

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2018/052507

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0236469 A1	16-09-1987	AT 43076 T	15-06-1989
		AU 582280 B2	16-03-1989
		DE 3663338 D1	22-06-1989
		DK 247087 A	14-05-1987
		EP 0236469 A1	16-09-1987
		FI 74222 B	30-09-1987
		JP H0374138 B2	26-11-1991
		JP S63501695 A	14-07-1988
		NO 871940 A	11-05-1987
		SU 1627077 A3	07-02-1991
		US 4768721 A	06-09-1988
		WO 8701617 A1	26-03-1987
US 2821346 A	28-01-1958	NONE	
US 4962893 A	16-10-1990	DE 3833830 A1	12-04-1990
		EP 0362525 A2	11-04-1990
		ES 2052845 T3	16-07-1994
		JP H02227148 A	10-09-1990
		US 4962893 A	16-10-1990
		ZA 8907535 B	27-06-1990
WO 2017042341 A1	16-03-2017	CA 2996072 A1	16-03-2017
		CN 108135851 A	08-06-2018
		EP 3346990 A1	18-07-2018
		JP 2018529512 A	11-10-2018
		US 2018257084 A1	13-09-2018
		WO 2017042341 A1	16-03-2017
US 2012228414 A1	13-09-2012	JP 5790042 B2	07-10-2015
		JP 2012187533 A	04-10-2012
		US 2012228414 A1	13-09-2012

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2018/052507

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. B02C19/06 B02C19/18 B02C25/00
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
B02C G01N

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 236 469 A1 (FINNPULVA AB OY [FI]) 16 septembre 1987 (1987-09-16) colonne 1, ligne 3 - ligne 11 colonne 1, ligne 49 - ligne 54 colonne 2, ligne 49 - colonne 3, ligne 49 colonne 4, ligne 3 - ligne 7 colonne 4, ligne 16 - ligne 32 figures 1,2	1-7
A	US 2 821 346 A (FISHER ANDREW J) 28 janvier 1958 (1958-01-28) colonne 1, ligne 15 - ligne 19 colonne 2, ligne 29 - colonne 3, ligne 3 figure 1	1

-/--

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
1 février 2019	15/02/2019

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Redelsperger, C

1

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 4 962 893 A (BOCHMANN KLAUS [DE] ET AL) 16 octobre 1990 (1990-10-16) colonne 1, ligne 5 - ligne 6 colonne 1, ligne 54 - ligne 58 colonne 2, ligne 6 - ligne 9 colonne 2, ligne 60 - colonne 3, ligne 47 figures 1-4	1
A	WO 2017/042341 A1 (VECTURA LTD [GB]) 16 mars 2017 (2017-03-16) page 1, ligne 4 - ligne 6 page 12, ligne 17 - ligne 21 page 13, ligne 9 - ligne 13 figures 1,2	1
A	US 2012/228414 A1 (MAKINO NOBUYASU [JP] ET AL) 13 septembre 2012 (2012-09-13) abrégé figure 2	1

1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2018/052507

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0236469 A1	16-09-1987	AT 43076 T	15-06-1989
		AU 582280 B2	16-03-1989
		DE 3663338 D1	22-06-1989
		DK 247087 A	14-05-1987
		EP 0236469 A1	16-09-1987
		FI 74222 B	30-09-1987
		JP H0374138 B2	26-11-1991
		JP S63501695 A	14-07-1988
		NO 871940 A	11-05-1987
		SU 1627077 A3	07-02-1991
		US 4768721 A	06-09-1988
		WO 8701617 A1	26-03-1987
US 2821346 A	28-01-1958	AUCUN	
US 4962893 A	16-10-1990	DE 3833830 A1	12-04-1990
		EP 0362525 A2	11-04-1990
		ES 2052845 T3	16-07-1994
		JP H02227148 A	10-09-1990
		US 4962893 A	16-10-1990
		ZA 8907535 B	27-06-1990
WO 2017042341 A1	16-03-2017	CA 2996072 A1	16-03-2017
		CN 108135851 A	08-06-2018
		EP 3346990 A1	18-07-2018
		JP 2018529512 A	11-10-2018
		US 2018257084 A1	13-09-2018
		WO 2017042341 A1	16-03-2017
US 2012228414 A1	13-09-2012	JP 5790042 B2	07-10-2015
		JP 2012187533 A	04-10-2012
		US 2012228414 A1	13-09-2012