(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

COURBEVOIE

(11) **N° de publication :** ***3 072 308***
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **17 59569**

(51) Int Cl[8] : ***B 02 C 19/18*** *(2018.01), B 02 C 17/20, G 21 C 3/62*

(12) **BREVET D'INVENTION** **B1**

(54) DISPOSITIF ET PROCEDE DE BROYAGE CRYOGENIQUE AVEC MEDIA DE BROYAGE SOUS FORME DE GAZ CRYOGENIQUE SOLIDIFIE.

(22) **Date de dépôt :** 12.10.17.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 19.04.19 Bulletin 19/16.

(45) **Date de la mise à disposition du public du brevet d'invention :** 15.11.19 Bulletin 19/46.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche :**

Se reporter à la fin du présent fascicule

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

◯ **Demande(s) d'extension :**

(71) **Demandeur(s) :** *COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES Etablissement public* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** VAUDEZ STEPHANE et BROTHIER MERYL.

(73) **Titulaire(s) :** COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES Etablissement public.

(74) **Mandataire(s) :** BREVALEX Société à responsabilité limitée.

FR 3 072 308 - B1

DISPOSITIF ET PROCÉDÉ DE BROYAGE CRYOGÉNIQUE AVEC MÉDIA DE BROYAGE SOUS FORME DE GAZ CRYOGÉNIQUE SOLIDIFIÉ

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 comportant des média de broyage sous forme de gaz cryogénique solidifié, 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 d'air, 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 dans l'industrie nucléaire) ; 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 continue 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 selon les applications 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 (dont la criticité et la 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 ou qui n'intègrent pas d'élément permettant d'optimiser leur pilotage et d'en assurer une véritable conduite en continue. Enfin, les quantités employées d'azote liquide par unité de charge à broyer apparaissent importantes ce qui induit un coût et des niveaux de risques accrus.

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 pour disposer d'un dispositif de broyage renfermant une phase de gaz liquéfié permettant une mise en suspension, ou au moins un brassage accru (comparativement à ce qui est atteignable en voie sèche) voire une fluidisation, 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 sous pression, notamment entre 1 et 40 bars absolus, comprenant la charge de poudres à broyer, des média de broyage sous forme de gaz cryogénique solidifié et du gaz liquéfié,
- un arbre moteur pour la mise en rotation 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,
- un dispositif de production de média de broyage partir de gaz cryogénique solidifié,
- un dispositif d'admission de gaz liquéfié et de gaz carbonique.

De façon avantageuse, la présente invention peut s'appuyer sur plusieurs éléments du dispositif de broyage, à savoir : une cuve de broyage calorifugée et pressurisée ; un dispositif de limitation de la montée en pression ; des média de broyage (billes, boulets, galets, etc.) constitués éventuellement de glace carbonique renfermant ou non une partie de la charge à broyer pour éviter toute pollution de la charge à broyer ; des doseurs de gaz liquéfié et de la charge solide à introduire dans la cuve ; une mesure de sonde de niveau de la suspension de gaz liquéfié/solide ; un système de pilotage du broyeur et des dispositifs d'alimentation et de vidange en lien avec le broyeur ; une buse de culottage de la cuve de broyage reliée à une alimentation en dioxyde de carbone (CO_2) sous pression ; un dispositif de génération de boulets chargés en poudres 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 avec média de broyage sous forme de billes, boulets ou formes apparentées, constitués de gaz cryogénique solidifié, comportant ou non les poudres devant elles-mêmes être broyées. L'utilisation de gaz solidifié, comme la glace carbonique, n'induit en effet aucune pollution préjudiciable car la sublimation ultérieure du gaz solidifié, par exemple le CO_2, est rapide et totale dans les conditions normales de température et de pression. L'incorporation de poudres à broyer dans cette glace carbonique est principalement utilisée, optionnellement, pour augmenter si besoin la densité des média de broyage, ce qui confère si besoin plus d'efficacité au broyage.

La phase solide du gaz liquéfié constituant les média de broyage est choisie de telle sorte qu'elle soit plus dense que la phase liquide constitutive de la suspension. C'est le cas par exemple du CO_2 dont la phase solide est significativement plus dense que l'azote liquide, environ d'un facteur deux, l'azote liquide ayant une densité d'environ 0,8 et le CO_2 solide une densité d'environ 1,5. L'incorporation de la charge dans des média de glace carbonique permet par ailleurs d'accroitre ce différentiel, comme le montre la figure 9 décrite par la suite.

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/broyer.

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.

La cuve de broyage peut être orientée de façon verticale par rapport au plan horizontal sur lequel elle est disposée, ou bien encore de façon inclinée, par exemple par le biais d'un basculeur, en fonction de l'énergie à imposer au milieu à broyer.

La cuve de broyage peut avantageusement être constituée d'un tamis.

Les média de broyage peuvent être constitués de gaz cryogéniques solidifés et de la charge à broyer.

Les média de broyage peuvent notamment comporter des boulets, des billes et/ou des galets, entre autres.

La vitesse de rotation de l'arbre moteur peut osciller entre quelques dizaines de tours par minute à quelques centaines de tours par minute.

Le système de traitement de données et de pilotage du dispositif de broyage peut traiter des données issues notamment de : la mesure de pression régnant au sein de la cuve de broyage ; la mesure des quantités de matières introduites par les doseurs de la charge solide et du gaz liquéfié ; la granulométrie de la charge mise en suspension et broyée en cours d'opération.

Le système de traitement de données et de pilotage du dispositif de broyage peut notamment assurer par action contrôle-commande : la constance du ratio entre quantité de gaz liquide et charge solide ; l'adaptation des paramètres de broyage, tels que vitesse de rotation et temps de broyage, voire de l'inclinaison, en fonction des consignes et des mesures précitées constatées.

Les média de broyage sous forme de gaz cryogénique sont avantageusement des boulets de glace carbonique, chargée ou non en matériaux à broyer pour éventuellement augmenter la densité des boulets sans introduire de pollution au niveau des poudres.

Le dispositif de production de média de broyage peut ainsi comporter un générateur de neige carbonique par détente de dioxyde de carbone (CO_2), liquide ou gazeux, et compaction de celle-ci au sein d'un système de compaction donnant la forme souhaitée du média de broyage.

Le système de compaction peut notamment être constitué par un dispositif de type presse à rouleaux apte à appliquer la pression de compaction. De plus, afin d'incorporer une partie de charge solide au sein des boulets, les poudres à broyer peuvent être mises en suspension avec du dioxyde de carbone (CO_2) liquide avant d'être détendu.

La cuve de broyage peut comporter une admission de dioxyde de carbone (CO_2) permettant de former une couche de glace carbonique sur les parois intérieures dans la cuve, comme le montre la figure 4B décrite par la suite. Celui-ci peut être liquide

et/ou gazeux, pouvant être introduit à différentes températures, soit pour générer de la glace carbonique, soit pour la sublimer en fin d'opération.

A noter que la cuve de broyage peut être équipée d'un panier tamis, comme le montre la figure 2 décrite par la suite, pour permettre un mouillage accru du dioxyde de carbone CO_2 liquide pouvant être introduit avant le broyage et la charge pour former après refroidissement, par introduction du gaz liquéfié plus froid tel que par exemple de l'azote liquide, une couche de glace carbonique adhérente à la paroi et constituant ainsi une couche protectrice de la cuve pour éviter la pollution de la charge à broyer par abrasion de la cuve et pour éviter également le passage des fines particules de poudres par les mailles du tamis. Après sublimation/évaporation de la phase solide de gaz cryogénique obturant les mailles du panier tamis, une vidange peut être opérée de la partie granulométrique d'intérêt. Par la suite un autre cycle peut être opéré.

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,

- 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 la cuve de broyage.

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.

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.

Le procédé peut mettre en œuvre une quantité volumique de gaz liquéfié compris entre la porosité du lit de poudre à broyer, notamment de l'ordre de 40 à 50 % du volume apparent de la poudre, et le volume apparent du lit de poudre.

Le procédé peut être appliqué à des poudres d'actinides.

Le procédé peut comporter les étapes suivantes :

- éventuellement, introduction de dioxyde de carbone pressurisé ou liquéfié au sein de la cuve de broyage pour former une couche de glace carbonique, afin de limiter toute pollution de la charge à broyer par abrasion de la cuve (il s'agit là d'une phase similaire à un culottage),

- introduction de média de broyage sous forme de boulets de glace carbonique dans la cuve de broyage,

- dosage de la charge de poudres à broyer,

- introduction de la charge de poudres à broyer dosée dans la cuve de broyage,

- introduction d'une quantité spécifiée de gaz liquéfié dans la cuve de broyage, afin de garantir un brassage accru (comparativement à un broyage en phase sèche) voire une fluidisation de la charge solide à broyer,

- mise en rotation de la cuve de broyage et éventuellement inclinaison de la cuve de broyage selon des cycles prédéterminés,

- suivi des paramètres du dispositif de broyage, notamment vitesse de rotation, degré d'inclinaison, ajustement de la quantité de liquide et de solide, granulométrie de la charge en suspension, et pilotage de ces paramètres par le biais d'un module de contrôle-commande,

- arrêt du broyage sur franchissement d'un seuil d'un ou de plusieurs paramètres cibles, notamment granulométrie de la charge solide en suspension,

- mise à température ambiante de la cuve de broyage pour évaporer la phase de gaz liquéfié,

- séparation, par exemple par tamisage, ou sublimation des boulets de broyage et de la charge broyée.

Lorsqu'un besoin d'augmenter la densité des boulets de broyage existe, l'étape d'introduction de média de broyage sous forme de boulets de glace carbonique dans la cuve de broyage peut comporter les étapes suivantes :

- dosage d'une partie spécifiée de la charge à broyer,
- mélange de la charge dosée avec un volume donné de dioxyde de carbone liquéfié,
- introduction de la suspension charge/dioxyde de carbone dans un réservoir de détente pour former une neige carbonique chargée à la teneur spécifiée en solide,
- pressage de la neige carbonique ainsi chargée sur une empreinte, ou moule, sphérique par le biais d'une presse à rouleaux,
- introduction dans la cuve de broyage des boulets de glace carbonique chargés ainsi obtenus.

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 dispositif de broyage conforme à l'invention,
- la figure 2 illustre schématiquement un exemple de cuve de broyage pour un dispositif de broyage conforme à l'invention tel que celui de la figure 1,
- la figure 3 illustre la variation du paramètre U, soit le ratio entre le volume apparent de la charge à broyer et celui des média de broyage, pour $U < 1$, $U = 1$ et $U > 1$ dans la cuve de broyage,
- les figures 4A et 4B illustrent, respectivement dans le cas d'une cuve avec tamis et dans le cas d'une cuve pleine, deux types de culottage à la glace carbonique pouvant être obtenus par le procédé conforme à l'invention,

- les figures 5 et 6 illustrent schématiquement différentes configurations de dispositifs de broyage selon l'orientation de l'axe de rotation de la cuve de broyage pour un dispositif et un procédé conformes à l'invention,

- la figure 7 illustre l'évolution de l'énergie en fonction de la taille/granulométrie des poudres à broyer,

- la figure 8 représente la force centrifuge et la force de gravité appliquées à un boulet lors de l'opération de broyage,

- la figure 9 représente l'évolution de la masse volumique des boulets de glace carbonique en fonction de la fraction volumique de solide (cas de l'oxyde de plutonium) dans les boulets,

- la figure 10 représente l'évolution type 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 des particules de poudres à considérer,

- les figures 11A et 11B illustrent deux clichés pris au microscope électronique à balayage (MEB) selon deux échelles de visualisation de la poudre d'UO2 mise en œuvre dans un des exemples de la présente invention,

- les figures 12A et 12B illustrent deux clichés pris au MEB selon deux échelles de visualisation de la seconde poudre de PuO2 mise en œuvre dans un des exemples de réalisation de la présente invention,

- les figures 13 et 14 illustrent la microstructure d'un combustible $UPuO_2$ réalisé par un procédé de fabrication selon l'invention pour une énergie de broyage minimale (quasi simple mélange) et après réalisation d'une phase de densification thermique (cf. figure 15),

- la figure 15 représente le cycle de frittage appliqué à la pastille de $UPuO_2$ réalisée par un procédé selon l'invention,

- la figure 16 permet la comparaison des voies de broyage (voie de référence simple mélange (au turbulat), voie broyeur à boulets en phase sèche et broyeur voie N_2L selon l'invention, et

- la figure 17 illustre l'impact du broyage de la présente invention, comparativement à d'autres voies de référence telles que précitées, sur la surface spécifique de la charge à broyer et sa granulométrie.

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 dispositif de broyage 1 conforme à l'invention, et en référence à la figure 2, une vue agrandie de la cuve de broyage 2 de ce dispositif 1.

Le dispositif de broyage 1 comporte ainsi une cuve de broyage 2, constituée d'une cuve pleine 2' comme sur la figure 2 ou optionnellement d'un panier tamis 2' comme sur la figure 4A, calorifugée sous pression, comprenant la charge de poudres P à broyer, des média de broyage Bo sous forme de boulets de glace carbonique et du gaz liquéfié GL. Il est ainsi formé un lit boulets Bo/charge de poudres P avec gaz liquéfié GL.

De plus, le dispositif 1 comporte un arbre moteur 30 pour la mise en rotation de la cuve de broyage 2', et un dispositif d'analyse granulométrique laser 3 associé à un dispositif de contre éclairage 4. L'arbre moteur 30 est évidé pour permettre le passage du dispositif de contre éclairage 4, ici sous la forme d'une fibre optique liée au dispositif d'analyse granulométrique laser 3.

En outre, le dispositif de broyage 1 comporte 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, et 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, ou circulateur, permettant de réinjecter les suspensions dans la cuve de broyage 2.

De plus, sur la figure 1, la référence CP désigne un capteur de pression et la référence 10 désigne une soupape de décharge.

Par ailleurs, le dispositif 1 comporte un dispositif de production de média de broyage 8 sous forme de gaz cryogénique solidifié. Ce dispositif de production de média de broyage 8 comporte un générateur de neige carbonique 31 par détente de dioxyde de carbone, préférentiellement liquide, et compaction de la neige carbonique au sein d'un système de compaction 32 donnant la forme souhaitée du média de broyage Bo. Cela se fait par le biais d'un mélangeur 35 de poudres P et de dioxyde de carbone liquide CO_2L, puis passage dans une buse de distribution 34 et dans le système de compaction 32, préférentiellement constitué par un dispositif de type presse à rouleaux. Les boulets Bo sont alors introduits dans la cuve 2 par le biais d'une admission de boulets IBO.

De plus, la cuve de broyage 2 comporte une admission de dioxyde de carbone AD permettant de former une couche de glace carbonique au droit de la paroi interne de la cuve de broyage 2, si besoin.

Par ailleurs, il faut noter que, sur la figure 2, la référence 40 désigne des roulements, la référence 41 désigne le calorifugeage, et la référence 42 désigne une conduite de recirculation reliée à la vanne 11.

En outre, le gaz liquéfié GL présent dans la cuve de broyage 2 peut être avantageusement présent selon une quantité limitée au volume permettant un juste dépassement de l'affleurement du lit de la charge à broyer, en intégrant le volume des média de broyage Bo. Le ratio entre le volume apparent de la charge à broyer et celui des média de broyage peut alors être donné par le paramètre U. La figure 3 illustre la variation du paramètre U, soit le ratio entre le volume apparent de la charge à broyer et celui des média de broyage, pour $U < 1$, $U = 1$ et $U > 1$ dans la cuve de broyage. En fonctionnement optimisé, la valeur de ce paramètre U peut osciller entre 0,6 et 1,2.

Les figures 4A et 4B illustrent, respectivement dans le cas d'une cuve avec tamis et dans le cas d'une cuve pleine, deux types de culottage à la glace carbonique pouvant être obtenus par le procédé conforme à l'invention.

Ainsi, sur la figure 4A, au niveau de la paroi de la cuve 2, visible sur la portion agrandie de la partie gauche, un film liquide de dioxyde de carbone FL_{CO2} apparaît entre des portions de tamis Tam, qui se transforme au bout d'un nombre entier Nc de cycles (d'admission alternative de CO2 et de gaz liquéfié) en une couche de dioxyde de carbone C_{CO2}.

Sur la figure 4B, on visualise également la couche de dioxyde de carbone C_{CO2} formée sur la paroi de la cuve 2, après culottage.

Les figures 5 et 6 permettent de visualiser deux types de dispositifs de broyage 1 selon l'invention. Ainsi, le dispositif de broyage 1 peut se présenter sous la forme d'un broyeur à boulets, comme illustré sur la figure 5 avec un plan de rotation vertical, ou sous la forme d'un broyeur de type planétaire, comme illustré sur la figure 6 avec un plan de rotation horizontal, ceux-ci étant néanmoins conçus de telle sorte qu'ils puissent renfermer un gaz liquéfié.

Pour ce faire, ils sont avantageusement calorifugés et équipés potentiellement d'une soupape de décharge 10 pour régler la pression de fonctionnement. De plus, optionnellement, afin de limiter la pollution des poudres P à broyer, les médias de broyage Bo sont constitués de gaz solidifié GS, par exemple du dioxyde de carbone CO_2, dont la densité est supérieure à la densité du gaz liquéfié GL utilisé dans le broyeur.

Sur les figures 5 et 6, R représente le sens de rotation, Bo les boulets de glace carbonique, pouvant renfermer une partie de la poudre P à broyer/agglomérer, GS représente le gaz solidifié, GL représente le gaz liquéfié, GL + P représente la suspension ou barbotine cryogénique contenant le bain de gaz liquéfié GL et le lit de poudre P, et gP représente les grains de poudre.

Exemple de réalisation

D'une manière générale, afin de limiter l'évaporation du gaz liquéfié GL, les dispositifs, par exemple le dispositif de broyage 1, seront conçus 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.

Par ailleurs, pour dimensionner le volume de la cuve de broyage 2, il peut être avantageusement recherché une équirépartition entre le volume représentant les média de broyage Bo, le volume de la poudre P à broyer et la porosité du lit de poudre P. En introduisant les paramètres suivants : taux de remplissage de galets (J), taux de remplissage de poudre (fc), et coefficient de remplissage poudre-boulets (U), il peut être retenu les gammes suivantes : J est compris entre 10 % et 60 %, fc est compris entre 10 % et 50 %, et U est compris entre 0,6 et 1,4.

Afin de dimensionner un broyeur à boulets, il est possible de retenir la loi de bond décrivant la puissance à appliquer à la charge à broyer pour passer d'un diamètre moyen D1 à un diamètre moyen D2 : $W = W1 (\sqrt{(100/D2)} - \sqrt{(100/D1)}$,

où :

W1 représente l'indice de travail ("work index" en anglais) (en kWh/t) ;

D1 représente le diamètre avant fractionnement ;

D2 représente le diamètre après fractionnement.

Classiquement, W1 évolue entre 4 et 40 (en fonction de la matière à broyer qui peut être plus ou moins friable/dure).

Plus généralement, la loi à retenir reliant l'énergie de broyage et la diminution de taille du matériau à broyer est fonction de la nature des matériaux mais aussi du domaine des particules à broyer (diamètre moyen en début et fin d'opération de broyage).

La figure 7 illustre l'évolution de l'énergie E en kWh/t en fonction de la taille des particules à broyer en µm, en y associant à chaque fois une loi spécifique dont la

forme générale est $dE = - K.dx / x^n$, l'exposant n prenant respectivement les valeurs 1, 3/2 et 2 pour les lois de Kick (III), Bond (II) et Von Rittinger (I).

Pour le réglage des paramètres opératoires du broyeur à boulets 1, la vitesse de rotation du broyeur est classiquement réglée entre 60 et 80 % de la vitesse critique (Vc), et inférieure à 90 % de cette vitesse. Cette vitesse Vc correspond à l'équilibre des forces centrifuges et de gravité appliquée aux boulets de broyage, comme illustré par la figure 8 qui représente la force centrifuge Fc et la force de gravité appliquées à un boulet B.

De fait, cette vitesse est donnée par l'expression suivante :

$$Vc = = \frac{1}{2\pi}.\sqrt{\frac{2g}{Di}}$$

avec :

D_i : diamètre intérieur du broyeur 1.

Pour le cas d'un broyeur intégrant des médias avec de la carboglace contenant elle-même le solide à broyer, pour en augmenter la densité relative comparativement au gaz liquéfié utilisé comme milieu de broyage, la masse volumique des boulets ρ_B est directement liée au taux d'incorporation du solide ε :

$$\rho_B = \rho_{GS}(1-\varepsilon) + \rho_s.\varepsilon$$

La figure 9 représente l'évolution de la masse volumique ρ_B des boulets B de glace carbonique en fonction de la fraction volumique de solide ε (cas de l'oxyde de plutonium) dans les boulets.

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 P 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.

Dans le cadre d'un broyage via broyeur à boulets ou planétaire, les courbes d'évolution de la granulométrie peuvent être données par la figure 10 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%.

Exemple 1

En prenant en compte l'ensemble de ces considérations, les conditions suivantes de broyage, figurant dans le tableau 1, ont été retenues pour le broyage de poudres UO_2/CeO_2:

Hauteur du broyeur	20 cm
Diamètre du broyeur	8 cm
Volume cuve	1 L
Volume utile	500 cm3
Ratio volumique poudre/liquide (N2)	10/50
Vitesse de rotation	600 tr/min
Durée de broyage	30 min
Densité des boulets	5,7
Diamètre boulets	1,25 mm
Temps de broyage	30 min

Tableau 1

Les caractéristiques des poudres initiales et après broyage sont données à la figure 16 qui permet respectivement 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 à la figure 17 qui donne l'évolution des surfaces spécifiques et de la granulométrie illustrant l'impact du broyage de la présente invention, comparativement à d'autres voies de référence, sur la surface spécifique de la charge à broyer et sa granulométrie.

Le broyage a été réalisé durant 30 minutes et celui-ci a été comparé à une étape de broyage réalisé en phase solide ou à une étape de simple mélange par turbulat.

Exemple 2

Un autre exemple de réalisation a été réalisé avec des poudres d'UO_2 et PuO_2. Pour cette application, l'énergie de broyage appliqué est proche de zéro pour estimer l'effet d'un quasi simple mélange.

Les figures 13 et 14 illustrent la microstructure d'un combustible $UPuO_2$ réalisé par un procédé de fabrication selon l'invention, soit la microstructure du matériau final élaboré à partir du procédé selon invention, voie cryogénique en broyage doux durant 1 min avec un taux de charge massique de 50 %, pour une énergie minimale appliquée à la poudre de PuO_2 et d'UO_2 utilisé pour réaliser un combustible nucléaire.

Le frittage a été réalisé avec les conditions suivantes en lien avec la figure 15 représentant le cycle de frittage appliqué à la pastille de $UPuO_2$ réalisée par le procédé selon l'invention, T désignant la température en °C, et t le temps en heures.

La pression appliquée a été quant à elle assurée par une presse uniaxiale plutôt que par coulage/moulage sous pression. La pression appliquée était égale à entre 200 et 300 MPa. La proportion massique d'azote liquide comparativement à la poudre était d'environ 50 % en masse.

Les poudres utilisées pour cette fabrication étaient les suivantes :

Source uranium : poudres UO_2 issues d'un procédé de synthèse dit voie sèche et 8 % en masse d'U_3O_8 brute (surface spécifique de 1,8 m^2g^{-1}). Les figures 11A et 11B illustrent deux clichés pris au microscope électronique à balayage (MEB) selon deux échelles de visualisation de cette poudre.

Source plutonium : poudres d'oxyde de plutonium ; caractéristiques : surface spécifique de 5,7 m^2/g. Les figures 12A et 12B illustrent deux clichés pris au MEB selon deux échelles de visualisation de cette poudre.

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 sous pression, comprenant la charge de poudres (P) à broyer, des média de broyage (Bo) sous forme de gaz cryogénique solidifié et du gaz liquéfié (GL),
- un arbre moteur (30) pour la mise en rotation 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),
- un dispositif de production de média de broyage (8) à partir de gaz cryogénique solidifié,
- un dispositif d'admission de gaz liquéfié et de gaz carbonique.

2. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce la cuve de broyage (2) est constituée d'un tamis.

3. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce que les média de broyage (Bo) sont constitués de gaz cryogéniques solidifés et de la charge à broyer.

4. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comporte en outre une soupape de décharge (10).

5. Dispositif selon l'une quelconque 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),
- 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 la cuve de broyage (2).

6. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les média de broyage (Bo) sous forme de gaz cryogénique sont des boulets de glace carbonique.

7. Dispositif selon la revendication 6, caractérisé en ce que le dispositif de production de média de broyage (8) comporte un générateur de neige carbonique (31) par détente de dioxyde de carbone, liquide ou gazeux, et compaction de la neige carbonique au sein d'un système de compaction (32) donnant la forme souhaitée du média de broyage (Bo).

8. Dispositif selon la revendication 7, caractérisé en ce que le système de compaction (32) est constitué par un dispositif de type presse à rouleaux.

9. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la cuve de broyage (2) comporte une admission de dioxyde de carbone (AD) permettant de former une couche de glace carbonique sur les parois intérieures dans la cuve de broyage (2).

10. 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.

11. Procédé de broyage selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'il met en œuvre une quantité volumique de gaz liquéfié (GL) compris entre la porosité du lit de poudre à broyer, notamment de l'ordre de 40 à 50 % du volume apparent de la poudre, et le volume apparent du lit de poudre.

12. Procédé de broyage selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'il est appliqué à des poudres d'actinides.

13. Procédé de broyage selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre au moyen d'un dispositif selon l'une quelconque des revendications 5 à 8, et en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

- éventuellement, introduction de dioxyde de carbone pressurisé ou liquéfié au sein de la cuve de broyage (2) pour former une couche de glace carbonique,
- introduction de média de broyage (Bo) sous forme de boulets de glace carbonique dans la cuve de broyage (2),
- dosage de la charge de poudres (P) à broyer,
- introduction de la charge de poudres (P) à broyer dosée dans la cuve de broyage (2),
- introduction d'une quantité spécifiée de gaz liquéfié (GL) dans la cuve de broyage (2),
- mise en rotation de la cuve de broyage (2) et éventuellement inclinaison de la cuve de broyage (2) selon des cycles prédéterminés,
- suivi des paramètres du dispositif de broyage (1) et pilotage de ces paramètres par le biais d'un module de contrôle-commande,
- arrêt du broyage sur franchissement d'un seuil d'un ou de plusieurs paramètres cibles,
- mise à température ambiante de la cuve de broyage (2) pour évaporer la phase de gaz liquéfié (GL),
- séparation ou sublimation des boulets de broyage (Bo) et de la charge broyée.

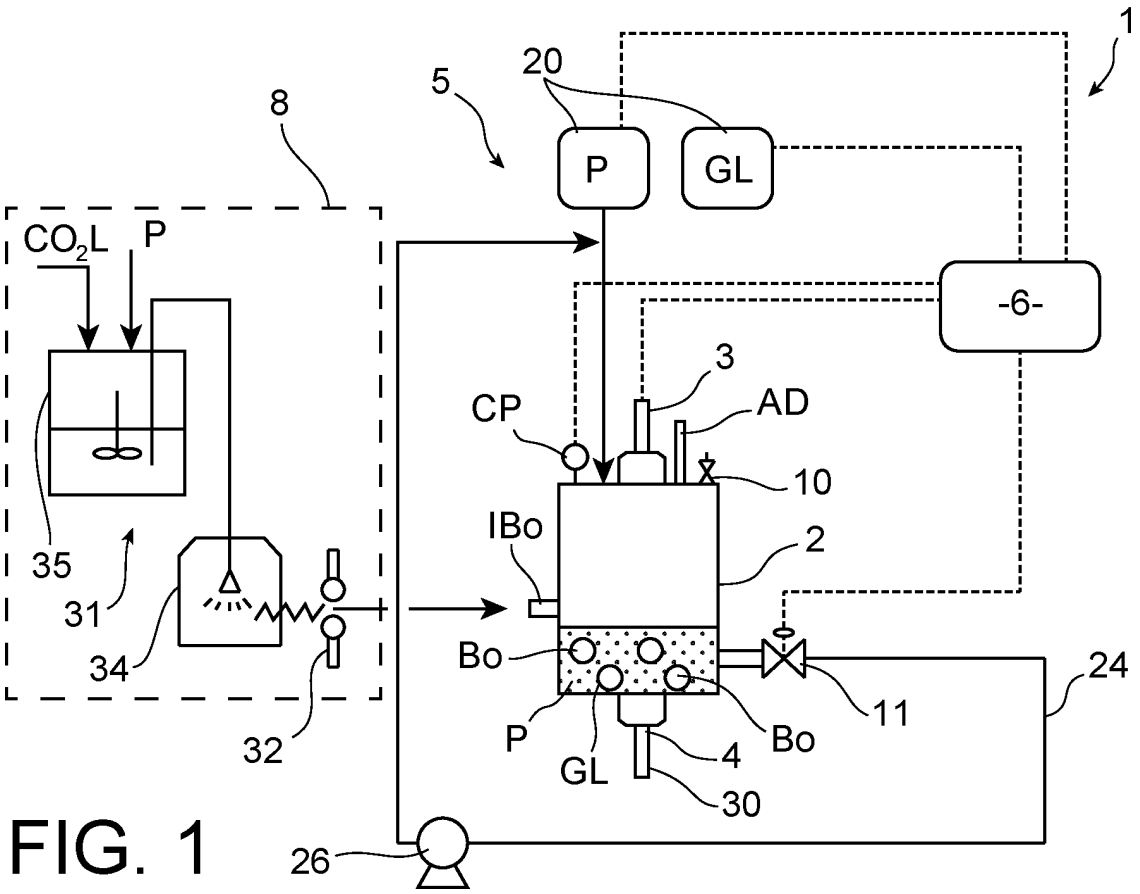

1
20
5
8
P
GL
CO_2L
P
-6-
3
CP
AD
10
IBo
2
35
31
34
Bo
24
11
32
P
GL
Bo
4
30
26

FIG. 1

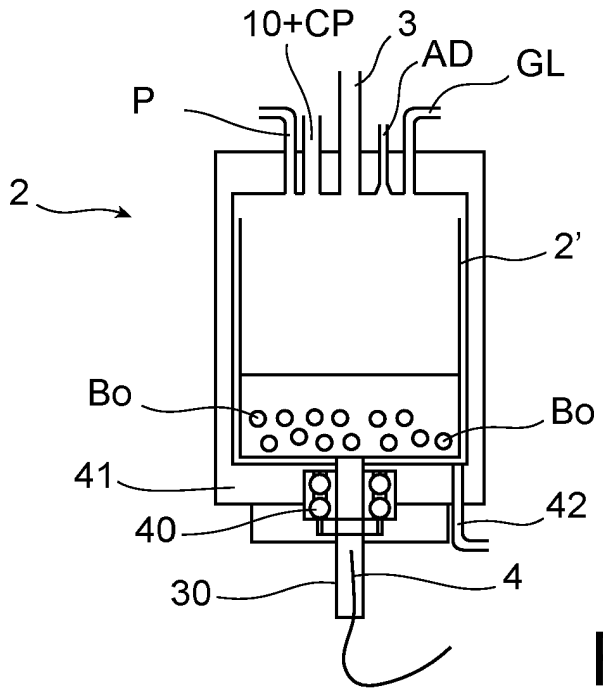

10+CP
3
AD
GL
P
2
2'
Bo
Bo
41
42
40
30
4

FIG. 2

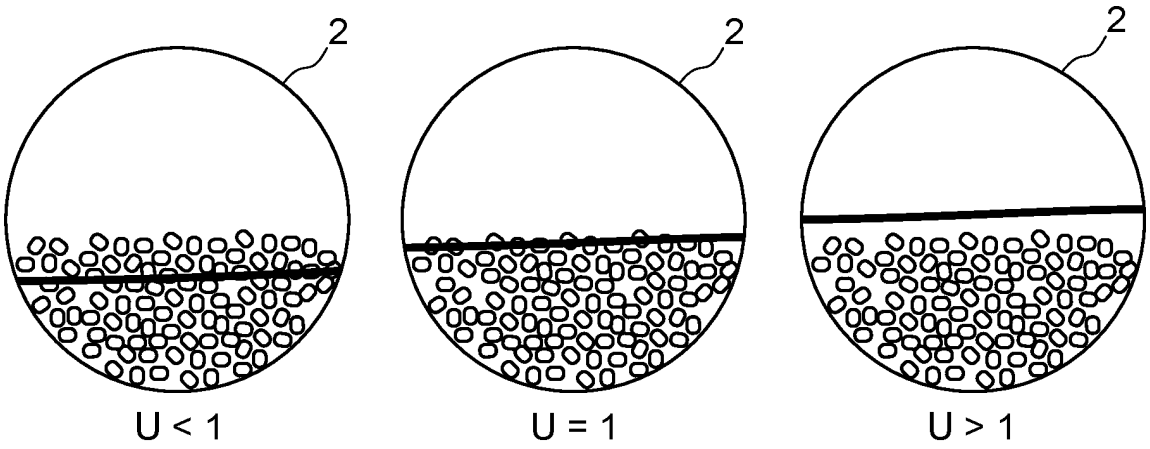


FIG. 3

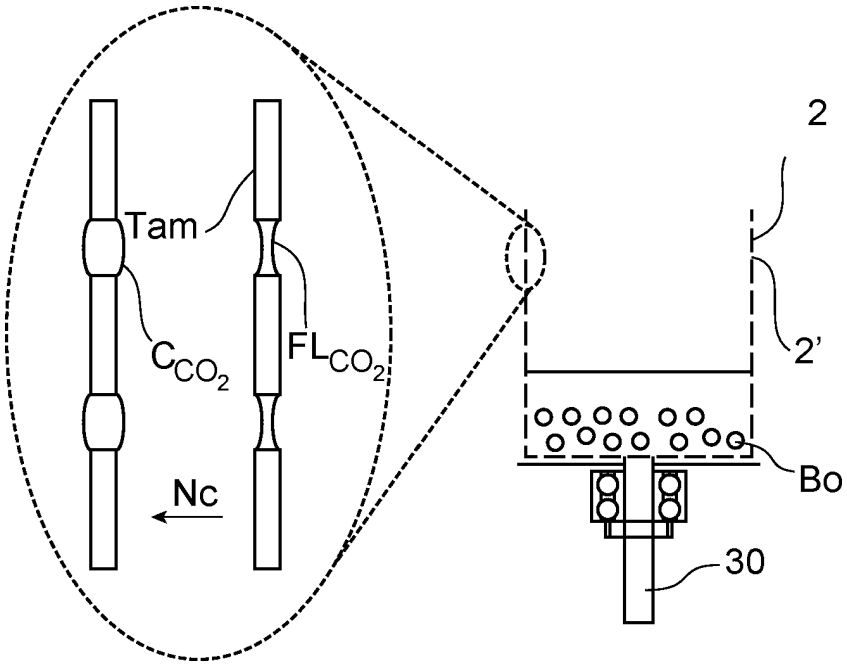


FIG. 4A

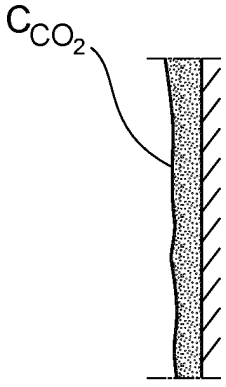


FIG. 4B

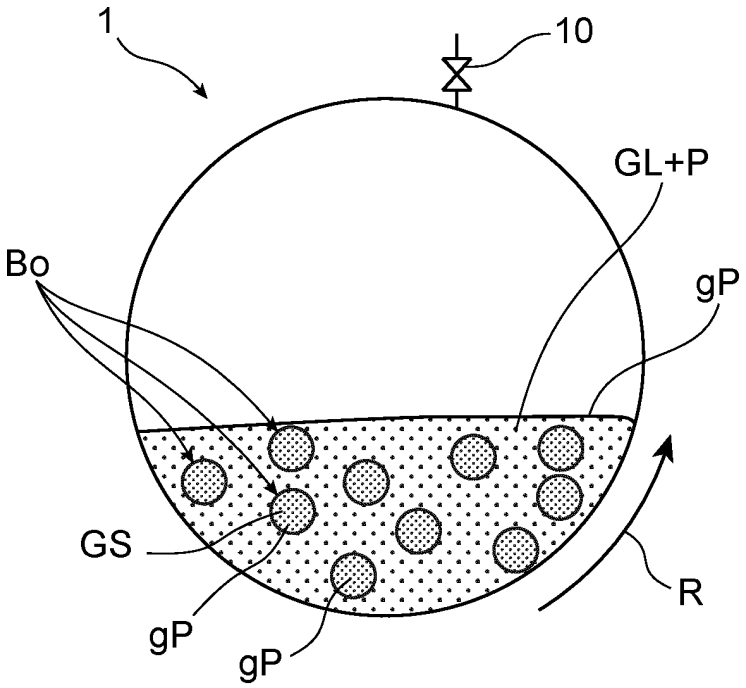


FIG. 5

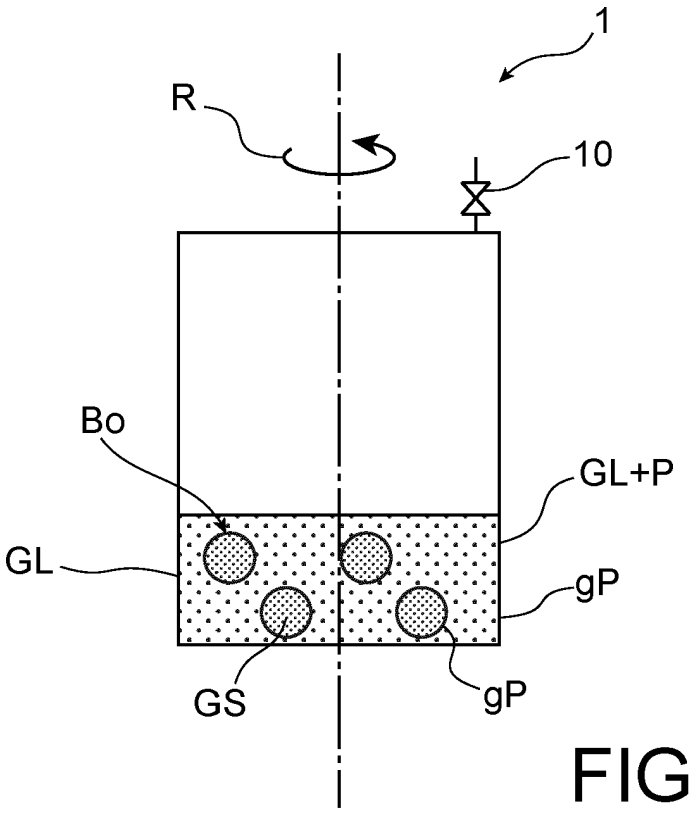


FIG. 6

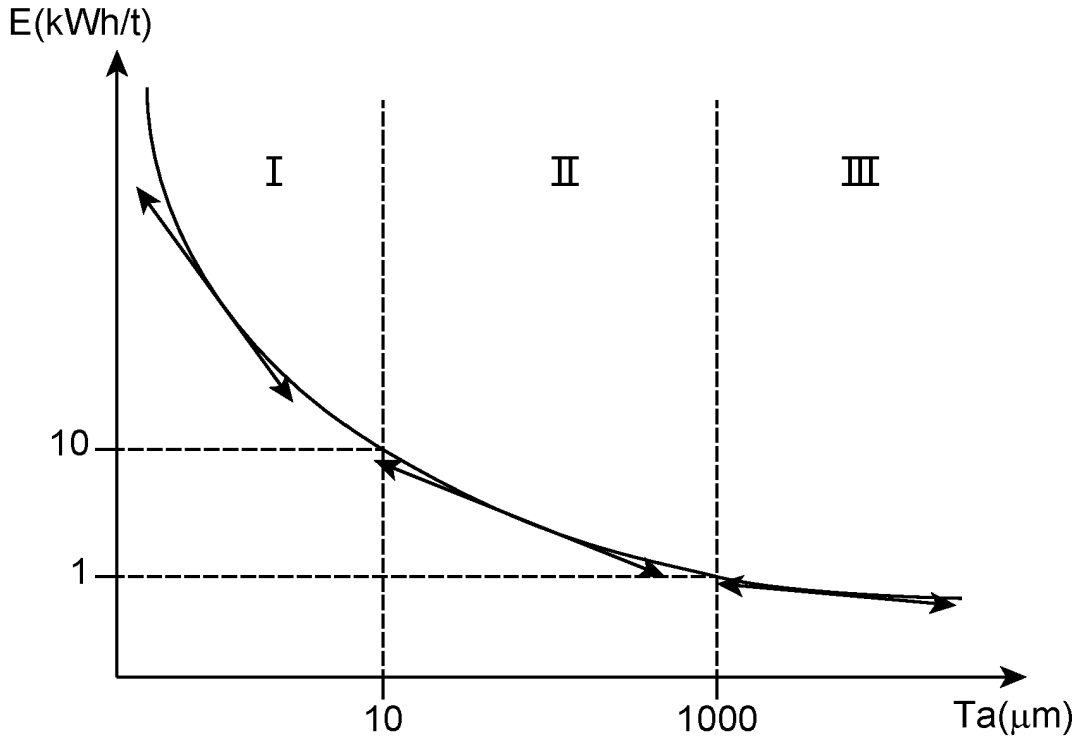


FIG. 7

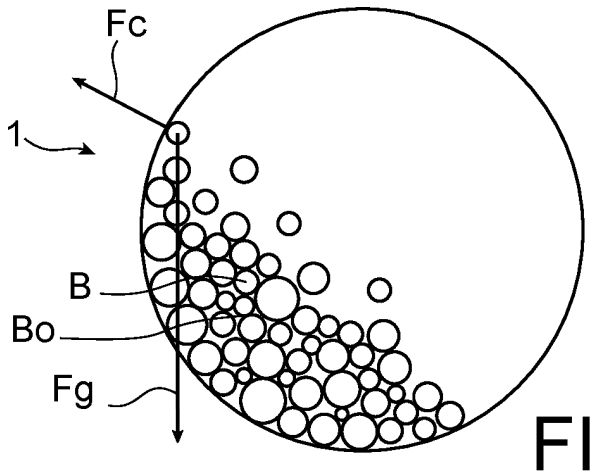


FIG. 8

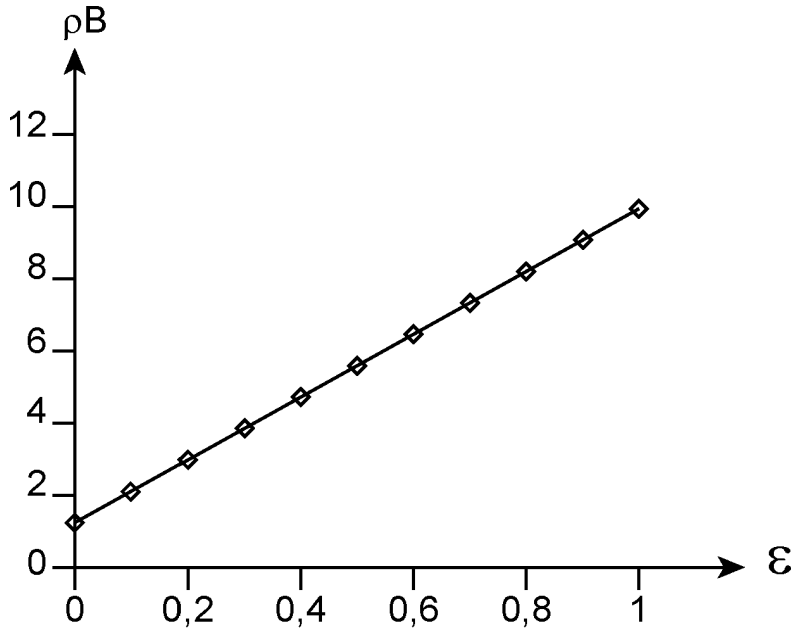


FIG. 9

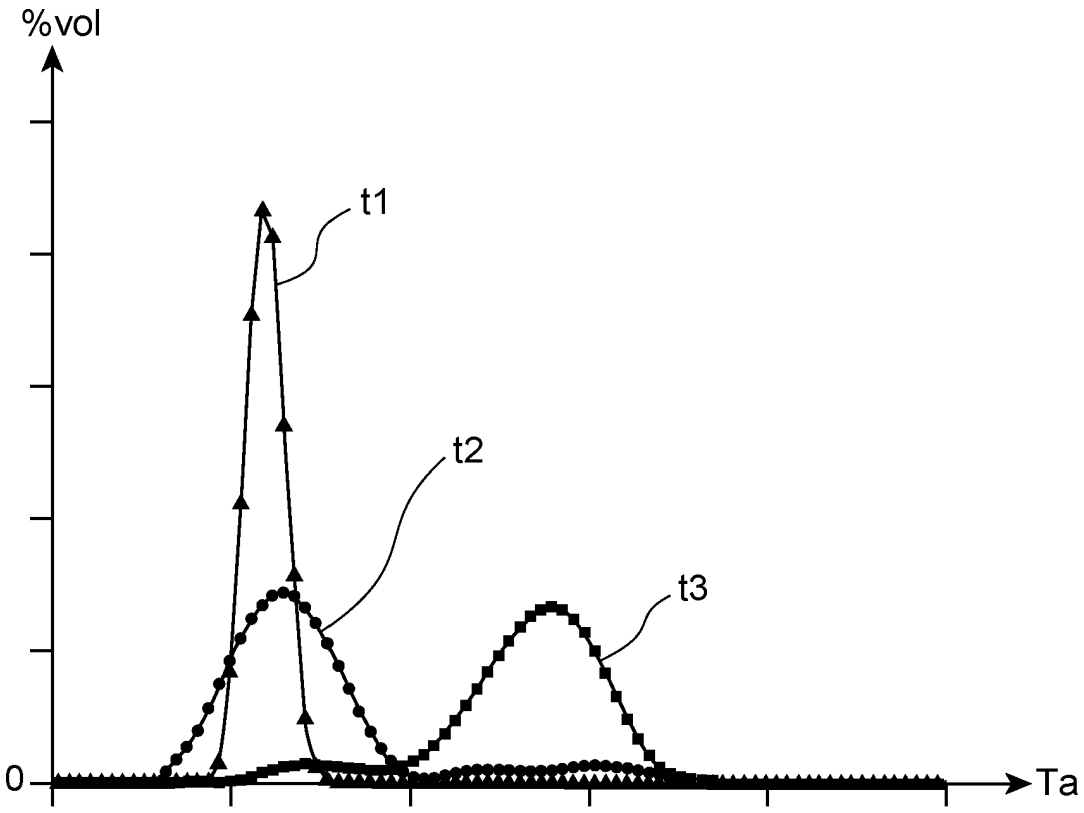


FIG. 10

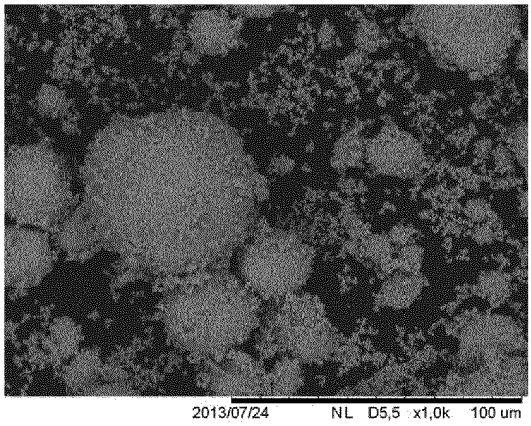


FIG. 11A

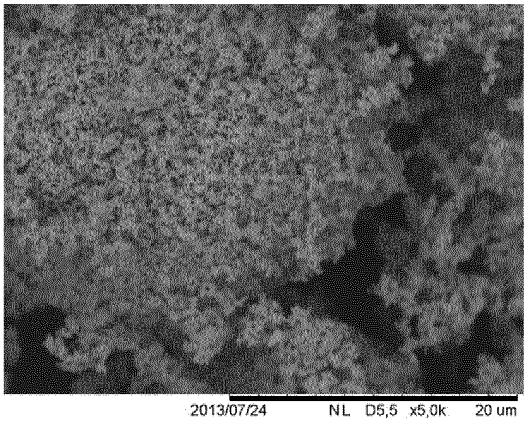


FIG. 11B

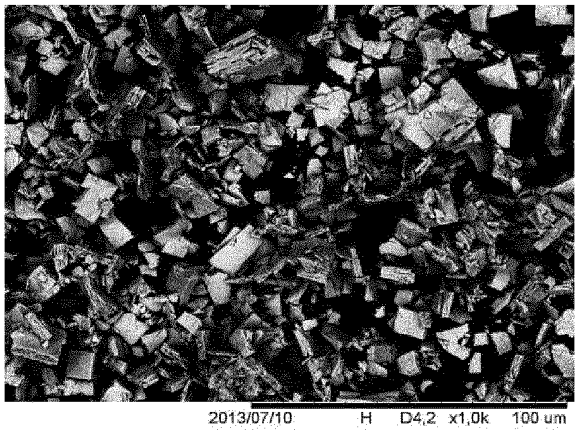


FIG. 12A

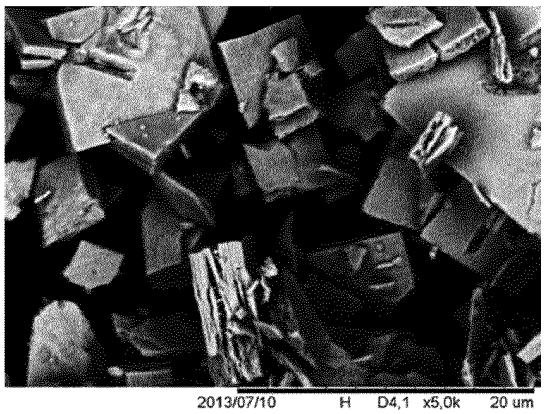


FIG. 12B

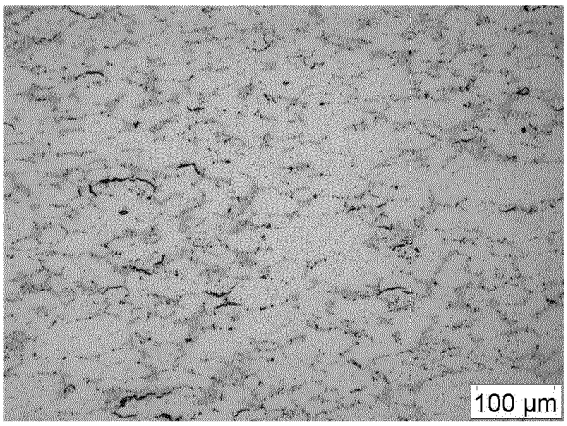


FIG. 13

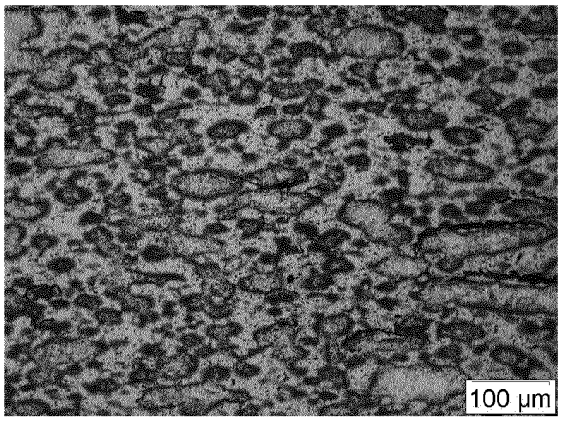


FIG. 14

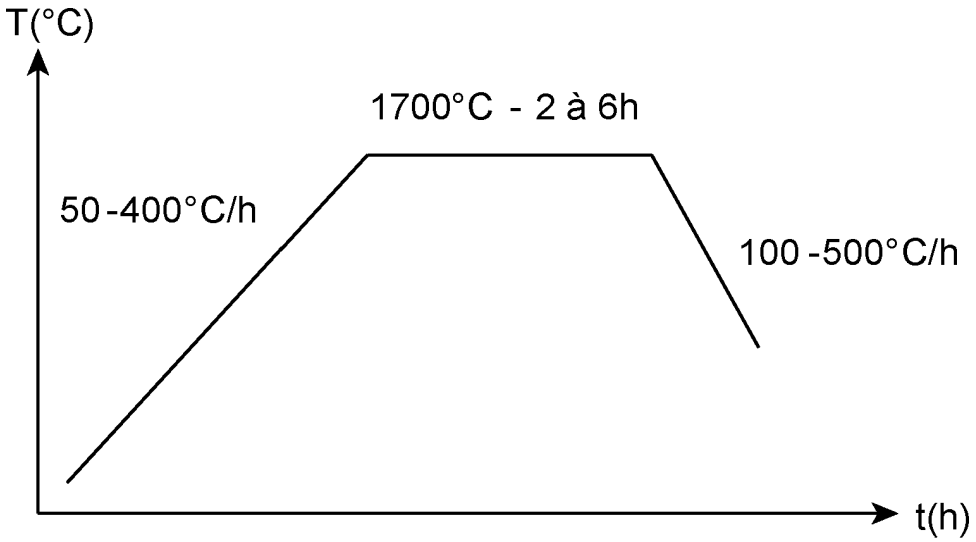


FIG. 15

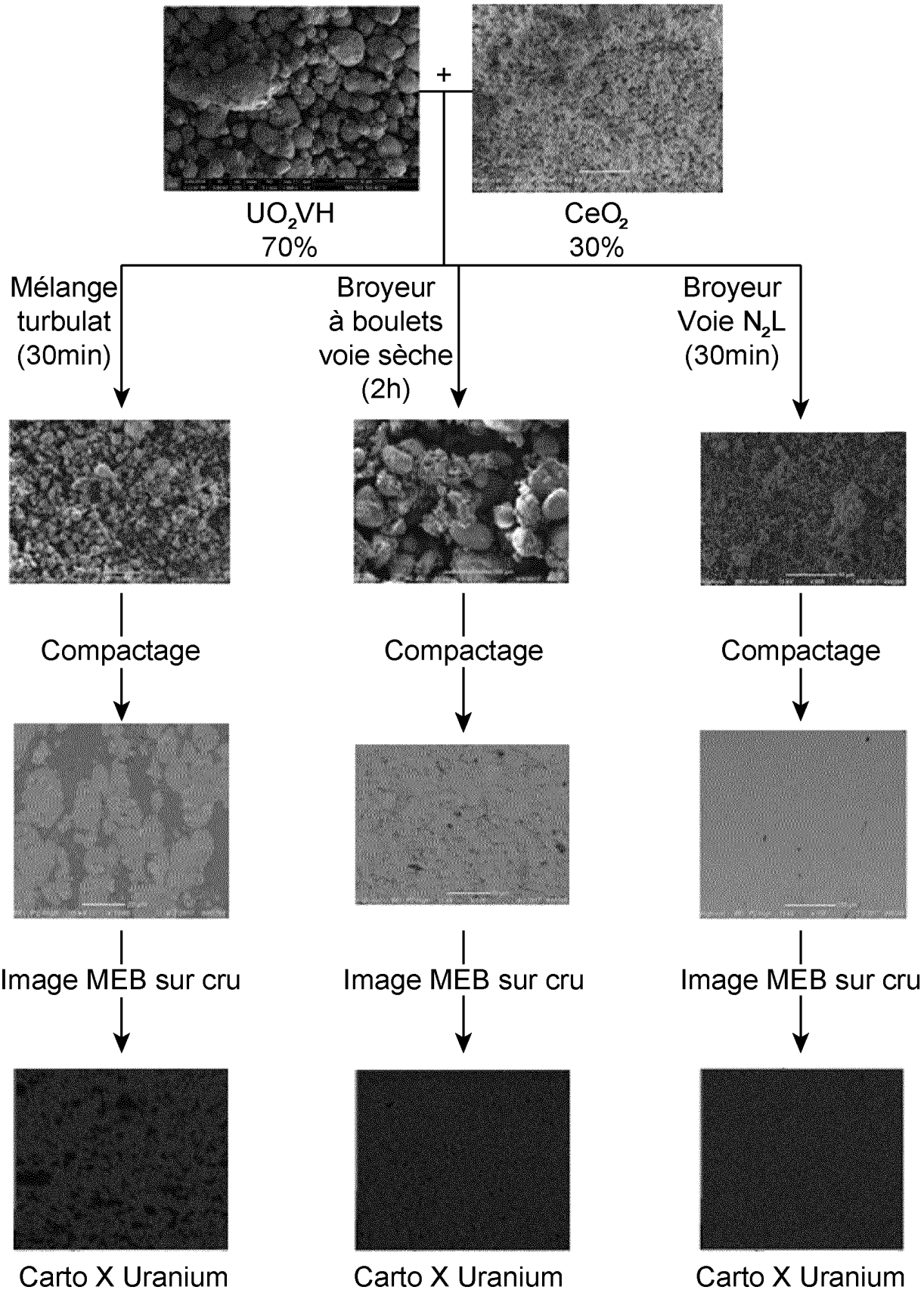

+
UO_2VH
70%
CeO_2
30%
Mélange turbulat (30min)
Broyeur à boulets voie sèche (2h)
Broyeur Voie N_2L (30min)
Compactage
Compactage
Compactage
Image MEB sur cru
Image MEB sur cru
Image MEB sur cru
Carto X Uranium
Carto X Uranium
Carto X Uranium

FIG. 16

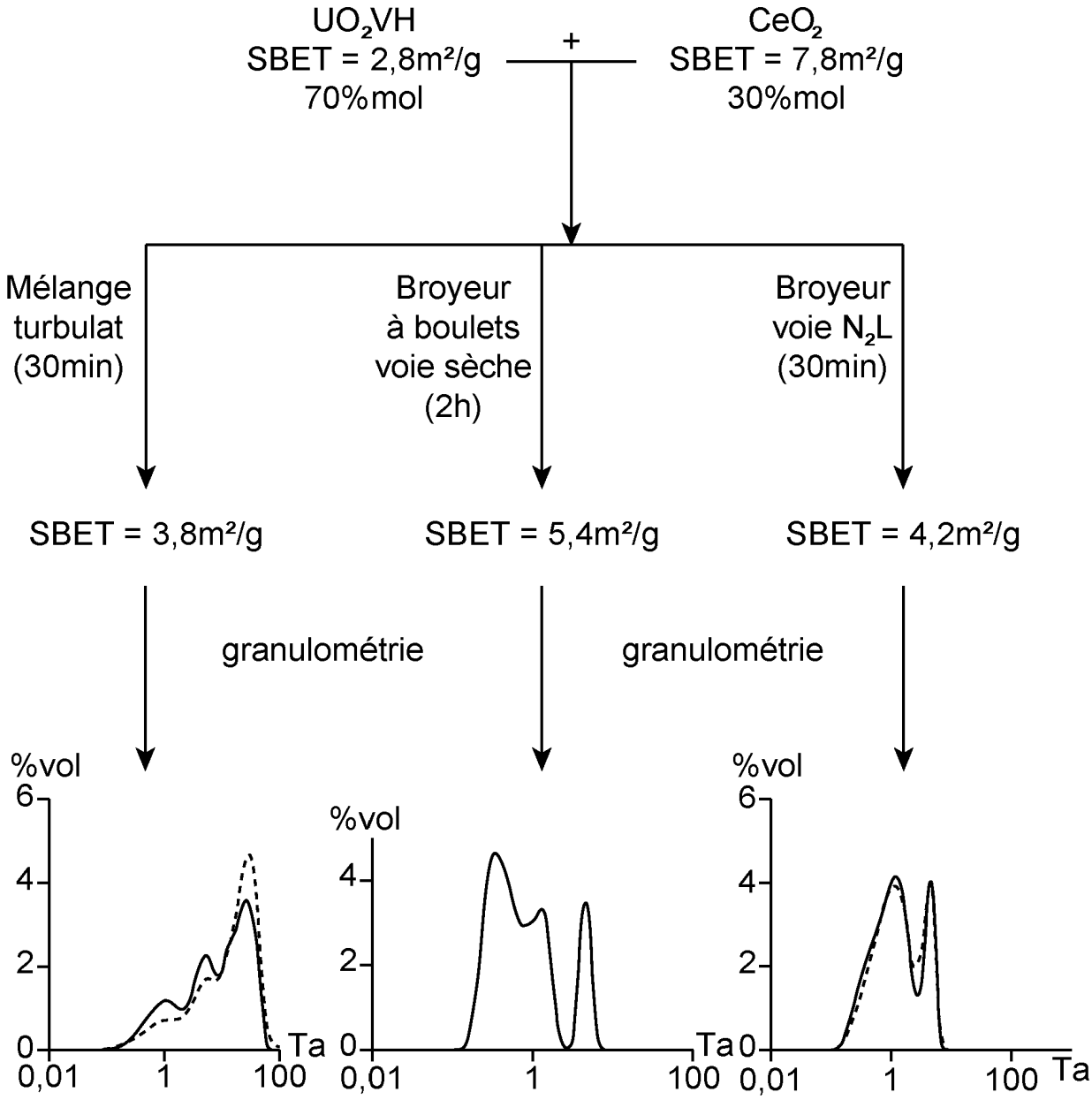

UO2VH
SBET = 2,8m²/g
70%mol
+
CeO2
SBET = 7,8m²/g
30%mol
Mélange turbulat (30min)
Broyeur à boulets voie sèche (2h)
Broyeur voie N2L (30min)
SBET = 3,8m²/g
SBET = 5,4m²/g
SBET = 4,2m²/g
granulométrie
granulométrie
%vol
6
4
2
0
0,01
1
100
Ta

FIG. 17

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveauté) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.
Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☐ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

[x] Le demandeur a maintenu les revendications.

☐ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

[x] Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION
NEANT
2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL
WO 94/00240 A1 (MESSER GRIESHEIM GMBH [DE]) 6 janvier 1994 (1994-01-06) JP 2014 144410 A (AIMETSUKUSU KK) 14 août 2014 (2014-08-14) EP 0 367 403 A2 (CARBORUNDUM CO [US]) 9 mai 1990 (1990-05-09) EP 2 055 386 A1 (MESSER GROUP GMBH [DE]) 6 mai 2009 (2009-05-06)
3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES
NEANT