#### **UNIVERSITE DE LORRAINE**

Ecole doctorale Sciences et Ingénierie Ressources Procédés Produits Environnement

Mémoire présenté en vue d'une

# Habilitation à Diriger des Recherches

Spécialité : Génie des Procédés et des Produits

#### Par Murielle BERTRAND

Ingénieur de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy Docteur de l'Institut National Polytechnique de Lorraine Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives Laboratoire de Physico-Chimie des Procédés Centre de Marcoule

# Les procédés de précipitation dans l'industrie nucléaire : études phénoménologiques et hydrodynamiques

Soutenue le 15 mai 2014 devant la commission d'examen :

Rapporteurs :	Fabienne ESPITALIER (Ecole des Mines d'Albi) Denis MANGIN (Université Claude Bernard de Lyon) Stéphane VEESLER (Centre Interdisciplinaire de Nanosciences de Marseille)
Examinateurs :	Alexandre CHAGNES (Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris) Daniel MEYER (Institut de Chimie Séparative de Marcoule) Hervé MUHR (ENSIC Nancy) Edouard PLASARI (ENSIC Nancy)

#### SOMMAIRE

Partie I :	: Curriculum	Vitae et	production	scientifique	
	Curriculum	vitue et	production	Scientifique	

<b>Partie II : Travaux Scientifiques</b>	
Introduction	

Chapitre I	·	33
Chapter		)

# Contexte et enjeux : les opérations de précipitation dans le cycle du combustible nucléaire

Ι (	Contexte de l'étude : le cycle du combustible	
II I	L'amont du cycle et la précipitation des peroxydes	
II.	1 L'extraction de l'uranium : de la mine au « yellow cake »	
II.2	2 Le peroxyde d'uranium	
III I	L'aval du cycle et la précipitation oxalique	
III	.1 Le retraitement du combustible	
III	La séparation poussée des actinides	

### 

## Le concept de sursaturation : des solutions simples aux solutions solides

I Le concept de sursaturation appliqué aux solutions solides : proposition d'un nouveau	u
formalisme	45
I.1 Rappel sur les systèmes simples	45
I.2 Description thermodynamique des systèmes mixtes	45
I.2.1 Solution solide ou mélange solide ?	45
I.2.2 Etat d'équilibre et concept du produit de solubilité total selon Lippmann	47
I.3 Proposition d'une nouvelle expression pour la sursaturation	50
I.3.1 Application de notre nouveau formalisme	51
I.3.2 Discussion sur les autres approches de la littérature	52
I.4 Exemple d'application à la coprécipitation de l'oxalate mixte d'uranium IV –	
néodyme III	55
I.4.1 Relations d'équilibre et expressions du solidus et du solutus	55
I.4.2 Expression de la sursaturation	57
II Prise en compte des effets de milieu	59

. 59
. 59
. 61
. 63
64
. 64
. 66
. 70

# 

# Études phénoménologiques et lois cinétiques

I La nucléation	73
I.1 Proposition d'une nouvelle méthode pour interpréter les temps d'induction	73
I.1.1 Mise en œuvre expérimentale	73
I.1.2 Nouveau traitement mathématique	74
I.2 Conception d'un dispositif de mesure des cinétiques de nucléation primaire	77
I.2.1 Principe de la méthode et du fonctionnement de l'appareil	77
I.2.2 Qualification et validation de la méthode	78
I.3 Exemples d'application sur des composés simples et mixtes de lanthanides et	
d'actinides	81
I.3.1 Cas des oxalates simples	82
I.3.2 Cas des oxalates mixtes	84
I.3.3 Comparaison des cinétiques de nucléation primaire des oxalates simples et mix	xtes
	86
II Nouvelle méthode expérimentale de détermination des cinétiques de croissance	
cristalline	87
II.1 Une nouvelle méthode batch	87
II.2 Traitement mathématique en fonction du régime	90
II.3 Validation des hypothèses	93
II.4 Exemples d'application sur les lanthanides et les actinides	94
III L'agglomération	98
III.1 Comparaison des agglomérats obtenus en régime continu et batch	99
III.2 Traitement mathématique : résolution de deux bilans de population	. 100
III.2.1 Ecriture du bilan de population des monocristaux	. 101
III.2.2 Ecriture du bilan de population des agglomérats	. 101
III.3 Exemples d'application	. 102
IV Conclusions – Perspectives	105

## Chapitre IV......107

## Écoulement et précipitation : du macro au micromélange

Ι	Mo	délisation par LES d'un réacteur à effet vortex	110
]	[.1	Description du réacteur à effet vortex	110

Ι	.2 P	ourquoi une modélisation LES ?	112
	I.2.1	Modélisation des effets de la turbulence	112
	I.2.2	Tentatives de calcul de l'écoulement moyenné temporellement par approche	
	statis	tique	114
Ι	.3 C	alcul de l'écoulement instantané par LES	118
	I.3.1	Procédure de simulation et choix des modèles physiques	118
	I.3.2	Principaux résultats	121
	I.3.3	Validation de la modélisation par comparaison aux résultats expérimentaux	124
	I.3.4	Discussion sur l'apport de la LES : comparaison des profils moyen et instanta	ané
			126
	I.3.5	Application de la modélisation au suivi d'un traceur	127
Π	Micro	omélange : acquisitions expérimentales et modélisation par LES	130
Ι	I.1 C	comparaison des performances de mélangeurs rapides à jets d'impact	130
	II.1.1	Descriptions des mélangeurs	130
	II.1.2	Réactions test de micromélange	131
	II.1.3	Réaction de neutralisation	132
	II.1.4	Résultats	133
Ι	I.2 N	Iodélisation du micromélange selon l'approche LES	135
	II.2.1	Quel temps de micromélange en LES ?	135
	II.2.2	Mise en place du calcul	138
	II.2.3	Résultats	139
III	Conc	lusions – Perspectives	143

# Chapitre V .....145

## **Couplage turbulence et bilan de précipitation**

Ι	Mod	lélisation hybride de la précipitation oxalique de l'uranium IV	147
	I.1	Maillages hydrodynamique et chimique	147
	I.2	Exemple d'application à l'étude de l'influence du macromélange	
II	Bila	n de population et couplage à un code de CFD	154
	II.1	Résolution du bilan de population	154
	II.2	Méthode de Gauss - Laguerre	
]	II.3	Application de la quadrature de Chebyshev à la modélisation de la précipit	tation de
]	l'oxala	ate de Nd en RPA.	
	II.3	1 Etude expérimentale	157
	II.3	2 Modélisation	
	II.3	3 Comparaison simulation/expérience	
III	Con	clusions - Perspectives	

Conclusions et perspectives .	
<b>Références bibliographiques</b>	

# CURRICULUM VITAE ET PRODUCTION SCIENTIFIQUE

## **Curriculum Vitae**

Murielle BERTRAND Née le 16/03/1972 à Lyon - Nationalité : française - Mariée, 2 enfants

Adresse Professionnelle :

Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives Site de Marcoule Direction de l'Énergie Nucléaire / Département Radiochimie et Procédés Service Modélisation et Chimie des procédés de Séparation Laboratoire de Physico-Chimie des Procédés Bat 57 G1 BP 17171 30207 Bagnols sur Cèze Courriel : murielle.bertrand@cea.fr

#### I. Expérience professionnelle

- Depuis 2011 : Chef du Laboratoire de Physico-Chimie des Procédés au Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives au sein du Service de Modélisation et de Chimie des Procédés de Séparation dans le Département Radiochimie et Procédés à la Direction de l'Énergie Nucléaire
- Depuis 2010 : Expert Sénior CEA dans le domaine des procédés du cycle du combustible nucléaire spécialité : procédés de précipitation / cristallisation et phénomènes de mélange
- Depuis 2002 : Ingénieur de recherche au Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives dans le Département Radiochimie et Procédés à la Direction de l'Énergie Nucléaire
- 2000-2002 : Groupe AREVA Engineering's Business Group
   Société Générale des Techniques Nouvelles (SGN)
   Responsable Procédé sur le projet de construction d'une usine de retraitement du plutonium militaire de Savannah River

#### II. Diplômes

- Doctorat en Génie des Procédés, Institut National Polytechnique de Lorraine
   Etude cinétique de la nucléation et de la croissance cristalline au cours de la précipitation oxalique dans l'industrie nucléaire
   Thèse soutenue le 10 décembre 1999 à l'ENSIC Nancy
- DEA Génie des Procédés, Institut National Polytechnique de Lorraine (septembre 1996)
- > Diplôme Ingénieur ENSIC (juin 1996)

#### III. Thèmes de Recherche

- Etude des procédés du cycle du combustible, qui s'étend depuis l'extraction de l'uranium de minerais de compositions variées jusqu'au retraitement du combustible usé qui garantit la valorisation de la matière fertile et la diminution de la toxicité des déchets :
  - Etude des procédés existants en vue de leur optimisation et de leur extrapolation,
  - Développement de nouveaux concepts dans le cadre des systèmes nucléaires du futur.
- Etudes phénoménologiques de la précipitation / cristallisation : mécanismes des processus élémentaires et cinétiques.
- Etudes hydrodynamiques: du macromélange au micromélange, étude des écoulements développés au sein des réacteurs par mécanique des fluides numérique.

#### IV. Activités de Recherche

#### **Bilan et perspectives scientifiques**

#### **Contexte**

Les activités de recherche, que je mène depuis une douzaine d'années au Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives (CEA), me permettent de contribuer à l'amélioration des procédés mis en œuvre dans l'industrie nucléaire, plus particulièrement au niveau des opérations de précipitation/cristallisation. Mes travaux portent tant sur des procédés existants dans le cycle du combustible nucléaire en vue de leur optimisation et de leur extrapolation que sur le développement de nouveaux concepts dans le cadre des systèmes nucléaires du futur. Le cycle du combustible s'étend depuis l'extraction de l'uranium de minerais de compositions variées jusqu'au retraitement du combustible usé qui garantit la valorisation de la matière fertile et la diminution de la toxicité des déchets. La précipitation est une opération unitaire fortement présente dans l'industrie nucléaire, assurant des étapes de séparation, de purification ou de conditionnement sous forme de produits stables et entreposables. Elle est souvent appliquée lors du traitement des effluents radioactifs, de la récupération des actinides dans une solution multiconstituant ou lors de la dépollution de sols. Il s'agit principalement de précipitations et de coprécipitations d'actinides et de lanthanides. Destinés à entrer dans la composition des combustibles nucléaires ou à être stockés, les précipités d'actinides formés doivent répondre à des spécifications très strictes vis-à-vis de leurs différentes caractéristiques, ce qui implique une très bonne maîtrise des procédés. Il en est de même pour la gestion des effluents qui doivent satisfaire des critères sévères en vue de leur recyclage, voire de leur rejet.

La littérature est particulièrement pauvre en ce qui concerne les propriétés des précipités d'actinides et de lanthanides. De plus, à l'échelle du laboratoire, les méthodologies d'étude décrites dans la littérature sont le plus souvent inadaptées à la manipulation d'actinides en boîte-à-gants et par conséquent, de nouvelles méthodes originales doivent être développées. Celles-ci sont préalablement mises au point sur des éléments non radioactifs simulant le comportement des actinides, généralement des lanthanides. D'autre part, du fait des contraintes liées au traitement de matières radioactives à grande échelle, les précipitateurs industriels présentent des géométries spécifiques, inhabituelles en génie des procédés. Toutes ces considérations m'ont amenée à réaliser des études complètes sur les procédés de précipitation du nucléaire, depuis la compréhension des phénomènes élémentaires à l'échelle du laboratoire jusqu'à la modélisation du réacteur industriel. Ainsi, mes travaux de recherche, détaillés dans la suite de ce document, portent à la fois sur les aspects thermodynamiques, cinétiques et hydrodynamiques, l'ensemble de ces données étant alors combinées au travers de la notion de bilan de population pour aboutir à une modélisation globale du procédé de précipitation. Les expérimentations sur les éléments radioactifs sont en effet limitées pour des raisons évidentes de coûts, de sûreté en environnement et la simulation apparait comme un outil particulièrement précieux dans l'environnement nucléaire.

Toutes ces études reposent sur des travaux personnels, des thèses et post-doctorats que j'ai co-encadrés et des activités menées au sein du laboratoire dont j'assure actuellement la direction, le laboratoire de Physico-Chimie des Procédés. Ce dernier est constitué

d'une équipe de 17 personnes permanentes (7 ingénieurs-chercheurs et 10 techniciens supérieurs) ainsi que d'étudiants (thèses, post-docs, ingénieurs, masters, DUT), répartis dans cinq laboratoires de chimie (1 laboratoire d'étude des procédés et instrumentation, 1 laboratoire de chimie des solvants, 1 laboratoire de chimie appliquée, 1 laboratoire de traitement des gaz, 1 plateforme procédés). Ces études sont bien évidemment menées en collaboration avec d'autres équipes de recherche aussi bien universitaires (Laboratoire Réactions et Génie des Procédés de Nancy...) qu'internes au CEA (Service de Simulation en ThermoHydraulique DEN/DER/SSTH au CEA Grenoble...).

#### Etudes phénoménologiques : mécanismes et cinétiques

Mes premières études concernaient l'identification des différents processus élémentaires intervenant lors de la formation des cristaux ainsi qu'en la détermination des mécanismes et des paramètres cinétiques associés. Dans le cadre de la précipitation oxalique des actinides, de nouvelles méthodes expérimentales ont été conçues pour étudier les phénomènes de nucléation primaire et de croissance cristalline. Ces méthodes sont basées sur une approche phénoménologique qui consiste en l'observation individuelle des processus dans des conditions spécifiques permettant de négliger l'influence des autres processus. Adaptées à un environnement nucléaire, elles garantissent la consommation d'une quantité très faible d'élément radioactif ainsi que la génération d'un faible volume d'effluent. Ces travaux ont fait l'objet de publications et de présentations à des congrès [1. Andrieu 1999 - 3. Bertrand-Andrieu 2004].

Pour mesurer des cinétiques de nucléation primaire, nous avons conçu un appareil original adapté au travail en boîte-à-gants, qui a conduit à un dépôt de brevet CEA, AREVA et le LSGC de Nancy (aujourd'hui LRGP : Laboratoire Réactions et Génie des Procédés) [12. Bertrand et al. 2004]. Basé sur la théorie proposée par Nielsen, cet appareil garantit la maîtrise du mélange des réactifs jusqu'à l'échelle moléculaire. Ainsi, les cinétiques de nucléation primaire homogène et hétérogène des oxalates ont pu être déterminées dans un large domaine de conditions opératoires en accord avec la théorie de Volmer et Weber. Cet appareil continue à être utilisé dans le milieu nucléaire et même en dehors, comme par exemple dans le cas d'études menées par ARKEMA sur la précipitation polyphasique (gaz, liquide, solide) du carbonate de baryum.

Pour étudier les mécanismes de croissance, nous avons développé une nouvelle méthode expérimentale en réacteur discontinu, basée sur une charge cristalline initiale contrôlée et sur le suivi spectrophotométrique de la diminution de la sursaturation en solution [15. Andrieu et al. 1999]. Cette méthode nous a permis d'identifier, dans le cas des oxalates de néodyme, d'uranium IV et de plutonium IV, un processus de croissance contrôlé par l'étape d'incorporation au réseau cristallin (régime chimique), selon un mécanisme de dislocations spirales décrit par la théorie de Burton, Cabrera et Franck.

Dans la continuité des ces travaux, une thèse, que j'ai co-encadrée avec le Professeur E. Plasari, s'est intéressée aux mécanismes de formation des agglomérats d'oxalates d'actinides [Thèse INPL de 5. Lalleman soutenue le 31/01/2011]. Un des objectifs était, en particulier, la mise au point d'une nouvelle méthode de détermination expérimentale du noyau d'agglomération en réacteur fermé. Basée sur la connaissance des cinétiques de nucléation et de croissance cristalline, la méthode proposée présente l'originalité de distinguer le comportement des agglomérats de celui des monocristaux en considérant deux populations cristallines différentes et en résolvant deux bilans de population distincts. Cette approche est compatible avec la formation d'agglomérats dits 'ouverts', ce qui est le cas des oxalates d'actinides. Cette méthode a permis de dégager une loi pour le noyau d'agglomération de l'oxalate de néodyme et a été appliquée aux oxalates d'actinides [40. Lalleman et al. 2009 - 22. 42. Lalleman et al. 2010 – 5. 49. Lalleman et al. 2011 - 35. Lalleman et al. 2012]. La problématique de l'effet d'échelle pour l'extrapolation des phénomènes d'agglomération a été abordée [27. Lalleman et al. 2011 - 10. Lalleman et al. 2012]. Ces études ont été récompensées par la Société Française de l'Énergie nucléaire (SFEN - prix du jeune chercheur).

Récemment, nous avons étendu nos études cinétiques au cas des solutions solides d'actinides. L'étude de la coprécipitation est complexe du fait de la variation de la composition de la phase solide. Ainsi, la thèse de Delphine Parmentier sur les systèmes mixtes d'actinides / lanthanides a mis en avant toute la difficulté d'appliquer la définition de la sursaturation aux solutions solides et de proposer une expression théorique faisant intervenir à la fois la composition des phases liquide et solide [Thèse INPL de D. Parmentier soutenue le 29/05/2012]. Dans la littérature, différents auteurs confrontent leurs approches théoriques, concluant sur la nécessité de réaliser des études expérimentales afin de comparer et de valider les différents concepts développés. Ainsi, l'un des enjeux de la thèse a été atteint puisqu'une nouvelle méthode de calcul de la sursaturation pour les systèmes mixtes a été proposée, en cohérence avec les résultats expérimentaux [40. Parmentier et al. 2009 - 21. Grandjean et al. 2009 - 43. 23. Parmentier et al. 2010 - 29. 32. 47. 50. Parmentier et al. 2011 - 38. Parmentier et al. 2012]. Des lois cinétiques de nucléation et de croissance cristalline ont ainsi pu être proposées dans différentes conditions opératoires pour les solutions solides uranium IV / néodyme III.

Outre les oxalates, sont également présents dans le cycle du combustible les peroxydes d'actinides. En particulier, dans le cas de l'extraction de l'uranium des mines, la précipitation au peroxyde d'hydrogène permet d'obtenir un produit fini d'une grande pureté. C'est pourquoi, nous menons également des études de compréhension des mécanismes de formation du peroxyde d'uranium en lit fluidisé. L'objectif est d'orienter la qualité du précipité en termes de granulométrie, morphologie (faciès) et densité, afin de répondre aux contraintes des opérations aval de filtration, manipulation et transport. Une des difficultés est de prendre en compte la variété des minerais d'uranium, les impuretés influant fortement sur les processus. La thèse de Séverine Planteur [thèse UL soutenue le 12 février 2013], a permis de dégager, dans un premier temps, des lois thermodynamiques, puis cinétiques [23. 24. 44. 45. Planteur et al. 2010 – 48. 51. Planteur et al. 2011 - 9. 34. 36. 52. 53. 54. Planteur et al. 2012]. La présence de nombreux éléments dans la solution de précipitation impliquent de considérer leur adsorption à la surface des cristaux influençant les lois cinétiques. Les études sur le peroxyde d'uranium se poursuivent avec une nouvelle thèse démarrée en janvier 2013 dont l'objectif est le développement d'une modélisation de la précipitation en lit fluidisé et la confrontation aux expérimentations [thèse UL de Luz Adriana MOJICA RODRÍGUEZ].

Toutes ces études menées sur la compréhension des processus élémentaires mis en jeu au cours des réactions de précipitation nécessitent de pouvoir caractériser les cristaux formés, du point de vue morphologie, tailles, nature... Différents outils d'analyse sont disponibles, tels que les granulomètres (laser ou compteurs de particules) qui permettent d'accéder aux distributions granulométriques ou les microscopes électroniques à balayage qui fournissent des photos très précises des particules après préparation. Ces deux technologies complémentaires doivent être combinées pour accéder aux différentes informations d'intérêt. En collaboration avec un laboratoire d'analyse du CEA, nous avons déposé un brevet sur un procédé de caractérisation dimensionnelle et morphologique de particules par analyse d'images [14. Brackx et al. 2012].

#### Etudes hydrodynamiques : du macromélange au micromélange

Les précipitations sont des réactions présentant une forte sensibilité aux phénomènes de mélange. C'est pourquoi, nous nous intéressons également aux écoulements développés au sein des réacteurs, qui nous renseignent sur l'état de ségrégation des phases liquide et solide ainsi que sur l'intensité de la turbulence. Nos objectifs sont d'établir des profils de sursaturation, de concentration de particules solides et de gradient de vitesses local à l'origine du cisaillement qui accroît les contacts entre cristaux. Pour mener ces études hydrodynamiques, j'ai développé une collaboration très étroite avec les équipes du Service de Simulation en ThermoHydraulique du CEA Grenoble (DEN/DER/SSTH).

Ainsi, deux étudiants postdoctoraux (B. Zoppé 2006-2008 et N. Lamarque 2008-2009), que j'ai co-encadrés avec O. Lebaigue (DEN/DER/SSTH/LDAL), ont permis d'aboutir à la modélisation par Mécanique des Fluides Numérique (CFD) d'un précipitateur à effet vortex mis en œuvre dans les usines de retraitement pour la conversion du plutonium IV. Du point de vue du génie des procédés, le réacteur à effet vortex ne répond pas aux caractéristiques classiques des cuves agitées. Sa spécificité provient de l'absence de contre-pales et de la présence d'un barreau magnétique en fond de cuve qui conduisent à l'établissement d'un écoulement turbulent anisotrope avec formation d'un vortex libre. En termes de mélange, cela se traduit par l'existence de deux zones de macromélange nettement distinctes : une zone centrale de vortex forcé caractérisée par de mauvais échanges et une zone concentrique de vortex libre. La complexité de ce type d'écoulement a conduit à proposer une modélisation selon l'approche de Simulation des Grandes Échelles (LES : Large Eddy Simulation) qui permet d'accéder à l'ensemble des propriétés de l'écoulement à chaque instant. En effet, une première modélisation bidimensionnelle basée sur le concept de viscosité turbulente de Reynolds associé à une vision de l'écoulement moyen en régime permanent (approche de type RANS, Reynolds Averaged Navier-Stokes) ne permettait pas de décrire correctement les écoulements instationnaires développés au sein du réacteur à effet vortex. Le calcul de l'écoulement instantané est réalisé à l'aide du code de calcul Trio U développé au CEA et basé sur la méthode des Volumes Éléments Finis (VEF). La géométrie est discrétisée à l'aide d'environ un million d'éléments tétraédriques selon un maillage entièrement non structuré. L'écoulement diphasique (gaz/liquide) est simulé grâce à la méthode de Front Tracking Discontinu (FTD) dans laquelle la déformée de la surface libre est suivie à l'aide d'un maillage lagrangien. La géométrie réelle du barreau est directement prise en compte par application de la méthode par frontière immergée. La Mécanique des Fluides Numérique a ainsi permis d'accéder à la structure des écoulements internes. De nature complexe, ceux-ci sont caractérisés par une turbulence fortement anisotrope avec des échelles spatiales et temporelles très différentes et de nombreuses recirculations secondaires. La modélisation mise en place a été validée et qualifiée à partir d'une campagne de mesures de champs vitesses locales par Anémométrie Laser Doppler. L'ensemble de ces travaux a fait l'objet de publications et de présentations [17. 39. Zoppé et al. 2007 - 18. Zoppé et al. 2008 - 19. Bertrand et al. 2008 - 20. Lamargue et al. 2009 - 4. 24. Lamargue et al. 2010 – 31. Bertrand et al. 2011 - 7. Bertrand et al. 2012]. Ils ont été récompensés par la Société Française de l'Énergie Nucléaire (SFEN - prix Jacques Gaussens).

Le développement de la modélisation hydrodynamique du réacteur à effet vortex se poursuit avec la mise en place d'une simulation polyphasique gaz/liquide/solide permettant de prendre en compte le comportement propre des cristaux.

Du point de vue technologique, nous nous intéressons également aux précipitateurs à lit fluidisé. Ce type de réacteur est, en particulier, présent sur les sites miniers afin de convertir l'uranium extrait en un produit stable et transportable, le « yellow cake ». D'autre part, dans le cadre des recherches sur les systèmes nucléaires du futur, nous avons mis au point un nouveau procédé de préparation de composés d'actinides en lit fluidisé, qui a fait l'objet d'un brevet [13. Bertrand et al. 2010]. En parallèle, nous menons des études hydrodynamiques, afin d'avoir une meilleure compréhension des schémas d'écoulements internes. Ainsi, une première modélisation tridimensionnelle basée sur un modèle statistique de la turbulence (de type RANS) a permis d'aborder l'étude de l'influence de la position des alimentations au sein du lit fluidisé à l'aide du code commercial Fluent.

Les précipitations sont connues pour être des réactions très rapides, étant donné que les temps caractéristiques réactionnels sont du même ordre de grandeur que le temps de mise en contact des réactifs à l'échelle moléculaire. Leur modélisation nécessite donc la prise en compte des phénomènes de micromélange. Dans une approche autre que la Simulation Numérique Directe (DNS : Direct Numérical Simulation), la modélisation hydrodynamique doit alors intégrer un modèle sous-maille décrivant l'état de ségrégation au sein des cellules. Dans cet objectif, nous avons développé un modèle de micromélange adapté à une Simulation des Grandes Echelles (LES) et permettant de décrire l'inhomogénéité des champs de concentration locaux. Du point de vue hydrodynamique, le temps de micromélange correspond au temps d'annulation de la dissipation de la variance sous-maille du champ de concentration et peut ainsi être estimé à partir des paramètres hydrodynamiques (taille de la maille, viscosité turbulente). Ce modèle sous maille a été appliqué à la comparaison des performances de différents mélangeurs rapides de type « jets d'impact ». Les résultats numériques présentent une bonne cohérence avec les résultats expérimentaux obtenus à l'aide du test chimique iodure/iodate de caractérisation du micromélange [16. Bertrand et al. 2006]. Basé sur un système de réactions parallèles compétitives, cette méthode offre l'avantage d'être flexible et simple de mise en œuvre tout en garantissant une bonne sensibilité [2. Guichardon et al. 2001]. Une validation de ce modèle sous-maille a été menée par comparaison à un calcul complet par Simulation Numérique Directe (DNS) dans lequel les équations de Naviers-Stockes sont entièrement résolues sans aucune modélisation des effets de la turbulence. Des articles décrivant ces travaux sur la modélisation du micromélange sont actuellement en cours de soumission.

#### Résolution du Bilan de Population

A partir des lois thermodynamiques et cinétiques des différents processus intervenant au cours d'une précipitation, il est possible de proposer une modélisation globale afin de prédire les caractéristiques des cristaux formés. La résolution du bilan de population peut soit se faire en réacteur supposé parfaitement agité de façon à ne considérer aucune inhomogénéité de sursaturation ce qui simplifie la résolution du système, soit, pour les écoulements plus complexes, être combinée à un modèle hydrodynamique du précipitateur. Dans ce dernier cas, la discrétisation géométrique nécessaire à la résolution des équations de Navier-Stokes est nettement plus fine que celle adaptée à la résolution du bilan de population. En effet, le maillage hydrodynamique est optimisé vis-à-vis des gradients locaux de vitesse et de turbulence, tandis que le maillage chimique est imposé par les distributions de concentration. De ce constat de différence de sensibilité des phénomènes vis-à-vis de l'échelle spatiale, différentes méthodes sont appliquées dans la littérature pour le couplage turbulence / chimie, allant des méthodes hybrides au couplage complet. Chacune de ces méthodes répond à un compromis entre temps de calcul et précision de l'information finale. Dans le cas des oxalates d'actinides précipités en réacteur à effet vortex, nous avons retenu une démarche de modélisation hybride basée sur un découplage des calculs CFD et de la résolution du bilan de population. Dans cette approche, la chimie est résolue sur un modèle multizone comprenant plusieurs réacteurs parfaitement mélangés et pour lequel les données d'entrée hydrodynamiques proviennent de calculs CFD préalables. Cette méthode par « modélisation hybride » présente un bon compromis entre une description idéale du mélange et un calcul couteux par CFD. L'intérêt d'une telle démarche est d'associer un calcul hydrodynamique de très haute précision à un code de chimie totalement indépendant, le calcul des écoulements n'étant réalisé qu'une seule fois pour une configuration donnée.

Des exemples d'application de cette modélisation globale sont décrits dans les articles [30. 33. 46. Bertrand et al. 2011 - 8. Bertrand et al. 2012] sur la précipitation oxalique de l'uranium IV en réacteur à effet vortex.

Nous avons procédé à la résolution du bilan de population par la méthode des moments, à partir de laquelle il est possible de reconstruire la distribution granulométrique en se basant par exemple sur des approches de quadrature [25. Bertrand et al. 2010 – 26. Bertrand et al. 2011 - 26. 11. 37. Gaillard et al. 2012]. Les milieux considérés dans nos études correspondent à des milieux concentrés contenant plusieurs électrolytes. Les effets de milieu sont alors pris en compte au travers de la méthode de Bromley qui apparait comme un bon compromis entre des méthodes simples (de type Debye et Huckel) et des méthodes plus complexes (telles que la théorie des solutions simples) [28. Lalleman et al. 2011 - 6. Lalleman et al. 2012].

#### **Perspectives**

Le domaine de la précipitation est passionnant à étudier car ces réactions mettent en jeu de nombreux processus à la fois physiques et chimiques, qui sont complexes et interdépendants, ce qui explique que cette science continue à alimenter régulièrement la littérature.

En particulier, la modélisation globale des procédés de précipitation reste encore aujourd'hui un enjeu scientifique afin de garantir la maitrise de la qualité des poudres produites et de dimensionner les unités industrielles pour tout type de conditions expérimentales. Malgré une littérature riche, les approches restent encore aujourd'hui relativement empiriques. Dans les procédés industriels, les opérations unitaires de précipitation sont encore rarement modélisées, contrairement par exemple aux opérations d'extraction liquide/liquide.

Concernant les solutions solides, les développements et connaissances sont très limitées, tant du point de vue théorique qu'expérimental. Le nombre faible d'articles dédiés ainsi que l'absence de consensus entre les auteurs en sont la preuve. Notre objectif est donc de poursuivre les études thermodynamiques et cinétiques sur les oxalates mixtes d'actinides. Il s'agit d'asseoir le formalisme que nous avons proposé pour exprimer la sursaturation dans les milieux de coprécipitation et d'adapter les techniques de déterminations des lois cinétiques en faisant appel à des outils analytiques spécifiques pour identifier de manière quantitative, par exemple, la répartition des différents éléments au sein du cristal (gradient ou homogénéité ?). Les modélisations envisagées devront permettre la prise en compte des phénomènes de compétition réactionnelle entre les composés simples et mixtes afin de pouvoir répondre à la question : quelles compositions des cristaux pour quels phénomènes de micromélange ? En effet, l'influence du micromélange devient un point clef dans les distributions de la composition finale des particules solides pour les coprécipitations. Dans un réacteur parfaitement mélangé, les

conditions constantes conduisent à la formation de cristaux de composition homogène. En revanche, dans le cas de schémas d'écoulement plus complexe, il est prévisible de former différents cristaux de compositions non homogènes. Ceci est d'autant plus marqué que l'écart entre les produits de solubilité des pôles purs est élevé. La prévision des distributions de composition des cristaux mixtes formés est un réel challenge scientifique.

Pour revenir aux processus élémentaires, de nouvelles études ont été enclenchées au travers de thèses sur les mécanismes de nucléation secondaire et de brisure. Un autre aspect particulièrement important également, surtout dans le cas d'applications industrielles, concerne l'impact de la présence d'impuretés sur les mécanismes et les propriétés finales des poudres.

Quant aux modélisations hydrodynamiques, leur poursuite concerne désormais des développements polyphasiques permettant de prendre en compte la présence de particules solides de tailles différentes.

#### V. Encadrement

L'ensemble des mes travaux de recherche est réalisé en collaboration avec diverses équipes universitaires au travers de stages, thèses ou postdoctorats.

J'ai pu codiriger 3 thèses et 2 post doctorats, 2 thèses sont actuellement en cours. J'ai également encadré 7 stages MASTER / Ingénieur ainsi que 8 stages techniciens/licence professionnelle :

#### Thèses codirigées (avec le Professeur Plasari – Hervé Muhr) :

- Thèse UL (RP2E spécialité Génie des Procédés et des Produits) de Sophie Lalleman sur l'Etude cinétique et physico-chimique des phénomènes d'agglomération en vue de la modélisation de la précipitation oxalique dans l'industrie nucléaire
   novembre 2008 - 2 novembre 2012, soutenue 31/01/2012
   Le travail de S. Lalleman a été récompensé par le prix du jeune chercheur de la Société Française de l'Énergie Nucléaire (SFEN) en 2012.
- 2. Thèse UL (RP2E spécialité Génie des Procédés et des Produits) de Delphine Parmentier sur l'*Etude cinétique de la nucléation primaire et de la croissance cristalline au cours de la coprécipitation de solutions solides d'oxalates d'actinides* 27 octobre 2008 - 30 mai 2012, soutenue le 29/05/2012
- 3. Thèse UL (RP2E spécialité Génie des Procédés et des Produits) de Séverine Planteur sur l'*Etude thermodynamiques et cinétiques* de la croissance cristalline en vue de la modélisation de la précipitation du peroxyde d'uranium en lit fluidisé Du 1<sup>er</sup> février 2010 au 30 janvier 2013, soutenue le 12/02/2013
- Thèse UL d'Alexandra Gutierrez Chavida sur l'Etude cinétique de la nucléation secondaire au cours de la précipitation oxalique des actinides Débutée en octobre 2012
- 5. Thèse UL de Luz-Adriana Mojica-Rodriguez sur le développement de *la modélisation de la précipitation du peroxyde d'uranium en lit fluidisé* Débutée en janvier 2013

<u>Postdoctorats codirigé</u> (avec un autre ingénieur de recherche O. Lebaigue du CEA Grenoble) :

- Postdoctorat de B. Zoppé sur la modélisation hydrodynamique de la précipitation oxalique du plutonium IV dans un réacteur à effet vortex
   Le travail de B. Zoppé a été récompensé par le prix Jacques Gaussens de la Société Française de l'Énergie Nucléaire (SFEN) en 2008
   (2 ans – 2006-2008)
- Postdoctorat de N. Lamarque sur *la modélisation de l'écoulement réactif dans un précipitateur à effet vortex* (1 an – 2009)

#### MASTERS encadrés

- Encadrement du stage ingénieur ENSIC Nancy de M. Helmreich sur la Modélisation du fonctionnement d'un précipitateur à effet vortex à l'aide du logiciel Fluent (5 mois – 2003)
- Encadrement du stage ingénieur ENSIC Nancy de P.O. Valot sur la Modélisation des équilibres de partage du thorium, du gadolinium et du fluor entre une phase aqueuse nitrique et une phase organique contenant du tributylphosphate (5 mois – 2005)
- Encadrement du stage ingénieur ENSIC Nancy de G. Marti sur la Précipitation oxalique du néodyme en réacteur vortex et en lit fluidisé (5 mois – 2005)
- Encadrement du stage ingénieur ENSIC Nancy de P. Boulanger sur l'influence des conditions de précipitation sur la surface spécifique des oxalates et des oxydes (5 mois 2006)
- Encadrement du stage MASTER 2<sup>ème</sup> année Mécanique et Energétique Université Claude Bernard Lyon 1 de S. Pageot sur la *Modélisation hydrodynamique d'un* réacteur à lit fluidisé dans le cadre du retraitement des combustibles irradiés (6 mois – 2007)
- 13. Encadrement du stage ingénieur Polytech Clermont-Ferrand Génie Mathématique et modélisation de Jaume Benoît sur le développement d'une plateforme numérique de simulation d'une opération de précipitation (4 mois – 2008)

14. Encadrement du stage ingénieur Ecole des Mines de Nancy de E. Abrieu sur la simulation d'une opération de précipitation – résolution du bilan de population (4 mois – 2009)

#### Licence professionnelle / stages IUT

15. Encadrement du stage technicien DUT Chimie Montpellier de F. Latzko sur l'étude de l'influence des paramètres procédé sur les propriétés de l'oxalate et de l'oxyde de néodyme

(3 mois – 2007)

- 16. Encadrement du stage technicien DUT Chimie Montpellier de G. Garaix sur l'étude de la précipitation oxalique des lanthanides en lit fluidisé (3 mois – 2008)
- 17. Encadrement du stage licence professionnelle Génie Chimique IUT Lyon de J. Grosson sur l'étude de la précipitation oxalique du néodyme – Agglomération et effets de milieu (4 mois – 2010)
- 18. Encadrement du stage technicien BTS Chimie Lyon La Martinière de Q. Murat sur l'étude des phénomènes d'agglomération au cours de la précipitation oxalique (3 mois 2010)
- 19. Encadrement du stage licence professionnelle Chimie Elaboration et Technologie des Matériaux pour la Séparation et le Confinement - I.U.T Montpellier de N. Cillières sur l'étude de la nucléation au cours de la coprécipitation de l'oxalate mixte uranium-néodyme (4 mois – 2011)
- 20. Encadrement du stage licence professionnelle Chimie Elaboration et Technologie des Matériaux pour la Séparation et le Confinement - I.U.T Montpellier de E. Torregrossa sur l'étude de la croissance cristalline au cours de la coprécipitation de l'oxalate mixte uranium-néodyme (4 mois – 2013)
- 21. Encadrement du stage licence professionnelle Chimie Elaboration et Technologie des Matériaux pour la Séparation et le Confinement - I.U.T Montpellier de H. Ezmiro sur l'étude de la nucléation au cours de la précipitation du peroxyde d'uranium (4 mois – 2012)
- 22. Encadrement du stage de 3ème année UTC Compiègne de M. Dupas sur l'étude de l'agglomération du peroxyde d'uranium (5,5 mois 2012 2013)

#### Activité d'enseignements

Ecole des Mines d'ALES

Formation destinées aux ingénieurs de l'Agence Internationale pour l'Energie Atomique (AIEA) :

« Les procédés d'extraction de l'uranium : de la mine au yellow cake »

#### Participation à des jurys de thèses

- Thèse de Daniel Magnusson *Recovery process of actinides from genuine spent nuclear fuel using TODGA and BTBP extractants* Soutenue le 18 /12/2008 à Chalmers University of Technology Göteborg Swedeen
- Thèse de Leticia Fernandez Moguel Modélisation par CFD de la précipitation du carbonate de baryum en réacteur à lit fluidisé
   Soutenue le 9/11/2009 à Nancy INP Lorraine
- Thèse UL de Sophie Lalleman Etude cinétique et physico-chimique des phénomènes d'agglomération en vue de la modélisation de la précipitation oxalique dans l'industrie nucléaire Soutenue le 31/01/2012 à l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule ICSM Bagnols sur-Cèze
- Thèse UL de Delphine Parmentier
   Etude cinétique de la nucléation primaire et de la croissance cristalline au cours de la coprécipitation de solutions solides d'oxalates d'actinides
   Soutenue le 29/05/2012 à l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule ICSM Bagnols sur-Cèze
- Thèse UL de Séverine Planteur
   Etude thermodynamiques et cinétiques de la croissance cristalline en vue de la modélisation de la précipitation du peroxyde d'uranium en lit fluidisé
   Soutenue le 12/02/2012 à l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule ICSM Bagnols sur-Cèze

#### **Rayonnement scientifique**

#### Séminaires – Conférences Invitées

1. Démarche de modélisation d'une opération de précipitation en écoulement turbulent

Séminaire du Groupe Informatique et Procédés (IEP) de la Société Française de Génie des Procédés (SFGP) le 13 janvier 2004 à Marcoule

- 2. *CFD in the Fuel Reprocessing Industry* Technical Tour du congrès international NURETH 11 le 7 octobre 2005 à Marcoule
- Actinide oxalic precipitation modeling CEA/DEN Scientific Committee « Fuel Reprocessing » le 4 décembre 2007 à Marcoule
- 4. Modélisation hydrodynamique et Procédés du retraitement du combustible nucléaire

Rencontres Prism « Modélisation et Simulation à Marcoule » le 26 juin 2008 à Marcoule

- Etude cinétique des mécanismes de précipitation Application à la conversion oxalique des lanthanides et des actinides
   Atelier GNR Matinex (MATériaux INnovants en conditions Extrêmes) « Matériaux d'usage et usage des matériaux », le 5 et 6 mai 2009 à Avignon
- Modélisation de la précipitation/coprécipitation oxalique des actinides en réacteur à effet vortex
   Séminaire du Département d'Etudes du Traitement et du Conditionnement des

Séminaire du Département d'Etudes du Traitement et du Conditionnement des Déchets (DTCD/SPDE) « Procédés de décontamination des effluents : la coprécipitation » le 14 décembre 2009 à Marcoule

- 7. Modélisation d'une opération de précipitation : application à la précipitation oxalique du plutonium IV étude hydrodynamique du réacteur à effet vortex Murielle BERTRAND & Olivier LEBAIGUE Séminaire de la Direction de l'Energie Nucléaire juin 2010 à Paris
- 8. De l'hydrodynamique 3D avec TRIO\_U à la modélisation d'un procédé de précipitation Séminaire « Coprécipitation », 27 et 28 mars 2012 à Marcoule

 Modélisation de la précipitation de l'UO<sub>4</sub> intervenant dans l'extraction minière de l'uranium
 Dispatson M. Destrand, D. Courtourd, F. Disseri

Planteur, M. Bertrand, B. Courtaud, E. Plasari

Séminaire « Précipitation en Lit Fluidisé », 29 novembre, Tour Areva La défense, 2011

10. *Kinetic study and modelling of the oxalic precipitation of lanthanides and actinides* Collaborative Conference on Crystal Growth 3CG, du 11 au 14 décembre 2012 Orlando USA

#### Comité scientifique international d'organisation de symposium

Membre du Comité scientifique international d'organisation de *Collaborative Conference on Crystal Growth 3CG* (du 11 au 14 décembre 2012 Orlando USA)

#### Working groups

- Groupes de travail internes CEA :
  - Working group « Technologie »
  - Working group « Modélisation »
  - Working group « Extrapolation »
- Groupe national de réflexion « Chimie pour le nucléaire » créé par ANCRE (Alliance Nationale de Coordination de la Recherche pour l'Énergie) regroupant le CNRS, l'IFP et le CEA.

#### **Review d'articles scientifiques**

- Articles pour le Chemical Engineering Science
- Articles pour le Journal of Physics

#### Activités d'administration, de valorisation et de transfert

#### Activité d'administration

- De 2000 à 2001 : Responsable opérationnel (REO) de l'équipe procédé sur le projet de construction aux USA d'une usine de traitement du plutonium militaire de Savannah River issu de la guerre froide (Groupe AREVA). Le plutonium américain doit être converti en combustible à usage civil dans l'usine MFFF (Mixed-oxyde Fuel Fabrication Facility), où l'oxyde de plutonium est mélangé à l'oxyde d'uranium pour fabriquer des assemblages MOX. Cette usine est actuellement en cours de construction en Caroline du Sud.
- De 2002 à 2010 : Responsable d'Action (RA) au CEA sur le développement de la modélisation d'opérations de précipitation et l'étude des mécanismes associés.
- > Depuis 2011 : Chef du Laboratoire de Physico-Chimie des Procédés au CEA

Le Laboratoire de Physico-Chimie des Procédés (unité administrative) est constitué d'une équipe de 7 ingénieurs-chercheurs, 10 techniciens supérieurs, une secrétaire et des étudiants (thèses, post-docs, masters, ingénieurs, DUT). Il est équipé de cinq laboratoires (locaux physiques) de chimie:

- 1 laboratoire d'étude des procédés,
- > 1 laboratoire de chimie des solvants,
- > 1 laboratoire de chimie analytique,
- > 1 laboratoire de traitement des gaz,
- 1 plateforme procédés

#### Activité de valorisation et de transfert

Mes études ont été valorisées par la rédaction de brevets et de rapports internes CEA (cf. liste détaillée ci-après), la plupart entrant dans la classification confidentielle.

Ces études ont été appliquées dans l'industrie nucléaire, plus particulièrement dans les mines d'uranium et les usines d'AREVA, où j'interviens en tant qu'expert. Dans le cadre de collaborations internationales, des transferts technologiques ont également eu lieu avec les USA (usine MFFF - Société Duke Engineering) et le Japon (Japan Nuclear Fuel Limited JNFL et Japan Atomic Energy Research Institute JAERI).

#### VI. Liste des publications

Publications dans des revues à comité de lecture	12
Brevets	3
Communication orale sur invitation	9
Communications orales avec acte dans des congres	15
internationaux	
Communications orales avec acte dans des congres	4
nationaux	
Communications par poster avec acte	9
Communications sans acte	19

#### 1. ANDRIEU M.

*Etude cinétique de la nucléation et de la croissance cristalline au cours de la précipitation oxalique dans l'industrie nucléaire* Thèse CTCI CEA - INP Lorraine 1999, 269 pages

#### Publications dans des revues à comité de lecture

#### 2. P. Guichardon, L. Falk, M. Andrieu

Experimental comparison of the iodide-iodate and the diazo coupling micromixing test reactions in stirred reactors

Chemical Engineering Research & Design, Vol 79, Issue A8, pp 906-914, 2001

#### 3. M. Bertrand-Andrieu, E. Plasari, P. Baron

Determination of nucleation and crystal growth kinetics in hostile environment – Application to the tetravalent uranium oxalate  $U(C_2O_4)_{2,}6H_2O$ 

The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol 82, Issue 5, pp 930-938, 2004

#### 4. N. Lamarque, B. Zoppé, O. Lebaigue, Y. Dolias, M. Bertrand, F. Ducros

Large-eddy simulation of the turbulent free-surface flow in an unbaffled stirred tank reactor

Chemical Engineering Science, vol 65, issue 15, pp 4307 - 4322, 2010

#### 5. S. Lalleman, M. Bertrand, E. Plasari

*Physical simulation of precipitation of radioactive element oxalates by using the harmless neodymium oxalate for studying the agglomeration phenomena* Journal of Crystal Growth, vol 342, pp 42-49, **2011** 

- S. Lalleman, M. Bertrand, E. Plasari, C. Sorel, P. Moisy Determination of the Bromley contributions to estimate the activity coefficient of neodymium electrolytes Chemical Engineering Science, vol 77, pp 189-195, 2012
- M. Bertrand, D. Parmentier, O. Lebaigue, E. Plasari and F. Ducros Mixing study in an unbaffled stirred precipitator using LES modelling International Journal of Chemical Engineering, vol 2012, article ID 450491, 11 pages, 2012 doi: 10.1155/2012/450491
- 8. M. Bertrand, E. Plasari, O. Lebaigue, P. Baron, N. Lamarque, F. Ducrosc Hybrid LES-Multizonal Modelling of the uranium oxalate precipitation Chemical Engineering Science, vol 77, pp 95-104, **2012**
- 9. S. Planteur, M. Bertrand, E. Plasari, B. Courtaud, JP. Gaillard Crystal growth kinetics of the uranium peroxide Procedia Chemistry, vol 7, pp 725-730, 2012

# 10. S. Lalleman, M. Bertrand, JP. Gaillard, E. Plasari Scale-up study of Study of agglomeration phenomena during oxalic precipitation in nuclear industry Dresedia Chemistry and Z. pp. 402–409, 2012

Procedia Chemistry, vol 7, pp 493-498, 2012

- 11. JP. Gaillard, M. Bertrand, S. Lalleman, P. Baron, PO. Lamare, E. Plasari Modelling neodymium oxalate precipitation with a moment approach and a Chebyshev quadrature based splined reconstruction Procedia Chemistry, vol 7, pp 477-484, 2012
- 12. S. Planteur, M. Bertrand, E. Plasari, B. Courtaud, JP. Gaillard Thermodynamic and crystal growth kinetic study of the uranium peroxide CrystEngComm The Royal Society of Chemistry, vol 15 (12), pp 2305-2313, 2013 doi: 10.1039/C2CE26483H
- 13. D. Parmentier, M. Bertrand, E. Plasari and P. Baron Method to study the primary nucleation for solid solution: Application to uranium – neodymium oxalate coprecipitation Crystal Structure Theory and Applications, vol 2, pp 75-87, 2013 doi:10.4236/csta.2013

#### **Brevets**

#### 14. BREVET N° EN 04/50637

M. Bertrand, P. Baron, E. Plasari, R. Lorrain Dispositif de mesure des cinétiques de nucléation primaire 31/03/2004 Brevet CEA/AREVA/INPL

#### 15. Brevet WO 2010/070064 A1

#### M. Bertrand, Grandjean S., Courtaud B., Auger F.

Procédé de préparation d'un oxalate d'actinide(s) et de préparation d'un compose d'actinide(s)

24/06/**2010** Brevet CEA/AREVA

#### 16. BREVET FR 12/61016 - FD 13531

#### E. Brackx, O. Dugne, B. Boichard, M. Bertrand

Mesure de granulométrie et de facteur de forme par microscopie électronique à balayage et analyse d'images

11/20/**2012** Brevet CEA

#### Communications avec acte de Congrès à comité de lecture sur le texte complet

#### 17. M. Andrieu, E. Plasari, P. Baron

Method to study crystal growth kinetics in solution – Application to the precipitation of the tetravalent uranium oxalate Récents Progrès en Génie des Procédés, Vol 13, pp 311-318, **1999** *Présentation orale* 

#### 18. M. Bertrand, E. Plasari, P. Baron

Methods for the characterization and comparison of mixing efficiency of different confined opposing jet mixing devices Proceedings of the 12<sup>th</sup> European Conference on Mixing, 27 – 30 June, Bologna, Italia, Editors: F. Magelli, G. Baldi, A Brucato, pp 671-678, **2006** 

Poster

#### 19. B. Zoppé, O. Lebaigue, F. Ducros, M. Bertrand

Modélisation de l'écoulement dans un réacteur à effet vortex : étude du mélangeage Récents Progrès en Génie des Procédés, Numéro 95, ISBN 2-910239-69-1, Ed. SFGP, Paris, France, **2007** *Présentation orale* 

#### 20. B. Zoppé, O. Lebaigue, F. Ducros F, M. Bertrand

*Hydrodynamic modelling of flow patterns in a vortex reactor - Application to the study mixing* 

Proceedings of the 3<sup>rd</sup> International ATALANTE Conference on Nuclear Fuel Cycle for a Sustainable Future, 19 – 23 May, Montpellier, France, **2008** *Poster* 

#### 21. M. Bertrand, Zoppé B., Plasari E., Lebaigue O., Ducros F.

LES modelling of flow pattern in an unbaffled vortex stirred tank precipitator -Application to the study of feeding position influence Proceedings of the 17<sup>th</sup> International Symposium on Industrial Crystallization, 14 – 17 September, Maastricht, Pays-Bas, Volume 3, JP Jansen, J Ulrich, pp 1843-1850, **2008** ISBN number: 9789076019277 Poster

#### 22. N. Lamarque, O. Lebaigue, M. Bertrand, F. Ducros

Large-eddy simulation of an unbaffled magnetic rod stirred tank Proceedings of the 17th International Conference on Nuclear Engineering ICONE17, 12 - 16 July, Brussels, Belgium, **2009** *Présentation orale* 

#### 23. S. Grandjean, B. Arab-Chapelet, M. Bertrand, S. Picart, P. Baron, P. Blanc, D. Warin

The oxalic process for the conversion of Pu into  $PuO_2$  and the coconversion of U and Pu into  $(U,Pu)O_2$ 

9<sup>th</sup> Bi-Annual Scientific World Meeting on the Nuclear Fuel Cycle - GLOBAL 2009, 06 – 11 September, Paris, France, **2009** 

Présentation orale

#### 24. S. Lalleman, M. Bertrand, E. Plasari

*Etude de l'agglomération de l'oxalate de néodyme III dans un précipitateur parfaitement mélangé* 

Actes du colloque Cristallisation et Précipitation Industrielles, CRISTAL 6 Marseille, Numéro 99, 2-910239-73-x, pp 208-213, Ed. SFGP, Paris, France, **2010** *Poster* 

#### 25. D. Parmentier, M. Bertrand, E. Plasari

Discussion sur l'expression de la sursaturation au cours de la coprécipitation d'oxalates d'actinides

Actes du colloque Cristallisation et Précipitation Industrielles, Cristal 6 Marseille, 20-21 Mai, Numéro 99, 2-910239-73-x, pp 191-197, Ed. SFGP, Paris, France, **2010** *Poster* 

#### 26. N. Lamarque, Y. Dolias, O. Lebaigue, M. Bertrand

Large-eddy simulation of the two-phase flow in an unbaffled stirred tank Proceedings of the 7<sup>th</sup> International Conference on Multiphase Flow, ICMF 2010, May 30 – June 4, Tampa, Florida, **2010** *Présentation orale* 

#### 27. M. Bertrand, E. Plasari, N. Lamarque, O. Lebaigue, F. Ducros

Modelling of the tetravalent uranium oxalate precipitation in a vortex reactor at steady state

Proceedings of the 3<sup>rd</sup> international conference on uranium, 40th annual hydrometallurgy meeting, August 15-18 Saskatoon, Canada, Ed. Lam, Rowson and Özberk, Vol 2, pp 155-165, **2010** 

Présentation orale

#### 28. M. Bertrand, E. Plasari, N. lamarque, O. Lebaigue, F. Ducros

Modelling approach for a precipitation process – Application to the tetravalent uranium oxalate precipitation

ALTA 2011, Perth, Australia, 21 – 27 May, ALTA metallurgical Services, **2011** *Présentation orale* 

#### 29. S. Lalleman, M. Bertrand, E. Plasari

Study on the scale-up of neodymium oxalate precipitation in a continuous MSMPR crystalliser

Proceedings of the 18<sup>th</sup> International Symposium on Industrial Crystallization, September 13-16, Zurich, Switzerland, pp 385-386, **2011** *Poster* 

#### 30. S. Lalleman, M. Bertrand, E . Plasari, C. Sorel, P. Moisy

Determination of Bromley's contributions to estimate the activity coefficient of neodymium compounds

Proceedings of the 18<sup>th</sup> International Symposium on Industrial Crystallization, September 13-16, Zurich, Switzerland, pp 82-83, **2011** 

Présentation orale

#### 31. D. Parmentier, M. Bertrand, E. Plasari, N. Vigier

Method to study the primary nucleation for solid solution: application to uranium – neodymium oxalate coprecipitation Proceedings of the 18<sup>th</sup> International Symposium on Industrial Crystallization, September 13-16, Zurich, Switzerland, pp 50-51, **2011** Présentation orale

#### 32. M. Bertrand, E. Plasari, S. Lalleman, N. lamarque, O. Lebaigue, F. Ducros

Modelling of the tetravalent uranium oxalate precipitation by combining large eddy simulation hydrodynamic model and kinetic laws Proceedings of the 18<sup>th</sup> International Symposium on Industrial Crystallization, September 13-16, Zurich, Switzerland, pp 149-150, **2011** *Présentation orale* 

#### 33. M. Bertrand, E. Plasari, N. lamarque, O. Lebaigue, F. Ducros

Highlighting of the hydrodynamic influence on the actinide precipitate properties – Experimental and numerical hydrodynamic study of a nuclear precipitator

Proceedings Euromat 2011, Montpellier, 2011

Présentation orale

#### 34. D. Parmentier, M. Bertrand, E. Plasari, N. Vigier

*Experimental determination of the primary nucleation kinetics during the coprecipitation of actinide mixed systems* 

Récents Progrès en Génie des Procédés, Numéro 101 – 2011, Congrès SFGP Lille 2011 ISSN 1775-335X - ISBN 2-910239-75-6, Ed. SFGP, Paris, France, **2011** *Poster* 

#### 35. M. Bertrand, S. Lalleman, P. Baron, E. Plasari, O. Lebaigue, F. Ducros

Modelling of actinide precipitation process Proceedings GLOBAL 2011, Nagoya, Japan, Sep 4-9, **2011** *Présentation orale* 

#### 36. S. Planteur, M. Bertrand, JP. Gaillard, E. Plasari, B. Courtaud

Crystal growth kinetics of uranium peroxide Proceedings European Conference on Crystal Growth ECCG4, University of Strathclyde, Glasgow, Scotland, 17th - 20th June, **2012** *Présentation orale* 

#### **37. S. Lalleman, M. Bertrand, JP. Gaillard, E. Plasari** Scale-up study off Study of agglomeration phenomena during oxalic precipitation in

nuclear industry Atalante 2012 Montpellier, du 2 au 7 septembre **2012** *Présentation orale* 

#### 38. S. Planteur, M. Bertrand, JP. Gaillard, E. Plasari, B. Courtaud

*Thermodynamic and kinetic study of uranium peroxide* Atalante 2012 Montpellier, du 2 au 7 septembre **2012** *Présentation orale* 

#### 39. JP. Gaillard, M. Bertrand, S. Lalleman, P. Baron, PO. Lamare, E. Plasari

Modelling neodymium oxalate precipitation with a moment approach and a Chebychev quadrature based splined reconstruction Atalante 2012 Montpellier, du 2 au 7 septembre **2012** *Présentation orale* 

#### 40. D. Parmentier, M. Bertrand, E. Plasari, N. Vigier

Method to study the primary nucleation for solid solution: application to uraniumneodymium oxalate co precipitation Atalante 2012 Montpellier, du 2 au 7 septembre **2012** *Poster* 

#### 41. M. Bertrand, JP. Gaillard, S. Lalleman, E. Plasari, O. Lebaigue, F. Ducros

*Kinetic study and modelling of the oxalic precipitation of lanthanides and actinides* Collaborative Conference on Crystal Growth 3CG, Orlando USA du 11 au 14 décembre **2012** 

Présentation orale (invitée)

#### 42. S. Planteur, M. Bertrand, E. Plasari, J.P. Gaillard, B. Courtaud, H. Muhr, L.A. Mojica-Rodriguez

*Etude thermodynamique et cinétique du peroxyde d'uranium* Actes du colloque Cristallisation et Précipitation Industrielles, CRISTAL 7 Toulouse, Récents Progrès en Génie des Procédés, Numéro 103 - 2013 ISSN: 1775-335X ; ISBN: 2-910239-77-2, Ed. SFGP, Paris, France, **2013** *Présentation orale* 

#### 43. JP. Gaillard, M. Bertrand, S. Lalleman, E. Plasari, A. Gutiérrez-Chavida

Etude expérimentale et modélisation de la précipitation de l'oxalate de néodyme dans un réacteur parfaitement mélangé

Actes du colloque Cristallisation et Précipitation Industrielles, CRISTAL 7 Toulouse, Récents Progrès en Génie des Procédés, Numéro 103 - 2013 ISSN: 1775-335X ; ISBN: 2-910239-77-2, Ed. SFGP, Paris, France, **2013** 

Poster

#### 44. JP. Gaillard, M. Bertrand, S. Lalleman, O. Lebaigue, E. Plasari

Study of Neodymium Oxalate Precipitation in a Continuous MSMPR ICHEAP-11 11th International Conference on Chemical & Process Engineering, Milan Italy, 2-5 juin, **2013** *Présentation orale* 

#### 45. S. Lalleman, M. Bertrand, JP. Gaillard, E. Plasari

Study of agglomeration mechanisms during uranium (IV) oxalic precipitation Récents Progrès en Génie des Procédés, Numéro 104 – 2013, Congrès SFGP Lyon octobre 2013, ISSN: 1775-335X ; ISBN: 978-2-910239-78-7, Ed. SFGP, Paris, France, **2013** 

Présentation orale

#### **Communications sans actes**

#### 46. B. Zoppé, O. Lebaigue, F. Ducros, M. Bertrand

Modélisation de l'écoulement dans un réacteur à effet vortex 7<sup>èmes</sup> Journées Scientifiques de Marcoule, 4 – 8 juin, La Grande Motte, France, **2007** *Présentation orale* 

#### 47. S. Lalleman, M. Bertrand, E. Plasari

Etude physico-chimique et cinétique des mécanismes d'agglomération au cours de la précipitation oxalique et résolution du bilan de population par couplage à un modèle hydrodynamique du réacteur

9<sup>èmes</sup> Journées Scientifiques de Marcoule, 2-5 juin, Marcoule, **2009** *Poster* 

#### 48. D. Parmentier, M. Bertrand, E. Plasari

Modélisation de la co-précipitation oxalique : Etude cinétique de la nucléation primaire et de la croissance cristalline

9<sup>èmes</sup> Journées Scientifiques de Marcoule, 2-5 juin, Marcoule, **2009** 

#### Poster

#### 49. S. Lalleman, M. Bertrand, E. Plasari

Etude cinétique de l'agglomération de cristaux d'oxalates d'actinides IV en vue de la modélisation

10<sup>èmes</sup> Journées Scientifiques de Marcoule, 7– 10 juin, Marcoule, **2010** *Présentation orale* 

#### 50. D. Parmentier, M. Bertrand, E. Plasari

Modélisation de la coprécipitation oxalique : Etude cinétique de la nucléation primaire et de la croissance cristalline 10<sup>èmes</sup> Journées Scientifiques de Marcoule, 7 – 10 juin, Marcoule, **2010** *Présentation orale* 

#### 51. S. Planteur, M. Bertrand, E. Plasari, B. Courtaud

Uranium peroxide precipitation modelling in a fluidised bed reactor 10<sup>èmes</sup> Journées Scientifiques de Marcoule, 7 – 10 juin, Marcoule, **2010** *Poster* 

#### 52. S. Planteur, M. Bertrand, E. Plasari, B. Courtaud

Uranium peroxide precipitation modelling in a fluidised bed reactor – bibliographic study PhD Day, 10<sup>th</sup> June, AREVA La Défense, 2010 *Poster* 

#### 53. M. Bertrand, P. Baron, JP. Gaillard, E. Plasari, O. Lebaigue, F. Ducros, Y. Dolias

Precipitation process modelling – Application to the actinide oxalic precipitation Séminaire « La chimie au CEA/DAM », 31 mars et 1<sup>er</sup> avril, Tours, **2011** Poster

#### 54. D. Parmentier, M. Bertrand, P. Baron, E. Plasari, N. Vigier

Détermination expérimentale de la cinétique de nucléation primaire au cours de la coprécipitation d'un système mixte d'oxalates d'actinides Séminaire « La chimie au CEA/DAM », 31 mars et 1<sup>er</sup> avril, Tours, **2011** *Poster* 

#### 55. S. Planteur, M. Bertrand, E. Plasari, B. Courtaud, F. Auger

Uranium peroxide precipitation modelling in a fluidised bed reactor – kinetic study PhD Day, 26<sup>th</sup> May, AREVA La Défense, **2011** *Présentation orale* 

#### 56. S. Lalleman, M. Bertrand, E. Plasari

Etude cinétique de l'agglomération de cristaux d'oxalates d'actinides IV en vue de la modélisation

11<sup>èmes</sup> Journées Scientifiques de Marcoule, 14–17 juin, Marcoule, **2011** *Présentation orale* 

#### 57. D. Parmentier, M. Bertrand, E. Plasari

Etude cinétique de la nucléation primaire et de la croissance cristalline au cours de la coprécipitation d'un système mixte d'oxalate d'actinides 11<sup>èmes</sup> Journées Scientifiques de Marcoule, 14 – 17 juin, Marcoule, **2011** *Présentation orale* 

#### 58. S. Planteur, M. Bertrand, E. Plasari, B. Courtaud

*Précipitation du peroxyde d'uranium en lit fluidisé* 11<sup>èmes</sup> Journées Scientifiques de Marcoule, 14 – 17 juin, Marcoule, **2011** 

#### 59. S. Planteur, M. Bertrand, E. Plasari, B. Courtaud, JP. Gaillard

Modelling of the uranium peroxide precipitation in a fluidised bed reactor: thermodynamic and kinetic study PhD Day, 24<sup>th</sup> May, AREVA La Défense, **2012** *Présentation orale* 

#### 60. S. Planteur, M. Bertrand, E. Plasari, B. Courtaud

Modélisation de la précipitation du peroxyde d'uranium en lit fluidisé : étude cinétique et thermodynamique 12<sup>èmes</sup> Journées Scientifiques de Marcoule, 4 – 8 juin, Marcoule, **2012** *Présentation orale* 

#### 61. S. Planteur, M. Bertrand, E. Plasari, JP Gaillard, B. Courtaud, P. Baron

*Etude de la croissance cristalline du peroxyde d'uranium* Journées Uranium, 26 et 27 novembre, IPN Orsay, **2012** *Présentation orale* 

#### **62. L.A. Mojica-Rodriguez, M. Bertrand, E. Plasari, J.P. Gaillard, H. Muhr, F. Auger** *Modelling of the uranium peroxide precipitation in a fluidised bed reactor* PhD Day, 1st July, AREVA La Défense, **2013** *Poster*

- **63. L.A. Mojica-Rodriguez, M. Bertrand, E. Plasari, J.P. Gaillard, H. Muhr, F. Auger** *Modélisation de la précipitation du peroxyde d'uranium en lit fluidisé* 13<sup>èmes</sup> Journées Scientifiques de Marcoule, 4 – 8 juin, Marcoule, **2013** *Poster*
- 64. A. Gutiérrez-Chavid, JP. Gaillard, M. Bertrand, H. Muhr, E. Plasari, Modélisation de la précipitation du peroxyde d'uranium en lit fluidisé 13<sup>èmes</sup> Journées Scientifiques de Marcoule, 4 – 8 juin, Marcoule, 2013 Poster

# TRAVAUX SCIENTIFIQUES

Ce mémoire présente un bilan des travaux de recherche que je mène depuis 1997 dans le domaine de la précipitation dans l'industrie nucléaire. Les opérations de précipitation sont fortement présentes dans le cycle du combustible nucléaire : elles sont mises en œuvre pour la formation de composés stables et entreposables tels que les oxyde d'actinides, pour des opérations de séparation comme dans le cas des traitements d'effluents radioactifs ou pour des étapes de purification et concentration lors de l'extraction de l'uranium des mines par exemple. Je me suis intéressée plus particulièrement aux précipitations d'actinides et de lanthanides conduisant à des composés simples ou mixtes.

Mes travaux ont été motivés par une volonté forte de compréhension, garante non seulement d'une maîtrise industrielle, mais également d'une adaptabilité indispensable à l'évolution des procédés. Les poudres d'actinides formées ou les effluents traités doivent répondre à des normes très strictes en raison de leur utilisation ultérieure (fabrication des combustibles nucléaires, recyclage d'effluents...) et de leur manipulation en aval du procédé (contamination par les fines particules, filtration...). Il s'agit donc de contrôler et d'orienter les propriétés finales des poudres produites. Dans cet objectif, la simulation apparait comme un outil particulièrement efficace, et c'est d'autant plus vrai en environnement nucléaire où les expérimentations sur les éléments radioactifs sont limitées pour des raisons d'environnement, de gestion des déchets et de coûts. L'objectif consiste donc à aboutir à des modélisations globales couplant à la fois hydrodynamique et chimie.

Pour mener à bien les études décrites dans ce mémoire, je me suis bien entendu appuyée sur des collaborations à la fois universitaires et industrielles, mais aussi sur des stagiaires, thésards et post-doctorats. J'ai été amenée à travailler avec des équipes internationales, américaines et japonaises. Dans ce mémoire, je m'attache à décrire la spécificité et l'originalité des études en insistant sur la démarche adoptée associant le développement de méthodes et leurs validations.

Le présent mémoire se découpe en cinq parties. Etant donné que l'ensemble de mes travaux et publications se rattachent au cycle du combustible nucléaire, je propose aux lecteurs non familiers du domaine nucléaire une première partie consacrée à la présentation du contexte et des procédés de précipitation étudiés. La seconde partie s'intéresse aux aspects thermodynamiques et, notamment, au calcul de la sursaturation dans le cas des solutions solides. Le troisième chapitre décrit les études phénoménologiques et les méthodes développées pour l'acquisition des lois cinétiques des processus de nucléation, croissance et agglomération. La précipitation présentant une forte sensibilité aux phénomènes de mélange, le quatrième chapitre aborde l'hydrodynamique des précipitateurs selon une approche par mécanique des fluides numérique. Enfin, le dernier chapitre analyse les différentes stratégies permettant de relier chimie et écoulement pour aboutir à une modélisation globale des opérations de précipitation.

Ce mémoire présente les résultats ayant obtenu une autorisation de publication ; il se concentre donc principalement sur l'uranium et les lanthanides. Il rassemble des résultats à la fois expérimentaux et numériques, théoriques et appliqués. Un large travail a également porté sur les actinides, notamment le plutonium, mais ne peut être présenté pour des raisons de confidentialité.

# CHAPITRE I

# Contexte et enjeux : les opérations de précipitation dans le cycle du combustible nucléaire

Les études thermodynamiques, cinétiques et hydrodynamiques décrites par la suite dans ce mémoire sont toutes rattachées à des procédés intervenant dans le cycle du combustible nucléaire. C'est pourquoi, ce premier chapitre propose un tour d'horizon de ces procédés afin que le lecteur puisse les resituer dans leur contexte et mieux apprécier les enjeux associés. Il s'agit d'un chapitre purement descriptif, dans lequel aucune étude n'est présentée.

#### I Contexte de l'étude : le cycle du combustible

Le cycle du combustible, schématisé sur la Figure I.1, recouvre l'ensemble des opérations industrielles de fabrication et de retraitement du combustible nucléaire. Il fait intervenir différents types d'industries et fait appel à des procédés variés :

- l'industrie minière pour la prospection et l'extraction du minerai,
- l'industrie chimique pour la concentration et le raffinage de l'uranium,
- un ensemble de processus physico-chimiques pour l'enrichissement de l'uranium,
- l'industrie métallurgique et mécanique pour la fabrication du combustible,
- l'industrie chimique et métallurgique pour le retraitement du combustible.

Toutes les étapes assurant la fabrication du combustible nucléaire sont couramment appelées « l'amont du cycle », tandis que « l'aval du cycle » désigne l'ensemble des étapes intervenant après l'irradiation dans les réacteurs.



Figure I.1 : Schéma simplifié du cycle du combustible nucléaire
### II L'amont du cycle et la précipitation des peroxydes

### II.1 L'extraction de l'uranium : de la mine au « yellow cake »

Les minerais d'uranium sont généralement peu concentrés avec des teneurs en uranium inférieures à 1%, les teneurs courantes étant de 0,1 à 0,5 %. Pour éviter le transport inutile de tonnages importants sur de longues distances, des opérations de concentration et purification s'effectuent à proximité immédiate des sites miniers. L'objectif de ces usines de traitement est de produire un concentré économiquement transportable.

Dans l'industrie minière, les méthodes des traitements classiques des minerais de métaux de teneur relativement faible reposent généralement sur des procédés physiques basés sur la différence de masse volumique (méthodes gravimétriques) ou des propriétés de surface (flottation). Ces méthodes ne s'appliquant pas dans le cas du minerai uranifère, l'extraction de l'uranium se fait selon un procédé hydrométallurgique dont le principe est de mettre en solution aussi sélectivement que possible l'uranium.

Il existe de nombreux minerais d'uranium puisqu'environ 150 ont été dénombrés. La Figure I.2 présente les plus courants parmi lesquels on distingue :

- les espèces réduites dans lesquelles l'uranium est présent au degré d'oxydation IV, généralement sous la forme UO<sub>2</sub>:
  - \* des oxydes : pechblende, uraninite, brannérite
  - \* des silicates : la coffinite
- les espèces oxydées dans lesquelles l'uranium est présent au degré d'oxydation VI, généralement sous la forme U<sub>2</sub>O<sub>3</sub> :
  - \* des phosphates : autunite, torbernite, chalcolite
  - \* des silicates : uranotile
  - \* des oxydes : parabechblende, gummite
  - \* des vanadates : francevillite









Figure I.2 : Exemple de minerais d'uranium

L'extraction de l'uranium met en jeu différents procédés selon la structure du sous-sol ainsi que la profondeur à laquelle se trouve le minerai. Dans le cas où celui-ci se situe assez profondément, des galeries doivent être creusées, la mine est alors souterraine. Si au contraire, il suffit de décaper la partie de roche qui recouvre le gisement pour l'atteindre, il s'agit d'une mine à ciel ouvert.

Lorsque la zone uranifère du sous sol est bordée par des nappes imperméables type argile, il est possible, d'effectuer une « lixiviation in situ », en injectant dans le sol, à l'aide d'un forage préalable, une solution à base d'acide sulfurique. Ce procédé permet de récupérer directement l'uranium en le solubilisant, néanmoins, d'autres métaux, qui seront donc considérés comme des impuretés, sont aussi dissouts.

Une fois extrait de la mine, souterraine ou à ciel ouvert, l'uranium doit être séparé de sa gangue rocheuse et débarrassé d'un maximum d'impuretés. Au sein de l'usine, le minerai est (cf. Figure I.3):

- stockés selon sa teneur en uranium et ses propriétés afin de constituer des lots,
- concassé et broyé par des procédés mécaniques,
- traité et purifié par des solutions chimiques,
- extrait et concentré par extraction liquide-liquide ou à l'aide de résines échangeuses d'ions,
- précipité,
- lavé, filtré et séché.



Figure I.3 : Les principales étapes du traitement du minerai d'uranium

La mise en solution sélective de l'uranium, c'est-à-dire sans attaque de la gangue, se fait par lixiviation acide ( $H_2SO_4$ ) ou basique ( $Na_2CO_3$  ou  $Na_2CO_3/NaHCO_3$ ) selon le type de minerai. Après purification, l'uranium est précipité pour conduire à un concentré solide appelé couramment "Yellow Cake" et contenant entre 70 et 76% d'uranium. Le yellow cake est par la

suite conditionné et enfuté, puis expédié jusqu'aux usines de conversion et d'enrichissement pour y subir de nouveaux traitements chimiques et physiques. L'objectif des usines de retraitement est donc de produire un concentré le plus pur et le plus dense possible.

Le yellow cake est un terme générique qui correspond aux concentrés marchands d'uranium produit par les sites miniers. Il présente différentes formes chimiques, l'uranium pouvant être précipité soit à l'aide de bases, ce qui conduit à des uranates, ou bien à l'aide de peroxyde d'hydrogène, conduisant à la formation du peroxyde d'uranium. Les bases actuellement utilisées sont l'ammoniaque (NH<sub>4</sub>OH), la soude (NaOH), la potasse (KOH) et la magnésie (MgO) :

$$\succ \text{ Diuranate d'ammonium} 2UO_2^{2+} + 2NH_4OH + 4OH^- \rightarrow (NH_4)_2U_2O_{7(s)} + 3H_2O$$
(I.1)

$$\blacktriangleright \text{ Diuranate de sodium}$$

$$2UO_2^{2+} + 2NaOH + 4OH^- \rightarrow Na_2U_2O_{7(s)} + 3H_2O$$
(I.2)

$$\succ \text{ Diuranate de potassium}$$
  
$$2UO_2^{2+} + 2KOH + 4OH^- \rightarrow K_2 U_2 O_{7(s)} + 3H_2 O \tag{I.3}$$

$$\succ \text{ Diuranate de magnésium}$$
  

$$2UO_2^{2^+} + MgO + 4HO^- \rightarrow MgU_2O_{7(s)} + 2H_2O$$
(I.4)

$$\blacktriangleright \quad \text{Uranate de magnésium} \\ UO_2^{2+} + 2MgO \rightarrow MgUO_{4(s)} + Mg^{2+}$$
(I.5)

Peroxyde d'uranium

$$UO_{2}^{2+} + H_{2}O_{2} + xH_{2}O \to UO_{4}, xH_{2}O + 2H^{+}$$
(I.6)

Certaines usines réalisent la calcination des uranates en U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>.

Le groupe AREVA, qui a été le premier à mettre en œuvre industriellement un procédé de précipitation au peroxyde d'hydrogène en cuve agitée dans les mines de Lodève, développe désormais une application en lit fluidisé qui a fait l'objet d'un brevet [Courtaud *et al.* 2010]. Des tests à l'échelle pilote sont actuellement menés sur des sites miniers (Niger, Kazakhstan, ...) en vue d'applications industrielles à court terme. En soutien au dimensionnement de futures installations industrielles et au développement de ce procédé, nous avons étudié d'un point de vue phénoménologique la précipitation du peroxyde d'uranium en lit fluidisé.

D'autre part, dès réception dans les usines de conversion et d'enrichissement, le yellow cake subit des opérations de purification par extraction liquide-liquide. Il est ensuite converti en tetrafluorure d'uranium UF<sub>4</sub> par réaction d'hydrofluoration, puis en hexafluorure d'uranium UF<sub>6</sub> par fluoration. L'UF<sub>6</sub> est alors porté à 65°C, température à laquelle il est gazeux, pour être enrichi en isotope 235 fissile. Une étape de précipitation du peroxyde d'uranium est mise en œuvre en tant qu'étape de purification juste avant l'hydrofluoration de l'uranium. Les normes de pureté du produit obtenu sont draconiennes étant donné que les impuretés potentiellement présentes pourraient nuire aux étapes de fluoration et d'enrichissement.

### II.2 Le peroxyde d'uranium

Le peroxyde d'uranium peut être symbolisé de la manière suivante :



Dans la molécule d'UO<sub>4</sub>, l'uranium est au degré d'oxydation +VI et les atomes d'oxygène ont des degrés d'oxydation différents -I et -II. Il s'agit d'un composé jaune, solide à température ambiante.



Figure I.4 : Poudre de peroxyde d'uranium [Thèse de S. Planteur 2013]

Ce composé est pseudo-polymorphe, c'est-à-dire, qu'il existe sous deux phases dépendant de la température :

- UO<sub>4</sub>,2H<sub>2</sub>0, nommé metastudtite de structure orthorhombique, de paramètres cristallographiques : a=6.50Å, b=8.78 Å, c=4.21 Å et de densité de 4,67 g.cm<sup>-3</sup>
- UO<sub>4</sub>,4H<sub>2</sub>0, nommé studtite de structure monoclinique, de paramètres cristallographiques : a=11.85 Å, b=6.78 Å, c=4.25 Å et  $\beta$ =93°37' et de densité de 3,64 g.cm<sup>-3</sup>

L'obtention de la metastudtite s'effectue par séchage de la studtite à une température supérieure à 60°C. Au voisinage de cette température limite, les deux formes peuvent co-exister.

La radioactivité naturelle d'un gisement d'uranium ou la radioactivité issue de déchets nucléaires peuvent créer une quantité suffisante de peroxyde d'hydrogène par hydrolyse alpha de l'eau pour permettre la formation de la studtite. La studtite et la metastudtite peuvent correspondre à des phases importantes d'altération des déchets nucléaires dans les stockages à long terme, probablement au détriment de composé attendus tels que des hydrates d'oxyde d'uranyle et des silicates d'uranyle. Dans le cadre du traitement des déchets, la compréhension de leur formation est donc particulièrement importante.

L'équilibre de précipitation du peroxyde à température ambiante est le suivant :

$$UO_2SO_4 + H_2O_2 \leftrightarrows UO_4, 4H_2O_{(s)} + H_2SO_4$$
(I.7)

Le peroxyde d'hydrogène est ajouté en excès et le pH est de l'ordre de 3.

### III L'aval du cycle et la précipitation oxalique

### **III.1** Le retraitement du combustible

Le retraitement du combustible irradié consiste à recycler les matières énergétiques encore utilisables, le plutonium et l'uranium, pour produire à nouveau de l'électricité.

Au cours de son séjour dans le réacteur, l'élément combustible subit, sous l'effet de l'irradiation par les neutrons, d'importantes modifications de composition et d'état physique. Ce vieillissement implique le renouvellement de l'élément combustible, après une certaine durée de vie afin de ne pas compromettre les performances du réacteur. Cependant, il contient encore de la matière fissile, uranium et plutonium, qu'il peut être intéressant de récupérer par des opérations de retraitement. Celles-ci sont relativement complexes du fait de la présence, globalement, de la moitié des éléments de la table de Mendeleïev (de la matière fissile, de la matière fertile, des isotopes lourds, des produits de fission et des produits de corrosion).

Leur mise en œuvre industrielle est basée sur le procédé PUREX (Plutonium-Uranium Refining by Extraction) développé aux Etats-Unis dès 1945 et dont le principe repose sur la séparation des différents constituants par extraction liquide-liquide par le tributylphosphate (TBP) dilué.

L'uranium est récupéré sous la forme de nitrate d'uranyle, tandis que le plutonium est converti en oxyde,  $PuO_2$ , produit stable et entreposable. Le procédé de conversion le plus couramment employé industriellement est basé sur une précipitation oxalique suivie d'une calcination.

Le plutonium IV est précipité en continu dans un réacteur à effet vortex par addition d'acide oxalique selon la réaction :

$$Pu(NO_3)_4 + 2 H_2C_2O_4 \xrightarrow{H_2O} Pu(C_2O_4)_2, 6H_2O + 4 HNO_3$$
 (I.8)

La poudre d'oxyde de plutonium ainsi obtenue est mélangée à de la poudre d'oxyde d'uranium pour être recyclée dans les combustibles MOX (Mixed Oxyde Fuel).

Comme tous cristaux produits industriellement, les oxalates d'actinide doivent répondre à des spécifications très strictes, telles que la granulométrie, la morphologie ou la pureté, en raison de leur utilisation ultérieure et de leur manipulation en aval du procédé : la présence de fines particules (de taille inférieure à 10  $\mu$ m) complique les manipulations de la poudre (colmatage, contamination, dépôts...), tandis que les grosses particules (de taille supérieure à 50  $\mu$ m) impliquent des problèmes de frittabilité et d'homogénéité du combustible formé.

Or différents types de cristaux peuvent être obtenus en fonction des conditions expérimentales comme l'illustre la Figure I.5 qui représente des cristaux d'oxalate d'uranium (en haut) et d'oxalate de néodyme (en bas).

Les procédés de précipitation dans l'industrie nucléaire : études phénoménologiques et hydrodynamiques



Figure I.5 : Différentes cristaux d'oxalates d'uranium (en haut) et de néodyme (en bas) obtenus dans différentes conditions expérimentales

Les équilibres de précipitation des oxalates d'uranium IV et de néodyme III sont les suivants :

$$U(NO_{3})_{4} + 2 H_{2}C_{2}O_{4} \xrightarrow{H_{2}O} U(C_{2}O_{4})_{2}, 6H_{2}O + 4 HNO_{3}$$
(I.9)

$$2Nd(NO_3)_3 + 3H_2C_2O_4 \xrightarrow{H_2O} Nd_2(C_2O_4)_3, 10H_2O + 6HNO_3$$
(I.10)

### **III.2** La séparation poussée des actinides

Le CEA mène actuellement des études sur la séparation poussée des actinides qui consiste à inclure dans le retraitement des opérations de récupération de l'américium et du curium afin de diminuer fortement la toxicité des déchets. La Figure 6 représente l'évolution de la radiotoxicité des déchets ultimes en fonction de leurs compositions et le temps nécessaire pour atteindre une radioactivité naturelle (trait orange). Si le combustible usé est entreposé directement (courbe verte), plus de 200 000 années sont nécessaires pour que la radiotoxicité des déchets ultimes atteigne un taux de radioactivité égal à la radioactivité naturelle. Si les déchets ultimes sont entreposés après retrait de l'uranium et du plutonium (courbe bleue), le temps pour atteindre une radioactivité naturelle est de 10 000 ans. Enfin, si les déchets ultimes sont vitrifiés avec uniquement des produits de fission sans uranium, ni plutonium, ni actinides mineurs (courbe rouge), le temps pour que la radiotoxicité des déchets ultimes rouge), le temps pour que la radiotoxicité des déchets ultimes atteigne une radioactivité naturelle est de 10 000 ans. Enfin, si les déchets ultimes sont vitrifiés avec uniquement des produits de fission sans uranium, ni plutonium, ni actinides mineurs (courbe rouge), le temps pour que la radiotoxicité des déchets ultimes mineurs (courbe rouge), le temps pour que la radiotoxicité des déchets ultimes mineurs (courbe rouge), le temps pour que la radiotoxicité des déchets ultimes atteigne la radiotoxicité naturelle est fortement diminuée passant à environ 300 ans.



Figure I.6 : Evolution dans le temps de la radiotoxicité des déchets ultimes en fonction du recyclage du combustible usé [Thèse de D. Parmentier 2012]

La précipitation oxalique est une voie envisagée et testée pour la gestion de l'américium et du curium.

D'autre part, la précipitation oxalique intervient également dans le traitement d'effluents ou lors de la récupération d'actinides dans des solutions vieillies.

C'est pourquoi nous nous sommes intéressés à la précipitation des oxalates d'actinides, mais aussi des lanthanides. En effet, ces derniers sont fortement présents dans le retraitement en tant que produits de fission et sont couramment utilisés comme des simulants du comportement des actinides afin de limiter les expériences sur les éléments radioactifs.

### **CHAPITRE II**

## Le concept de sursaturation : des précipités simples aux solutions solides

Le concept de sursaturation est aujourd'hui couramment appliqué au cas des précipités simples et il est possible de quantifier l'état de sursaturation d'une solution. Encore faut-il être capable de prendre en compte les écarts à l'idéalité et connaître les conditions d'équilibre. En revanche, il en est tout autre pour les composés mixtes, et ce malgré des études à la fois expérimentales et théoriques qui ont commencé depuis quelques décennies. Notre connaissance concernant ces systèmes restent relativement limitée. Les études publiées portent essentiellement sur la loi d'action de masse et les phénomènes de dissolution. Du point de vue thermodynamique, l'approche proposée par Lippmann *[1980]* représente une avancée significative dans la compréhension des équilibres avec les diagrammes de phases des systèmes « solution-solide – solution aqueuse ». Cependant, le point clef réside toujours dans la définition d'une force motrice associée à la formation de ces composés mixtes. La difficulté est double puisque, d'une part, selon une approche thermodynamique pure, il y a impossibilité de proposer une variable unique et, d'autre part, la définition doit inclure non seulement la composition de la phase solide.

C'est dans le domaine de la géochimie que les articles sur les solutions solides sont les plus nombreux. Cependant, dans le domaine du nucléaire, il y a également un fort intérêt puisque les composés purs comprenant plusieurs isotopes peuvent être considérés comme des solutions solides. D'autre part, dans le cadre de la gestion des déchets radioactifs ou de la dépollution des sols, des modélisations géochimiques sont développées sur le piégeage des radionucléides dans des minéraux naturels par coprécipitation.

L'application du concept de sursaturation aux précipités mixtes, d'une part, et la prise en compte de l'écart à l'idéalité, d'autre part, constituent deux enjeux majeurs de la thermodynamique de la précipitation qui alimentent régulièrement la littérature. Nous nous proposons dans ce chapitre de décrire les démarches originales que nous avons mises en place afin de traiter ces deux thématiques.

Dans le cadre de la thèse de Delphine Parmentier, nous avons publié un nouveau formalisme pour exprimer la sursaturation des composés mixtes, que nous avons appliqué au cas des oxalates mixtes d'uranium IV – néodyme III [13. D. Parmentier *et al.* CSTA 2013 – 25. D. Parmentier *et al.* Cristal 6 2010 – 31. D. Parmentier *et al.* ISIC 18 2011 – 34. D. Parmentier *et al.* SFGP 2011 - 40. D. Parmentier *et al.* Atalante 2012]. Nous présentons dans une première partie cette nouvelle approche en la comparant aux autres méthodes publiées et en expliquant pourquoi elle était nécessaire et en quoi elle a un champ d'application beaucoup plus large.

Quant aux écarts à l'idéalité, les solutions rencontrées dans l'industrie nucléaire sont généralement des milieux concentrés comprenant plusieurs électrolytes. Sur la base de méthodes connues et publiées, nous avons complété les données de ces modèles à l'aide d'acquisitions expérimentales afin de développer des modélisations permettant de calculer les caractéristiques thermodynamiques des solutions. La seconde partie décrit les études réalisées sur :

- les oxalates, principalement dans le cadre de la thèse de S. Lalleman et du stage de licence professionnelle de J. Grosson (Lyon) [6. Lalleman *et al.* Chem Eng. Sci. 2012 30. Lalleman *et al.* ISIC 18 2011],
- et le peroxyde d'uranium dans le cadre de la thèse de S. Planteur [9. S. Planteur *et al.* Procedia Chem. 2012 – 12. S. Planteur *et al.* CrystEngComm 2013 - 42. S. Planteur *et al.* Cristal 7 2013].

### I Le concept de sursaturation appliqué aux solutions solides : proposition d'un nouveau formalisme

### I.1 Rappel sur les systèmes simples

Dans le cas des composés simples, la force motrice de la cristallisation est donnée par l'écart entre le potentiel chimique  $\mu_{sursaturée}$  de la solution à l'état sursaturé et celui  $\mu_{saturée}$  de la solution à l'état saturé. Si l'espèce cristallisante existe en solution, il vient :

$$\Delta \mu = \mu_{\text{sursaturée}} - \mu_{\text{saturée}} = (\mu^{\text{st}} + kT \ln a) - (\mu^{\text{st}} + kT \ln a_{\text{eq}}) = RT \ln \left(\frac{a}{a_{\text{eq}}}\right)$$
(II.1)

avec a : l'activité de la solution avant le début de la cristallisation

- a<sub>eq</sub> : l'activité de la solution à saturation
- T : la température thermodynamique en K
- k : la constante de Boltzman 1,38 10<sup>-23</sup> J.K<sup>-1</sup>
- $\mu^{st}$ : le potentiel chimique à l'état standard

Pour un système simple de la forme A<sub>a</sub>B<sub>b</sub>, l'équilibre est défini par :

$$b B_{aq}^{z_{B^+}} + a A_{aq}^{z_{A^-}} \leftrightarrow \overline{A_a B}_b \qquad \qquad K_{AB} = \frac{a_{A,eq}^a a_{B,eq}^o}{a_{\overline{AB},eq}} \qquad (II.2)$$

avec  $K_{AB}$  le produit de solubilité,  $a_{X,eq}$  l'activité de l'ion X à l'équilibre en solution. La phase solide est indiquée par une barre au dessus du composé.

Le rapport de sursaturation et la sursaturation absolue se calculent selon les expressions générales [Nielsen 1964] :

$$S = \left(\frac{\Pi a_i^{\nu_i}}{K_{AB}}\right)^{\frac{1}{\Sigma \nu_i}} \qquad S = \left(\Pi a_i^{\nu_i}\right)^{\frac{1}{\Sigma \nu_i}} - K_s^{\frac{1}{\Sigma \nu_i}} \qquad (II.3)$$

avec  $\prod a_i^{v_i}$  le produit des activités ioniques,  $v_i$  le coefficient stœchiométrique de l'ion i.

Nous avons systématiquement appliqué ces formules lors de nos études sur les composés simples. Elles ont toujours permis d'obtenir des résultats en accord avec les théories phénoménologiques, comme nous le présentons dans les publications [3. M. Bertrand et al. Can. J. Chem. Eng., 2004 – 5. Lalleman et al. J. Crys. Growth, 2011- 9. S. Planteur *et al.* Procedia Chem., 2012 ou 12. S. Planteur *et al.* CrystEngComm, 2013].

### I.2 Description thermodynamique des systèmes mixtes

### I.2.1 <u>Solution solide ou mélange solide ?</u>

Avant d'aborder les expressions de la sursaturation attachées aux solutions solides, intéressons nous à leur description thermodynamique telle que classiquement utilisée dans la littérature, puisque la traduction mathématique découle du concept retenu.

Du point de vue mécanistique, la cocristallisation correspond à l'apparition, à partir d'une phase liquide, d'un solide monophasique contenant au moins trois éléments différents. A titre d'illustration, considérons la cocristallisation d'un anion  $A^{zA-}$  en présence de deux cations  $B^{zB+}$  et  $C^{zC+}$ , conduisant à une solution solide binaire de type  $(AB_b)_{(1-x)}(AC_c)_x$  soit  $AB_{b(1-x)}C_{cx}$  formée à partir des pôles purs  $AB_b$  et  $AC_c$ . Le coprécipité obtenu est alors soit un composé

défini, pour lequel le rapport entre les différents éléments présents au sein du précipité est fixé (x fixé), soit une solution solide, où les proportions entre les différents éléments varient avec la composition de la solution initiale. La cocristallisation s'oppose à la syncristallisation qui correspond à la précipitation simultanée de deux phases distinctes à partir d'une même solution, le solide précipité obtenu étant alors non pas un composé monophasique mais un mélange de phases,  $AB_b$  et  $AC_c$  dans notre exemple. Est souvent utilisée également la notion d'entrainement qui décrit l'insertion minoritaire d'une phase au sein d'une autre phase de structure différente ; dans ces conditions x tend vers 1 si B est l'élément entraîné lors de la précipitation de  $AC_c$ .

Pour aboutir à une solution solide, deux mécanismes sont possibles :

- soit l'élément est incorporé dans une maille cristalline à coté ou entre deux atomes de l'élément principal, il s'agit d'une solution solide par insertion. Cela n'est possible que si le rayon des atomes insérés est nettement inférieur à ceux des autres atomes. Exemple : les aciers dans lesquels le carbone est dissous dans le fer *[Shriver et al. 2001]*.
- soit l'élément est incorporé à la place d'un atome de l'élément principal dans la maille cristalline, il s'agit alors d'une solution solide par substitution.
   Exemple : le laiton dans lequel des atomes de zinc sont dissous dans du cuivre *[Shriver et al. 2001]*.

Classiquement, les solutions solides sont définies comme un mélange des corps purs  $AB_b$  et  $AC_c$  formant un solide homogène de type  $AB_{b(1-x)}C_{cx}$ . Cependant, la complexité de la théorie phénoménologique des composés mixtes apparait dès lors même que l'on cherche à les nommer puisqu'il est nécessaire de distinguer les notions de « solution solide » et de « mélange solide », qui se rapportent à des représentations thermodynamiques différentes [Vitorge 2008]. La première s'appuie sur la description utilisée pour les solutions aqueuses, à savoir que l'un des éléments purs constitue la matrice dans laquelle les autres composés ont des concentrations variables (A constitue la matrice dans la solution solide  $AB_{b(1-x)}C_{cx}$ ). Dans le cas des mélanges solides, il n'y a pas de notion de matrice et les seules espèces chimiques considérées sont les pôles purs dans des proportions qui varient (AB<sub>b</sub> et AC<sub>c</sub>). L'écriture adaptée à la notion thermodynamique de solution solide correspond à AB<sub>b(1-x)</sub>C<sub>cx</sub> tandis que le concept de mélange solide est mieux représenté par (AB<sub>b</sub>)<sub>(1-x)</sub>(AC<sub>c</sub>)<sub>x</sub>. La notion de solution solide décrit davantage la réalité dans la mesure où les deux pôles purs ne se retrouvent pas dans le réseau cristallin du composé mixte, B et C étant répartis sur des sites d'échange d'ions. G. Michard [1986] fait également remarquer que la description, et donc les calculs sur les solutions solides, s'appuient sur les pôles purs mais que généralement ces pôles purs ne peuvent pas exister si la solution solide est thermodynamiquement stable. Ce sont deux approches thermodynamiques différentes, mais qui sont souvent mélangées et confondues dans la littérature, en particulier au niveau des traitements mathématiques. Les solutions solides ne sont généralement définies et décrites qu'au travers des pôles purs AB<sub>b</sub> et AC<sub>c</sub>, les éléments isolés B et C n'étant pas considérés en phase solide. La notion de solution solide apparait donc relativement ambigüe ; or pour définir une théorie phénoménologique, il est important de se rattacher à une représentation claire.

### I.2.2 Etat d'équilibre et concept du produit de solubilité total selon Lippmann

En précipitation, la force motrice du système, définie au travers de la notion de sursaturation, est fournie par l'écart entre l'état de la solution considérée et l'état d'équilibre. Ainsi, la première difficulté dans le cas des systèmes mixtes est de définir cette notion d'équilibre. En effet, l'équilibre thermodynamique correspond à l'égalité des potentiels chimiques de tous les composants présents dans la solution solide avec leurs potentiels chimiques en phase aqueuse.

Comme le note Sillen *[1967]*, le fait de rendre la composition variable dans le solide (x) rajoute un degré de liberté au système. Par conséquent, lorsqu'une seule équation suffit pour les précipités simples, les solutions solides doivent en vérifier deux simultanément. Ainsi, les conditions d'équilibre à la formation de la solution solide  $AB_{b(1-x)}C_{cx}$  correspondent aux équilibres de formation des deux pôles purs :

$$b B_{aq}^{z_{B^+}} + A_{aq}^{z_{A^-}} \leftrightarrow \overline{AB}_b \qquad K_{AB} = \frac{a_{A,eq} a_{B,eq}^b}{a_{\overline{AB},eq}} = \frac{\gamma_{\pm AB,eq}^{(1+b)} C_{A,eq} C_{B,eq}^b}{\gamma_{\overline{AB},eq} (1-x)} \qquad (II.4) \text{ et } (II.5)$$

$$c C_{aq}^{z_{C^{+}}} + A_{aq}^{z_{A^{-}}} \leftrightarrow \overline{AC}_{c} \qquad K_{AC} = \frac{a_{A,eq}}{a_{\overline{AC},eq}} a_{C,eq}^{c} = \frac{\gamma_{\pm AC,eq}^{(Hc)} C_{A,eq}}{\gamma_{\overline{AC},eq} X} \qquad (II.6) \text{ et } (II.7)$$

avec :

- K<sub>AB</sub> et K<sub>AC</sub> les produits de solubilité des pôles purs AB<sub>b</sub> et AC<sub>c</sub>,

- pour la phase solide (indiquée par une barre au dessus du composé) : x et (1-x) les fractions molaires des pôles purs,  $a_{\overline{AB},eq}$  et  $a_{\overline{AC},eq}$  leurs activités à l'équilibre,  $\gamma_{\overline{AB},eq}$  et  $\gamma_{\overline{AC},eq}$  leurs coefficients d'activité à l'équilibre,

- pour la phase liquide :  $a_{I,eq}$  l'activité de l'ion I à l'équilibre en solution,  $C_{I,eq}$  la concentration de l'ion I à l'équilibre,  $\gamma_{\pm AI.eq}$  le coefficient d'activité moyen à l'équilibre.

L'équilibre se définit ainsi à partir de deux réactions chimiques indépendantes, reliées seulement par le bilan massique.

### I.2.2.1 Mise en évidence de besoins théoriques

Dans le cadre de la thèse de D. Parmentier, nous nous sommes penchés sur les publications de Lippmann qui, en 1980, a proposé de décrire les systèmes « solution solide – solution aqueuse » à l'aide de diagrammes de phases permettant de relier les compositions de la phase solide à celles de la phase liquide. Pour cela, il a étendu le concept de produit de solubilité aux solutions solides sur la base d'une analogie avec les systèmes liquide – vapeur *[Lippmann 1980]*. De même qu'à l'équilibre, la pression de vapeur totale d'une solution liquide binaire est égale à la somme des pressions de vapeur partielles de chaque composant :

 $P_{eq} = P_{1,eq} x_1 + P_{2,eq} x_2$  (II.8) un produit de solubilité total d'une solution solide binaire peut être défini à l'équilibre comme la somme des produits de solubilité partiels de chaque pôle pur :

$$\sum \prod_{eq} a_{A,eq} a_{B,eq}^{b} + a_{A,eq} a_{C,eq}^{c} = K_{AB} a_{\overline{AB} eq} + K_{AC} a_{\overline{AC} eq} = K_{AB} \gamma_{\overline{AB} eq} (1-x) + K_{AC} \gamma_{\overline{AC} eq} x (II.9)$$

avec  $\Sigma \Pi_{eq}$  le produit de solubilité total à l'équilibre.

L'approche de Lippmann ne s'applique que si les conditions permettent la précipitation des deux pôles purs. Les produits  $K_{AB} a_{\overline{AB},eq}$  et  $K_{AC} a_{\overline{AC},eq}$  ou  $a_{A,eq} a_{B,eq}^{b}$  et  $a_{A,eq} a_{C,eq}^{c}$  sont alors analogues aux pressions partielles d'un diagramme de pression pour un système binaire et peuvent être assimilés aux produits de solubilité partiels. Le produit de solubilité total exprimé en fonction de la solution solide x correspond à l'équation du solidus, tandis qu'exprimé en fonction de la composition de la phase aqueuse, il correspond à l'équation du solutus.

Dans le cas des systèmes liquide-vapeur, il n'y a pas d'ambiguïté puisque les termes additionnés ont toujours la dimension d'une pression et la pression totale a toujours la dimension d'une pression. En revanche, dans le cas des systèmes solution solide - solution aqueuse, les produits de solubilité des pôles purs peuvent présenter des unités variables, fonction de la stœchiométrie du pôle pur. En particuliers lors d'échanges hétéro-anioniques au sein de la solution solide, *i.e.*  $b\neq c$ , l'équation (II.9) implique l'addition de termes de différentes unités, ce qui n'est pas acceptable. Dans la littérature, l'approche de Lippmann a été appliquée avec succès par de nombreux auteurs, mais toujours sur la base d'échanges homo-anioniques au sein de la solution solide, i.e. b=c. Les systèmes classiquement étudiés sont le sulfate de baryum/strontium (Ba,Sr)SO<sub>4</sub> et les carbonates de baryum/strontium (Ba,Sr)CO<sub>3</sub> ou de calcium/magnésium (Ca,Mg)CO<sub>3</sub>, dans lesquels les ions sont bivalents :

$$|z_{A-}| = |z_{B+}| = |z_{C+}| = 2$$
(II.10)

$$\mathbf{b} = \mathbf{c} = 1 \tag{II.11}$$

La problématique dimensionnelle de l'expression du produit de solubilité total d'une solution solide n'apparait donc pas puisque les produits de solubilité ont la même unité, que prend alors le produit de solubilité total.

Pour mieux illustrer la nécessité d'apporter une modification, considérons une solution aqueuse comprenant l'anion  $A^{2-}$  et les cations  $B^+$  et  $C^{2+}$  conduisant à la formation de la solution solide  $(AB_2)_{(1-x)}(AC)_x$  soit  $AB_{2(1-x)}C_x$ , issue des pôles purs  $AB_2$  et AC. Les deux pôles purs ont des stœchiométries différentes. Le schéma réactionnel et les conditions d'équilibre associées sont les suivants :

$$2B^{+} + A^{2-} \leftrightarrow B_{2}A \qquad K_{AB} = \frac{a_{A,eq}a_{B,eq}^{2}}{a_{\overline{AB},eq}} = \frac{\gamma_{\pm AB,eq}^{3}C_{A,eq}C_{B,eq}^{2}}{\gamma_{\overline{AB},eq}(1-x)} \qquad \text{en (mol.m}^{-3})^{3} \qquad (II.12) \text{ et (II.13)}$$

$$C^{2+} + A^{2-} \leftrightarrow CA \qquad K_{AC} = \frac{a_{A,eq} a_{C,eq}}{a_{\overline{AC},eq}} = \frac{\gamma_{\pm AC,eq}^2 C_{A,eq} C_{C,eq}}{\gamma_{\overline{AC},eq} x} \quad \text{en (mol.m}^{-3})^2 \qquad (II.14) \text{ et (II.15)}$$

Les deux produits de solubilités des pôles purs ont des unités différentes : le premier produit de solubilité  $K_{AB}$  s'exprime en  $(mol.m^{-3})^3$  tandis que le second produit de solubilité  $K_2$  s'exprime en  $(mol.m^{-3})^2$ . Comment peut-on alors définir celle du produit de solubilité total ? Selon l'expression proposée par Lippmann (cf. eq. (I.17)), le produit de solubilité total s'obtiendrait en additionnant les produits de solubilité partiels :

$$\sum \Pi_{eq} = K_{AB} a_{\overline{AB},eq} + K_{AC} a_{\overline{AC},eq} = K_{AB} \gamma_{\overline{AB},eq} (1-x) + K_{AC} \gamma_{\overline{AC},eq} x = a_{A,eq} a_{B,eq}^2 + a_{A,eq} a_{C,eq}$$
(II.16)

Or les deux termes additionnés présentent des dimensions distinctes. Cet exemple simple et concret montre clairement que l'approche proposée par Lippmann ne peut être appliquée directement aux solutions solides complexes puisque le principe fondamental de la théorie de la dimensionnalité n'est pas satisfait. Lippmann a correctement établi la notion de produit de solubilité total dans la mesure où les deux pôles purs présentent des structures similaires avec  $z_{\rm B} = z_{\rm C}$ . Pour pouvoir appliquer son approche à tout type de solutions solides, il apparait indispensable de revoir l'expression mathématique afin de garantir l'addition de termes de même unité. Selon nous, l'approche la plus simple consiste à identifier un produit de solubilité total de dimension constante quel que soit le système considéré. Poursuivons alors l'analogie avec les équilibres liquide-vapeur qu'a très judicieusement proposée Lippmann. Dans l'équation (II.8), nous pouvons constater que quel que soit le système considéré, les termes additionnés sont toujours homogènes à une pression (Peq, P1,eq et P2,eq sont toujours des pressions et  $x_1$  et  $x_2$  sont toujours des fractions molaires). Leur dimension ne varie pas. Sachant qu'une concentration est directement proportionnelle à une pression (loi des gaz parfaits), nous proposons que le produit de solubilité ait toujours la dimension d'une concentration. Chaque terme additionné doit donc avoir comme unité celle d'une concentration. Il apparait donc indispensable de revoir le formalisme proposé par Lippmann

Remarque : du point de vue purement physicochimie, les activités et les produits de solubilité se définissent sans unité. Cependant, pour les applications concrètes en génie chimique, la manipulation de ces grandeurs nécessite de considérer les dimensions. C'est pourquoi les auteurs précisent les unités, comme par exemple O. Sönel et J. Garside qui indiquent dans leur ouvrage *[1992]* les produits de solubilité de nombreux sels en mol.dm<sup>-3</sup> ou mol.kg<sup>-1</sup>, ou Kashchiev et Rosmalen *[2003]* qui considèrent les activités en m<sup>-3</sup>.

### I.2.2.2 Vers un nouveau formalisme

Sur la base de ces considérations, nous avons publié une nouvelle expression pour calculer le produit de solubilité total d'une solution solide à partir de produits de solubilité partiels homogènes à une concentration [13. D. Parmentier *et al.* CSTA, 2013] :

$$\sum \prod_{eq}^{\frac{1}{\sum v_i}} = \left( K_{AB} \ a_{\overline{AB},eq} \right)^{\frac{1}{b+1}} + \left( K_{AC} a_{\overline{AC},eq} \right)^{\frac{1}{c+1}} = \left( K_{AB} \gamma_{\overline{AB},eq} (1-x) \right)^{\frac{1}{b+1}} + \left( K_{AC} \gamma_{\overline{AC},eq} x \right)^{\frac{1}{c+1}} = \left( a_{A,eq} a_{B,eq}^{b} \right)^{\frac{1}{b+1}} + \left( a_{A,eq} a_{C,eq}^{c} \right)^{\frac{1}{c+1}}$$
(II.17)

Dans le cas d'une solution solide simple de type  $(AB)_{(1-x)}AC_x=AB_{(1-x)}C_x$  (b=c=1), l'expression du produit de solubilité total devient :

$$\sum \Pi_{eq}^{1/2} = \sqrt{a_{B,eq} \cdot a_{A,eq}} + \sqrt{a_{C,eq} \cdot a_{A,eq}} = \gamma_{\pm AB,eq} \sqrt{C_{B,eq} \cdot C_{A,eq}} + \gamma_{\pm AC,eq} \sqrt{C_{C,eq} \cdot C_{A,eq}}$$
(II.18)

$$\sum \prod_{eq}^{1/2} = \sqrt{K_{AB} \gamma_{\overline{AB},eq}(1-x)} + \sqrt{K_{AC} \gamma_{\overline{AC},eq} x}$$
(II.19)

De même dans l'exemple précédent de la solution solide de type  $AB_{2(1-x)}C_x$  (b=2 et c=1), l'expression devient :

$$\sum \prod_{eq}^{1/\Sigma v_i} = \sqrt[3]{a_{B,eq}^2 \cdot a_{A,eq}} + \sqrt{a_{C,eq} \cdot a_{A,eq}} = \gamma_{\pm AB,eq} \sqrt[3]{C_{B,eq}^2 \cdot C_{A,eq}} + \gamma_{\pm AC,eq} \sqrt{C_{C,eq} \cdot C_{A,eq}}$$
$$\sum \prod_{eq}^{1/2} = \sqrt[3]{K_{AB}\gamma_{\overline{AB},eq}(1-x)} + \sqrt{K_{AC}\gamma_{\overline{AC},eq}x}$$

A titre d'illustration, la Figure II.1 compare le diagrammes de Lippmann de (Ba,Sr)SO<sub>4</sub> à celui que nous obtenons avec notre nouveau formalisme (x correspond à la composition en phase solide et y en phase liquide). Nous constatons une allure similaire des courbes ; cependant les résultats ne peuvent être comparés puisque les produits de solubilité totaux  $\Sigma\Pi$  et  $\Sigma \Pi_{ea}^{1/2}$  n'ont pas les mêmes dimensions.



Figure II.1 : Comparaison du diagramme de Lippmann de (Ba,Sr)SO<sub>4</sub> avec notre nouveau formalisme – x : phase solide et y : phase liquide [Thèse de D. Parmentier 2012]

### I.3 Proposition d'une nouvelle expression pour la sursaturation

L'approche thermodynamique des systèmes simples ne s'applique pas aux cas de la coprécipitation puisque les conditions d'équilibre se définissent à partir des deux équilibres indépendants de formation des pôles purs et l'écart entre les potentiels chimiques en phase aqueuse et en phase solide sont mutuellement indépendants :

$$\Delta \mu_{AB} = \Delta \mu_{ABsursaturée} - \Delta \mu_{AB,eq} = \Delta \mu_{A,aq} + b \Delta \mu_{B,aq} - \Delta \mu_{\overline{AB}} = RT \ln \frac{a_{A,aq}}{K_{AB}} \frac{a_{B,aq}^{o}}{a_{\overline{AB}}}$$
(II.22)

$$\Delta\mu_{AC} = \Delta\mu_{ACsursaturée} - \Delta\mu_{AC,eq} = \Delta\mu_{A,aq} + c\Delta\mu_{C,aq} - \Delta\mu_{\overline{AC}} = RT \ln \frac{a_{A,aq} a_{C,aq}^c}{K_{AC} a_{\overline{AC}}}$$
(II.23)

Shtukenberg *et al. [2006]* en conclut qu'aucune variable universelle unique représentant la force motrice ne peut être trouvée, la réaction étant gouvernée par les potentiels chimiques des pôles purs indépendants l'un de l'autre. D'autre part, la force motrice ne peut être déterminée à partir de la composition aqueuse seule, comme c'est le cas pour les précipités simples : elle est également fonction de la composition de la phase solide formée. En effet, au cours de la coprécipitation, les ions ne sont généralement pas incorporés dans la phase solide dans les mêmes proportions que la phase aqueuse, c'est-à-dire que la composition de la phase solide ne correspond pas à la composition de la phase aqueuse. Par exemple, dans le cas de la

coprécipitation de la solution solide de barite-célestite (Ba, Sr)SO<sub>4</sub>, les pôles purs ont des produits de solubilité très éloignés (facteur 2000) *[Putnis et al. 2003]* :

$$K_{S}(BaSO_{4}) = 10^{-9.96} (mol.m^{-3})^{2} \text{ et } K_{S}(SrSO_{4}) = 10^{-6.62} (mol.m^{-3})^{2}$$

La solubilité de  $BaSO_4$  étant plus faible, initialement les nuclei seront plus riches en baryum que la phase aqueuse. Celle-ci s'enrichissant en strontium, la croissance sera ensuite plus riche en strontium. Les cristaux ne présenteront donc pas une composition constante du cœur à la surface.

Ainsi différentes théories, dont le produit de solubilité total établi par Lippmann constitue le point de départ, sont proposées dans la littérature par des équipes russes et européennes. Les auteurs déplorent cependant l'absence de données expérimentales dans la littérature qui leur permettraient de valider leurs théories. Dans la littérature, trois fonctions de sursaturation ont été proposées pour décrire de façon théorique la sursaturation dans le cas d'une solution solide. Certains auteurs ont tenté d'estimer la force motrice qui serait associée à une solution aqueuse de composition donnée dans laquelle se trouverait un solide mixte de composition donnée et ont cherché à pouvoir prédire la stœchiométrie de la phase solide en formation, ou du moins la composition la plus probable. Or dans le cas de nos études de coprécipitation, nous nous intéressons à la formation de cristaux à partir d'une solution aqueuse connue, en l'absence de solide initialement présent. D'autre part, des études préalables cristallographiques et thermodynamiques ont permis d'identifier la phase solide obtenue en fonction de la composition de la solution. La composition de la phase solide est donc, dans notre cas, une donnée d'entrée. Nous cherchons donc à décrire l'état de sursaturation d'une solution aqueuse de composition fixée, conduisant à la formation d'une solution solide de composition connue.

### I.3.1 Application de notre nouveau formalisme

L'équipe russe *[Shtukenberg et al. 2006 et 2007]* s'est basée sur les travaux thermodynamiques de Lippmann pour proposer une expression de la sursaturation. En considérant que l'évolution du système correspond à la diminution maximale de l'énergie libre, les auteurs montrent que les déviations par rapport à l'équilibre doivent être les mêmes pour les deux pôles purs et que la sursaturation peut s'exprimer comme le rapport des produits de solubilité totaux :

$$S(x) = \xi(x) = \frac{\sum \prod_{eq}}{\sum \prod_{eq}} = \frac{a_{A,aq} \cdot a_{B,aq}^{b} + a_{A,aq} \cdot a_{C,aq}^{c}}{a_{A,eq} \cdot a_{B,eq}^{b} + a_{A,aq} \cdot a_{C,eq}^{c}} = \frac{a_{A,aq} \cdot a_{B,aq}^{b} + a_{A,aq} \cdot a_{C,aq}^{c}}{K_{AB} \cdot a_{\overline{AB},eq} + K_{AC} \cdot a_{\overline{AC},eq}} = \frac{a_{A,aq} \cdot a_{B,aq}^{b} + a_{A,aq} \cdot a_{C,aq}^{c}}{K_{AB} \cdot \gamma_{\overline{AB},eq} (1-x) + K_{AC} \cdot \gamma_{\overline{AC},eq}} x$$

(II.24)

Or l'application de l'expression générale de la sursaturation pour les systèmes simples eq. (II.3) aux pôles purs  $AB_b$  et  $AC_c$  conduit aux relations suivantes:

$$S_{AB} = \left(\frac{a_{B,aq}^{b} \cdot a_{A,aq}}{K_{AB}}\right)^{\frac{1}{1+b}} \text{ et } S_{AC} = \left(\frac{a_{C,aq}^{c} \cdot a_{A,aq}}{K_{AC}}\right)^{\frac{1}{1+c}}$$
(II.25) et (II.26)

Or, nous pouvons constater que l'expression de la sursaturation proposée par l'équipe d'Azimov [Shtukenberg et al. 2006 et 2007] ne converge pas vers ces expressions lorsque  $x \rightarrow 1$  ou  $x \rightarrow 0$ .

A partir de la nouvelle expression du produit de solubilité total, nous proposons de calculer l'état d'équilibre en considérant des produits de solubilités totaux homogènes à une concentration [13. D. Parmentier *et al.* CSTA 2013] :

$$S(x) = \xi(x)^{\frac{1}{\sum v_{i}}} = \frac{\sum \prod^{\frac{1}{\sum v_{i}}}}{\sum \prod^{\frac{1}{\sum v_{i}}}_{co}} = \frac{\left(a_{A,aq}, a_{B,aq}^{b}\right)^{\frac{1}{1+b}} + \left(a_{A,aq}, a_{C,aq}^{c}\right)^{\frac{1}{1+c}}}{\left(a_{A,aq}, a_{B,aq}^{c}\right)^{\frac{1}{1+c}} + \left(a_{A,aq}, a_{C,aq}^{c}\right)^{\frac{1}{1+c}}} = \frac{\left(a_{A,aq}, a_{B,aq}^{b}\right)^{\frac{1}{1+b}} + \left(a_{A,aq}, a_{C,aq}^{c}\right)^{\frac{1}{1+c}}}{\left(K_{AB}, \gamma_{\overline{AB},eq} \left(1-x\right)\right)^{\frac{1}{1+b}} + \left(K_{AC}, \gamma_{\overline{AC},eq} x\right)^{\frac{1}{1+c}}}$$
(II.27)

L'expression (II.27) converge vers l'expression de la sursaturation dans le cas de systèmes simples pour  $x \rightarrow 1$  et  $x \rightarrow 0$  contrairement à l'approche d'Azimov.

En précipitation, nous connaissons les conditions initiales en phase liquide  $C_{A,eq} C_{B,eq}$  et  $C_{C,eq}$  ainsi que  $K_{AB}$  et  $K_{AC}$ . Il est donc plus pratique d'exprimer la sursaturation en fonction de la composition de la phase aqueuse à l'aide des équations du solidus et du solutus.

### I.3.2 Discussion sur les autres approches de la littérature

réaction nette :

Nous expliquons ci-après en quoi les autres approches proposées dans la littérature nous semblent moins adaptées au traitement des réactions de coprécipitation et donc pourquoi nous ne les avons pas retenues.

### I.3.2.1 Concept de la saturation quasi-stœchiométrique

L'équipe de Putnis a proposé une expression de la sursaturation à partir du concept de saturation stœchiométrique développé par Thorstenston et Plummer dans le cadre d'études menées sur les phénomènes de dissolution *[Putnis et al. 1995, Prieto et al. 1993]*. Selon Thorstenson et Plummer *[1977]*, si l'on considère une solution solide de type  $AB_{b(1-x)}C_{cx}$  en contact avec une solution aqueuse, la solution solide se dissout de manière congruente jusqu'à ce qu'un état métastable de saturation stœchiométrique soit atteint. Une dissolution congruente correspond au transfert des ions de la phase solide vers la phase aqueuse tout en

$$A^{z_{A^-}} + b(1-x)B^{z_{B^+}} + c_x C^{z_{C^+}} \Leftrightarrow AB_{b(1-x)}C_{c_x} \qquad \text{avec} \quad K_{ABC} = a_{A,co} \cdot a_{B,co}^{b(1-x)} \cdot a_{C,co}^{c_x}$$
(I.29)

conservant les ratios présents dans le solide. L'équilibre de dissolution est donné alors par la

Thorstenson et Plummer ont alors défini la notion de produit d'activité ionique, noté IAP, équivalent au produit de solubilité total  $\Sigma \Pi$  décrit dans le modèle de Lippmann:

$$IAP = a_{A,eq} \cdot a_{B,eq}^{b(1-x)} \cdot a_{C,eq}^{cx}$$
(II.30)

La réaction est gouvernée par la déviation par rapport à l'état d'équilibre et la différence de potentiel est :

$$\Delta \mu = \Delta \mu_{ABC} - \Delta \mu_{ABC,eq} = \Delta \mu_{A,aq} + b(1-x)\Delta \mu_{B,aq} + cx \ \Delta \mu_{\overline{AB}} = RT \ln \left(\frac{a_{A,aq}}{K_{ABC}}, a_{C,aq}^{b(1-x)}, a_{C,aq}^{cx}\right)$$
(II.31)

Une nouvelle fonction de sursaturation peut alors être définie, notée  $\beta$  par Putnis *et al. [1995]* La difficulté est de définir le produit de solubilité K<sub>ABC</sub>. Pour cela, les auteurs proposent de le relier aux pôles purs AB<sub>b</sub> et AC<sub>c</sub> :

Les procédés de précipitation dans l'industrie nucléaire : études phénoménologiques et hydrodynamiques

$$\mathbf{K}_{ABC} = \left(\mathbf{K}_{AB} \ a_{\overline{AB},eq}\right)^{(1-x)} \left(\mathbf{K}_{AC} \ a_{\overline{AC},eq}\right)^{x}$$
(II.32)

Ainsi, à partir à la fois de la réaction nette de coprécipitation et des équilibres de formation des pôles purs, ils aboutissent à l'expression suivante pour la sursaturation stœchiométrique :

$$S(x) = \beta(x)^{\frac{1}{\sum_{v_{l}}}} = \left(\frac{a_{A,aq}a_{B,aq}^{b(1-x)}a_{C,aq}^{ex}}{(K_{AB}a_{\overline{AB},eq}^{-1})^{(1-x)}(K_{AC}a_{\overline{AC},eq}^{-1})^{x}}\right)^{\frac{1}{1+b(1-x)+cx}} = \left(\frac{a_{A,aq}a_{B,aq}^{b(1-x)}a_{C,aq}^{ex}}{(K_{AB}\gamma_{\overline{AB},eq}(1-x))^{1-x}(K_{AC}\gamma_{\overline{AC},eq}^{-1}x)^{x}}\right)^{\frac{1}{1+b(1-x)+cx}}$$
(II.33)

D'après Azimov et al. [2006], le concept de sursaturation stœchiométrique ne peut en aucun cas représenter la sursaturation telle que définie dans une approche thermodynamique pure. En effet, rien ne justifie que la saturation stœchiométrique corresponde à un état d'équilibre ; il s'agit juste d'une réaction de transfert des ions entre les phases aqueuse et solide conservant les ratios égaux. La stœchiométrie de la phase solide est donc supposée constante au cours de la précipitation. Le concept de saturation stœchiométrique est adapté au cas spécifique des processus de dissolutions congruentes. Azimov *et al.* montrent que la sursaturation stœchiométrique  $\beta(x)$  passe par un maximum qui correspond à la composition de la phase solide conduisant à la sursaturation maximale de la phase aqueuse et que ce maximum coïncide avec la valeur de la sursaturation  $\xi$  proposée par Shtukenberg *et al.* pour la même composition de la phase solide.

Nous avons comparé notre formalisme, obtenu à partir de l'approche de Lippmann, à la sursaturation stœchiométrique dans le cas de (Ba,Sr)SO<sub>4</sub>. Le rapport des produits de solubilité des pôles purs est de l'ordre de 2000 *[Putnis et al. 2003]*:

$$K_{S}(BaSO_{4}) = 10^{-9.96} (mol.m^{-3})^{2} \text{ et } K_{S}(SrSO_{4}) = 10^{-6.62} (mol.m^{-3})^{2}$$

La Figure II.2 représente l'évolution du rapport des deux sursaturations  $\frac{S_{notre étude}}{S_{sursaturation stoechiométrique}}$  en

fonction de la composition de la phase solide. Il y a un facteur maximum de 2,4 entre les deux concepts. Toutefois, cet écart dépend fortement du rapport des produits de solubilité des pôles purs.



Figure II.2 : Comparaison du rapport des deux sursaturations selon notre approche et selon celle de Putnis *et al. [1995]* en fonction de la composition de la phase liquide pour K<sub>2</sub>/K<sub>1</sub> = 2200 dans le cas de la solution solide (Ba,Sr)SO<sub>4</sub> [Thèse de D. Parmentier 2012]

Considérons le cas où  $K_{AB}/K_{AC} = 10$ , les deux approches sont très proches comme l'illustre la Figure II.**3**.



Figure II.3 : Comparaison du rapport des deux sursaturations selon notre approche et selon celle de Putnis *et al. [1995]* en fonction de la composition de la phase liquide pour  $K_2/K_1 = 10$  [Thèse de D. Parmentier 2012]

L'application du formalisme de Putnis et *al. [1995]* est mathématiquement nettement plus complexe que celui que nous avons développé, en particulier pour le calcul de la composition de la phase liquide en fonction de celle de la phase solide [**13.** Parmentier *et al.* 2013]. D'autre part, cette notion de sursaturation stœchiométrique telle que définie par Putnis *et al.* apparait ambigüe dans la mesure où elle se base à la fois sur la réaction nette de dissolution et les équilibres de formation des pôles purs. Les auteurs considèrent ainsi la solution solide à la fois comme un composé unique de stœchiométrie fixe et comme formée par le mélange de deux pôles purs.

### I.3.2.2 <u>Sursaturation d'une phase liquide quelconque en présence d'une solution</u> solide donnée

L'équipe d'Astilleros [2003] s'est intéressée au cas complexe de la croissance d'une solution solide de composition donnée placée dans une solution aqueuse de composition quelconque (et donc pas en équilibre avec la phase solide). Dans cette approche, développée dans le cadre d'études géochimiques, les auteurs montrent que l'état d'équilibre final de la solution est gouverné par la phase solide.

Les auteurs introduisent le concept d'« activité réelle » et calculent le rapport de sursaturation par analogie aux systèmes simples :

$$S(x_{AI}) = \delta(x_{AI})^{\frac{1}{\Sigma v_i}} = \left(\frac{a_{A,aq}}{K_{Ai}} \frac{a_{I,aq}^i}{\gamma_{\overline{Ai},eq}} x_{Ai}\right)^{\frac{1}{1+i}}$$
(II.34)

avec I = B ou C et i = b ou c.

La croissance est alors supposée contrôlée par la valeur minimale de  $\delta$ . Lors de l'incorporation de B ou C, la composition de la phase solide évolue et le calcul de la

sursaturation doit être repris à partir des nouvelles compositions des phases solide et liquide. Ainsi cette approche par calcul itératif permet de déterminer la sursaturation.

Dans le cas d'une précipitation à partir d'une solution claire, la situation est différente car la phase liquide est toujours en équilibre avec la phase solide en formation. La comparaison des fonctions de sursaturation  $\beta$  et  $\delta$  réalisée par Astilleros pour un système mixte de type (B,C)A,H<sub>2</sub>O montre que les valeurs de sursaturation données par chaque fonction sont les mêmes uniquement pour les pôles purs et pour un solide de composition X<sub>CA</sub> = 0,68 et que la fonction  $\beta$  conduit à des sursaturations plus élevées que la fonction  $\delta$  comme le montre la Figure II.4.



Figure II.4 : Comparaison des fonctions de sursaturation  $\delta(x)$  et  $\beta(x)$  [Astilleros et al. 2003]

Cependant, cette théorie suppose les deux flux des composants BA et CA indépendants ; or il est nécessaire de prendre en compte leur influence mutuelle. Une approche plus rigoureuse a été proposée par Azimov *et al. [2006]* qui ont considéré le flux total du composé iA (iA = BA ou CA) au sein du cristal comme étant égal à l'équilibre entre les flux des réactions directe et inverse :

$$J_{BA} = J_{BA}^{+} - J_{BA}^{-} = k_{BA}^{+} \cdot a_{B} \cdot a_{A} - k_{BA}^{-} \cdot \gamma_{\overline{BA}} \cdot (1 - x)$$
(II.35)

$$J_{CA} = J_{CA}^{+} - J_{CA}^{-} = k_{CA}^{+} \cdot a_{C} \cdot a_{A} - k_{CA}^{-} \cdot \gamma_{\overline{CA}} \cdot x$$
(II.36)

Il s'agit là d'une approche cinétique dans laquelle les potentiels chimiques ne sont pas considérés. Cette approche complexe, qui nécessite en outre la connaissance de données spécifiques, n'apparait pas adaptée au traitement des coprécipitations dans lesquelles il n'y a pas de phase solide présente initialement.

# I.4 Exemple d'application à la coprécipitation de l'oxalate mixte d'uranium IV – néodyme III

### I.4.1 Relations d'équilibre et expressions du solidus et du solutus

Les oxalates mixtes d'uranium IV - néodyme III sont formés à partir des pôles purs :

$$- (N_2 H_5^+)_{0.6} (H_3 O^+)_{0.4} U (C_2 O_4^{2-})_{2.5}, 7H_2 O$$
 noté AB (II.37)

$$- (N_2H_5^+)_{0.6}(H_3O^+)_{0.9}U_{0.5}Nd_{0.5}(C_2O_4^{2-})_{2.5}, 7H_2O \quad \text{noté AC}$$
(II.38)

Le pôle pur AB contient uniquement de l'uranium tandis que le pôle pur 2 contient de l'uranium et du néodyme.

La réaction de précipitation de l'oxalate mixte est décrite par l'équilibre global suivant, dans lequel  $\alpha$  représente le titre molaire de néodyme dans la phase solide :

$$0,6N_{2}H_{5}^{+} + (0,4+\alpha)H_{3}O^{+} + (1-\alpha)U^{4+} + \alpha Nd^{3+} + 2,5C_{2}O_{4}^{2-} \rightarrow (N_{2}H_{5}^{+})_{0,6}(H_{3}O^{+})_{0,4+\alpha}U_{1-\alpha}Nd_{\alpha}(C_{2}O_{4}^{2-})_{2,5},7H_{2}O \quad (II.39)$$

En utilisant les notations précédentes avec x la fraction molaire du pôle pur AB, la solution solide s'écrit sous la forme suivante :

$$(AB)_{x}(AC)_{(1-x)} = (N_{2}H_{5}^{+})_{0,6}(H_{3}O^{+})_{0,9-0,5x}U_{0,5(1+x)}Nd_{0,5(1-x)}(C_{2}O_{4}^{2-})_{2,5},7H_{2}O$$
(II.40)

 $\alpha$  et x sont reliés par la relation suivante :

 $x = 1 - 2 \alpha \tag{II.41}$ 

L'originalité de ces structures réside dans l'existence d'un site cristallographique mixte pouvant accueillir les deux éléments U et Nd malgré leur degré d'oxydation différent, la compensation de charge étant assurée par la présence d'un cation monovalent  $M^+$  (ion hydrazinium et/ou proton) dans les cavités *[Chapelet-Arab et al. 2005]*. Elles sont caractérisées par l'existence d'un domaine de solution solide :  $\alpha$  varie entre 0 et 0,5.

Ces solutions solides sont bien plus complexes que celles classiquement décrites dans la littérature telles que  $(Ba,Sr)SO_4$  ou  $(Ba,Sr)CO_3$ , du fait de coefficients stœchiométriques différents et de la présence d'un élément commun dans les deux pôles purs, l'uranium.

Dans le cas de la formation d'une solution solide d'oxalate d'uranium IV- néodyme III, les conditions d'équilibre s'écrivent à partir des équilibres de formation des pôles purs :

Pôle pur AB :

$$U^{4+} + 0.6N_{2}H_{5}^{+} + 0.4H_{3}O^{+} + 2.5C_{2}O_{4}^{2-} \xleftarrow{H_{2}O} \underbrace{(N_{2}H_{5})_{0,6}(H_{3}O)_{0,4}U(C_{2}O_{4})_{2,5}, 7H_{2}O}_{0,6}$$
(II.42)

$$K_{AB} = \frac{a_{N_2H_5^+,eq}^{a,v} \cdot a_{H_30^+,eq}^{a,v} \cdot a_{U^{4+},eq}^{a,v} \cdot a_{C_20_4^{2-,eq}}^{2-,eq}}{\gamma_{\overline{AB}} X}$$
AB (II.43)

Pôle pur AC :

$$0,5U^{4+}+0,5Nd^{3+}+0,6N_{2}H_{5}^{+}+0,9H_{3}O^{+}+2,5C_{2}O_{4}^{2-} \xleftarrow{H_{2}O} (N_{2}H_{5})_{0,6} (H_{3}O)_{0,9} U_{0,5}Nd_{0,5} (C_{2}O_{4})_{2,5},7H_{2}O (II.44)$$

$$K_{AC} = \frac{a_{N_{2}H_{5}^{+},eq}^{0.6} \cdot a_{U^{4+},eq}^{0.9} \cdot a_{N_{d}^{3+},eq}^{0.5} \cdot a_{C_{2}O_{4}^{2-},eq}^{2.5}}{\gamma_{\overline{AC}}(1-x)} AC (II.45)$$

D'après les mesures expérimentales, on a :  $(K_{AB})^{1/4,5} < (K_{AC})^{1/5}$  et il s'agit bien de deux grandeurs de même dimensionnalité, mol.L<sup>-1</sup>, qui sont comparées.

Les titres molaires en phase liquide (y) sont définis selon les relations suivantes :

$$y = \frac{C_{p\hat{o}le \text{ pur AB, solution}}}{C_{p\hat{o}le \text{ pur AB, solution}} + C_{p\hat{o}le \text{ pur AC, solution}}} = \frac{[U^{4+}] - [Nd^{3+}]}{([U^{4+}] - [Nd^{3+}]) + 2 \cdot [Nd^{3+}]} = \frac{[U^{4+}] - [Nd^{3+}]}{[U^{4+}] + [Nd^{3+}]}$$
(II.46)  
$$1 - y = \frac{C_{p\hat{o}le \text{ pur AC, solution}}}{C_{p\hat{o}le \text{ pur AB, solution}} + C_{p\hat{o}le \text{ pur AC, solution}}} = \frac{2 \cdot [Nd^{3+}]}{([U^{4+}] - [Nd^{3+}]) + 2 \cdot [Nd^{3+}]} = \frac{2 \cdot [Nd^{3+}]}{[U^{4+}] + [Nd^{3+}]}$$
(II.47)

En appliquant la nouvelle approche mathématique que nous avons développée pour la solution solide uranium IV – néodyme III, le terme de solubilité total s'écrit comme suit:

$$\sum \Pi_{eq}^{1/\sum v_{i}} = \left( a_{N_{2}H_{5}^{+},eq}^{0,6} \cdot a_{H_{3}O^{+},eq}^{0,4} \cdot a_{U^{4+},eq}^{2,5} \cdot a_{C_{2}O_{4}^{2-},eq}^{2,5} \right)^{1/4,5} + \left( a_{N_{2}H_{5}^{+},eq}^{0,6} \cdot a_{H_{3}O^{+},eq}^{0,9} \cdot a_{U^{4+},eq}^{0,5} \cdot a_{Nd^{3+},eq}^{0,5} \cdot a_{C_{2}O_{4}^{2-},eq}^{2,5} \right)^{1/5} = \left( K_{AB}\gamma_{\overline{AB}} x \right)^{1/4,5} + \left( K_{AC}\gamma_{\overline{AC}} (1-x) \right)^{1/5}$$
(II.48)

Soit

$$\sum \Pi_{eq}^{1/\sum v_{i}} = \gamma_{\pm AB,aq} \left( \left[ N_{2}H_{5}^{+} \right]_{eq}^{0,6} \cdot \left[ H_{3}O^{+} \right]_{eq}^{0,4} \cdot \left[ U^{4+} \right]_{eq} \cdot \left[ C_{2}O_{4}^{2-} \right]_{eq}^{2,5} \right)^{1/4,5} + \gamma_{\pm AC,aq} \left( \left[ N_{2}H_{5}^{+} \right]_{eq}^{0,6} \cdot \left[ H_{3}O^{+} \right]_{eq}^{0,9} \cdot \left[ U^{4+} \right]_{eq}^{0,5} \cdot \left[ Nd^{3+} \right]_{eq}^{0,5} \cdot \left[ C_{2}O_{4}^{2-} \right]_{eq}^{2,5} \right)^{1/5} \right)^{1/5}$$

$$(II.49)$$

Remarque : l'activité de l'eau n'intervient pas directement dans les différentes expressions présentées car variant très peu, elle est prise en compte dans la constante thermodynamique.

### I.4.2 Expression de la sursaturation

Sur la base de ces relations, le rapport de sursaturation au cours de la coprécipitation s'écrit :

$$S(x) = \frac{\sum \prod_{eq}^{1/\sum v_{i}}}{\sum \prod_{eq}^{1/\sum v_{i}}}$$
$$= \frac{\gamma_{\pm AB,aq} \left( [N_{2}H_{5}^{+}]^{0,6} . [H_{3}O^{+}]^{0,4} . [U^{4+}] . [C_{2}O_{4}^{2-}]^{2,5} \right)^{1/4,5} + \gamma_{\pm AC,aq} \left( [N_{2}H_{5}^{+}]^{0,6} . [H_{3}O^{+}]^{0,9} . [U^{4+}]^{0,5} . [Nd^{3+}]^{0,5} . [C_{2}O_{4}^{2-}]^{2,5} \right)^{1/5}}{(K_{AB}\gamma_{\overline{AB}} x)^{1/4,5} + (K_{AC}\gamma_{\overline{AC}} (1-x))^{1/5}}$$

(II.50) et (II.51)

Dans le cas des coprécipitations, il est plus pratique d'exprimer la sursaturation à l'aide uniquement de la composition de la phase liquide, qui est connue. A partir des équations du solutus et du liquidus, il est possible de démontrer que [13. D. Parmentier et al. CSTA 2013] :

$$S(y) = \frac{\gamma_{\pm AB,aq} \left( [N_2H_5^+]^{0,6}.[H_3O^+]^{0,4}.[U^{4+}].[C_2O_4^{2-}]^{2,5} \right)^{1/4,5} + \gamma_{\pm AC,aq} \left( [N_2H_5^+]^{0,6}.[H_3O^+]^{0,9}.[U^{4+}]^{0,5}.[Nd^{3+}]^{0,5}.[C_2O_4^{2-}]^{2,5} \right)^{1/5}}{\sum \Pi_{eq}^{1/\sum v_i}}$$
(II.52)

avec :



Remarque : dans le cas des oxalates mixtes, les solutions solides sont considérées comme idéales. En se basant sur une approche empirique proposée par Lipmann, il a été possible de justifier expérimentalement, à partir des courbes du solutus et du solidus, ce comportement idéal (paramètre défini par Lippmann proche de  $0 : a_0=0,21$ ) [*Costenoble 2009*]. D'après Costenoble, la prise en compte d'un comportement régulier n'engendre pas d'effets significatifs.

### II Prise en compte des effets de milieu

Dans le domaine du nucléaire, les solutions traitées sont généralement des solutions multiconstituants concentrées dont les ions présentent des valences élevées. Ces conditions conduisent à des forces ioniques importantes (de 3 à 10 mol.kg<sup>-1</sup>) et à de fortes interactions entre les ions qui diminuent significativement leur réactivité. Du point de vue physicochimique, ces solutions s'écartent donc du comportement d'une solution idéale et la prise en compte de cette déviation à l'idéalité constitue un enjeu majeur pour le calcul des propriétés thermodynamiques, notamment pour la sursaturation.

Plusieurs méthodes sont proposées dans la littérature pour estimer les coefficients d'activité moyens dans des solutions concentrées contenant plusieurs électrolytes : la méthode de Bromley [1973], de Pitzer [1991], la théorie des solutions simples, la théorie des interactions spécifiques (SIT), le modèle BIMSA... Ces méthodes prennent en comptent, d'une part, les interactions à longue distance, qui interviennent entre ions de charges opposées et décrites par le modèle de Debye-Hückel et, d'autre part, les interactions à courte distance qui interviennent entre les ions et/ou entre les molécules. Elles présentent l'avantage de distinguer les ions de même valence (deux ions de même charge dans un mélange n'auront pas le même coefficient d'activité) et d'être adaptées aux forces ioniques élevées (jusqu'à 4 - 6 mol.kg<sup>-1</sup>). Néanmoins elles ne proposent généralement pas de corrélation pour prendre en compte l'effet de la température, contrairement, par exemple, au modèle de Davies et Jones [1962] valable pour des forces ioniques inférieures à 1 mol.kg<sup>-1</sup>.

Parmi ces modèles, certains sont basés sur une approche empirique, tels que celui de Bromley ou la théorie SIT, tandis que d'autres s'appuient sur une description physicochimique du système, tels que la théorie des solutions simples ou le modèle de Pitzer. Ces derniers sont censés conduire à des résultats plus précis, mais leur application est nettement plus complexe à mettre en œuvre, notamment dans le cas des mélanges, et nécessite l'ajustement de nombreux paramètres à l'aide de données expérimentales. Dans une approche de type procédé et modélisation, les méthodes empiriques nous paraissent être un bon compromis. Ainsi, nous avons appliqué la méthode de Bromley à l'étude des oxalates [6. Lalleman *et al.* Chem Eng. Sci. 2012 - 30. Lalleman et al. ISIC 18 2011] et la théorie des interactions spécifiques (SIT) dans le cas de la précipitation du peroxyde d'uranium [12. S. Planteur *et al.* CrystEngComm 2013].

## II.1 Détermination de nouvelles contributions individuelles du Nd dans le modèle de Bromley

### II.1.1 Etat des lieux sur le néodyme

Bromley [1973] a établi un modèle tenant compte de la spécificité de chaque ion pour évaluer le coefficient d'activité moyen d'un électrolyte en solution binaire de type M<sub>1</sub>X<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O. Cette approche est valable pour des forces ioniques allant jusqu'à 6 mol.kg<sup>-1</sup>. L'équation proposée pour le calcul du coefficient d'activité moyen  $\gamma_{\pm}$  fait appel aux contributions  $B_{M_1X_2}$ des électrolytes :

$$\log \gamma_{\pm,m,M_{1}X_{2}} = -A_{m} \frac{|z_{+}z_{-}|\sqrt{I_{m}}}{1+\sqrt{I_{m}}} + \frac{(0.06+0.6B_{M_{1}X_{2}})I_{m}|z_{+}z_{-}|}{\left(1+\frac{1.5}{|z_{+}z_{-}|}I_{m}\right)^{2}} + B_{M_{1}X_{2}}I_{m}$$
(II.54)

où  $A_m$  est la constante de Debye-Hückel pour les coefficients d'activités réévalués par Fernandez et al. *[1997]* à 0,5105 dm<sup>3/2</sup> mol<sup>-1/2</sup> dans l'échelle des molarités et à 0,5098 kg<sup>1/2</sup> mol<sup>-1/2</sup> dans l'échelle des molalités à 25°C :

$$A_{m} = \left(\frac{2\pi N}{1000}\right)^{1/2} \frac{1}{2.302585 (4\pi\epsilon_{0})^{3/2}} \left(\frac{e^{3}}{\epsilon kT}\right)^{3/2}$$
(II.55)

avec  $\varepsilon$  la constante diélectrique du solvant, N la constante d'Avogadro, e la charge élémentaire,  $\varepsilon_0$  la permittivité de l'espace, k la constante de Boltzmann et T la température. La constante  $B_{M_1X_2}$ , propre à l'électrolyte  $M_1X_2$ , peut être calculée à partir des contributions individuelles des ions constitutifs de l'électrolyte (Bromley, 1973) :

$$B_{M_1X_2} = B_+ + B_- + \delta_+ \delta_- \tag{II.56}$$

où  $(B_+, \delta_+)$  sont les contributions individuelles du cation M et  $(B_-, \delta_-)$  les contributions individuelles de l'anion X.

Bromley a étendu son modèle aux cas des systèmes multiconstituants en tenant compte de toutes les interactions possibles entre les espèces présentes dans la solution considérée :

$$\log \gamma_{\pm,m,M_{1}X_{1}} = -A_{m} |z_{+}z_{-}| \frac{\sqrt{I_{m}}}{1 + \sqrt{I_{m}}} + \frac{|z_{+}z_{-}|}{|z_{+}| + |z_{-}|} \cdot \left[\frac{F_{1}}{z_{+}} + \frac{F_{2}}{z_{-}}\right]$$
(II.57)

avec

$$F_{1} = \sum_{j} \dot{B}_{M_{1}X_{j}} \overline{Z}_{M_{1}X_{j}}^{2} m_{j}$$
(II.58)

$$F_{2} = \sum_{i} \dot{B}_{M_{i}X_{1}} \overline{Z}_{M_{i}X_{1}}^{2} m_{i}$$
(II.59)

$$\dot{B}_{M_{i}X_{j}} = \frac{\left(0.06 + 0.6B_{M_{i}X_{j}}\right)z_{+}z_{-}|}{\left(1 + \frac{1.5}{|z_{+}z_{-}|}I\right)^{2}} + B_{M_{i}X_{j}}$$
(II.60)

$$\overline{Z}_{ij} = \frac{|z_+| + |z_-|}{2}$$
(II.61)

où m<sub>i</sub> (respectivement j) est la molalité de l'ion i (respectivement j).

Dans ces publications, Bromley précise clairement que, par définition, son modèle ne s'applique qu'aux électrolytes totalement dissociés (sels forts) et ne permet pas de représenter une éventuelle association chimique ion-ion. C'est pourquoi, l'auteur recommande vivement

d'utiliser de préférence la constante globale  $B_{M_iX_j}$  de l'électrolyte, qui peut englober une éventuelle déviation à cette règle plutôt que les contributions individuelles des ions.

Dans le cadre de la thèse de S. Lalleman, nous avons mis en avant la nécessité d'ajuster les contributions individuelles (B,  $\delta$ ) du néodyme III établies par Bromley à partir de données publiées avant 1973. En effet, de nouvelles mesures expérimentales ont été réalisées ultérieurement sur le nitrate de néodyme par Rard et Miller *[1979]* ainsi que sur le chlorure de néodyme par Spedding *et al. [1976]*. Or la comparaison des ces nouvelles données au modèle de Bromley montre que ce-dernier tend à surestimer les coefficients d'activité aux forces ioniques élevées (cf. Figure II.5). C'est pourquoi, nous avons évalué de nouvelles contributions individuelles du néodyme (B<sub>Nd<sup>3+</sup></sub>,  $\delta_{u,d^+}$ ).



Figure II.5 : Comparaison des coefficients d'activité expérimentaux du nitrate de néodyme dans l'eau à 25°C (points) aux coefficients d'activité calculés selon le modèle de Bromley (ligne) et le modèle de Davies et Jones (ligne pointillée) [6. Lalleman *et al.* Chem Eng. Sci., 2012]

### II.1.2 Evaluation de nouvelles données binaires

Les contributions des ions nitrate et chlorure ainsi que les contributions des électrolytes HNO<sub>3</sub> et HCl ont été préalablement vérifiées en s'appuyant sur des données expérimentales [Charrin 1999 ; Hamer and Wu 1972] (cf. Figure II.6).

Les procédés de précipitation dans l'industrie nucléaire : études phénoménologiques et hydrodynamiques



Figure II.6 : Comparaison entre les coefficients d'activité expérimentaux de HNO<sub>3</sub> dans l'eau à 25°C [Charrin 1999] à gauche et de HCl à 25°C [Hamer et Wu 1972] à droite avec le modèle de Bromley [6. Lalleman et al. Chem Eng. Sci., 2012]

En l'absence de données, les contributions individuelles de l'ion oxalate  $C_2O_4^{2-}$  ont été assimilées à celles de l'ion malonate  $CH_2(C_2O_4)^{2-}$ :

$$B = 0,005$$
  
 $\delta = -0,067$ 

1

Dans un premier temps, les contributions globales des électrolytes  $Nd(NO_3)_3$  et  $NdCl_3$  ont été ajustées à partir des données binaires des systèmes  $Nd(NO_3)_3/H_2O$  et  $NdCl_3/H_2O$  respectivement.

$$B_{Nd(NO_2)_2} = 0,0511 \tag{II.62}$$

$$B_{NdCL} = 0,0855$$
 (II.63)

La Figure II.7 montre un bon accord entre expérience et modèle.



Figure II.7 : Détermination des constantes : B Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> d'après les données binaires de Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [Rard and Miller 1979] à gauche et B NdCl<sub>3</sub> d'après les données binaires de NdCl<sub>3</sub> [Spedding et al. 1976] à droite [6. Lalleman et al. Chem Eng. Sci., 2012]

Les contributions individuelles de l'ion néodyme ont alors pu être déduites des contributions globales précédemment optimisées :

$B_{Nd^{3+}} = 0,0321$	(II.64)
$\delta_{Nd^{3+}} = 0,163$	(II.65)

Notons que ces nouvelles valeurs sont sensiblement différentes de celles établies par Bromley :

 $B_{Nd^{3+}}$  (Bromley) = 0,035 (II.66)

$$\delta_{Nd^{3+}}$$
 (Bromley) = 0,27 (II.67)

### II.1.3 Validation de ces nouvelles données sur des mélanges ternaires

Afin de vérifier la validité du modèle de Bromley associé à ces nouvelles contributions individuelles aux solutions ternaires, des mesures d'activité d'eau ont été réalisées dans des mélanges ternaires Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O. Ces expériences ont conduit à un nouveau jeu de données expérimentales. Les activités d'eau des mélanges ternaires Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O sont mesurées à l'aide d'un hygromètre à impédance variable Novasina AW Center<sup>TM</sup> (cf. Figure II.8). La technique isopiestique n'étant pas adaptée à notre système en raison de la volatilité de l'acide nitrique.



Figure II.8 : Photo de l'AW Center utilisé pour les expérimentations sur les milieux ternaires [Stage de J. Grosson 2010]

Le modèle de Bromley est appliqué pour évaluer le coefficient d'activité du nitrate de néodyme dans ces mêmes mélanges ternaires. La contribution  $B_{Nd(NO_3)_3}$  est calculée à l'aide des nouvelles contributions ajustées pour l'ion Nd<sup>3+</sup>. Le Tableau II.1 montre que le modèle de Bromley conduit au bon ordre de grandeur du coefficient d'activité. L'écart aux données expérimentales reste inférieur à 9 % pour des forces ioniques inférieures à 6 mol kg<sup>-1</sup> ce qui est tout à fait acceptable. Pour des forces ioniques supérieures à 6 mol.kg<sup>-1</sup>, cet écart devient important et augmente rapidement avec la force ionique. Au-delà de 6 mol.kg<sup>-1</sup>, Bromley recommande d'ajouter un terme empirique de la forme C.I<sup>3/2</sup>+D.I<sup>2</sup> à l'Equation (II.57) afin d'étendre le domaine de validité de son modèle.

#### Tableau II.1 : Coefficients d'activité moyens du nitrate de néodyme dans les mélanges ternaires Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O – Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées selon le modèle de Bromley (1973) avec de nouvelles contributions [Thèse de S. Lalleman 2012] Δγ<sub>±</sub>= erreur relative

#	$m_{Nd(NO_3)_3}^{mixt}$ mol kg <sup>-1</sup>	m <sup>mixt</sup> <sub>HNO3</sub> mol kg <sup>-1</sup>	I <sub>m</sub> mol kg <sup>-</sup>	a <sub>w meas</sub>	$\gamma_{\pm,\text{Nd}(\text{NO}_3)_3,\text{meas}}$	$\gamma_{\pm,\mathrm{Nd}(\mathrm{NO}_3)_3,\mathrm{calc}}$	$\begin{array}{c} \Delta  \gamma_{\pm,\mathrm{Nd}(\mathrm{NO}_3)_3} \\ (\%) \end{array}$
1	0.468	0.734	3.542	0.852	0.216	0.198	-9.02
2	0.543	0.852	4.109	0.856	0.209	0.201	-4.00
3	0.607	0.983	4.626	0.863	0.195	0.206	5.47
4	0.668	1.104	5.114	0.873	0.224	0.212	-5.43
5	0.736	1.223	5.637	0.879	0.218	0.219	0.72
6	0.790	1.367	6.106	0.884	0.216	0.228	5.44
7	0.850	1.471	6.571	0.893	0.211	0.237	11.06
8	0.899	1.594	6.986	0.899	0.208	0.246	15.59
9	0.9554	1.710	7.443	0.921	0.212	0.257	17.26
10	1.053	1.812	8.129	0.926	0.210	0.271	22.73
11	1.058	1.959	8.308	0.934	0.208	0.280	25.94

La sursaturation au cours de la précipitation oxalique peut ainsi être calculée en tenant compte des effets de milieux.

### II.2 Application de la théorie SIT à la précipitation du peroxyde d'uranium

La précipitation du peroxyde d'uranium, étudiée lors de la thèse de S. Planteur, a lieu en milieu quaternaire concentré  $UO_2SO_4 - H_2O_2 - H_2SO_4 - H_2O$ . Conformément aux recommandations de Bromley, son modèle ne s'applique pas du fait de la dissociation partielle de l'acide sulfurique. Il en est de même pour le peroxyde d'hydrogène, pour lequel très peu de données thermodynamiques sont disponibles dans la littérature.

En revanche, des données relatives au milieu sulfurique sont disponibles dans la littérature pour la théorie des interactions spécifiques (SIT, Specific Interaction Theory) qui permet de calculer des coefficients d'activité pour des solutions de forces ioniques allant jusqu'à 4 mol.kg<sup>-1</sup> [Vercouter et al. 2005].

### II.2.1 La théorie SIT

La théorie SIT représente les interactions ioniques à l'aide de coefficients d'interaction spécifiques, notés  $\varepsilon(i, j)$ :

$$\log \gamma_i = -z_i^2 \frac{a\sqrt{I}}{1+b\sqrt{I}} + \sum_i \varepsilon(i,j)m_j$$
(II.68)

où  $\varepsilon(i, j)$  est le coefficient d'interaction spécifique entre les ions i et j de charges opposées. Les paramètres a et b dans le terme de Debye-Hückel valent respectivement 0,5098 kg<sup>1/2</sup>.mol<sup>-1/2</sup> et 1,5 kg<sup>1/2</sup>·mol<sup>-1/2</sup> à 25°C et 1 bar.

La théorie suppose que le coefficient d'interaction spécifique  $\varepsilon$  est une fonction commutative,  $\varepsilon$  (*i*, *j*) =  $\varepsilon$  (*j*, *i*), indépendante de la force ionique, qui s'annule pour des ions de charge nulle ou de même signe et qui varie avec la température.

Les coefficients d'interaction correspondant au système quartenaire  $UO_2SO_4 - H_2O_2 - H_2SO_4 - H_2O$  sont renseignés dans le Tableau II.2.

## Tableau II.2 : Coefficients d'interaction spécifique publiés dans la littérature à 298,15 K et 1 bar [Thèse de S. Planteur 2013]

		ε (kg.mol <sup>-1</sup> )	
	$UO_{2}^{2+}$	$Na^+$	$\mathrm{H}^{+}$
SO4 <sup>2-</sup>	$0,12^{(1)}$	$-0,12 \pm 0,06^{(2)}$	0 <sup>(1)</sup>
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-	$-0,01 \pm 0,02^{(3)} - 0$	$,01\pm0,02$ <sup>(2)</sup>
$UO_2(SO_4)_2^{2-}$	-	$-0,12 \pm 0,06^{(3)}$	-
$UO_2(SO_4)_3^{4-}$	-	-	-

(1) [Grenthe et al. 1993]

(2) [Grenthe 2004]

(3) [Rand et al. 2008]

Concernant les coefficients d'interaction non répertoriés, nous avons suivi les recommandations de la théorie SIT en établissant des analogies entre les ions de même charge :

 $\epsilon(\text{HSO}_{4}^{-}, \text{UO}_{2}^{2^{+}}) \approx \epsilon(\text{ClO}_{4}^{-}, \text{UO}_{2}^{2^{+}}) = 0,46 \pm 0,03 \text{ kg.mol}^{-1}$   $\epsilon(\text{UO}_{2}(\text{SO}_{4})_{2}^{2^{-}}, \text{UO}_{2}^{2^{+}}) \approx \epsilon(\text{SO}_{4}^{2^{-}}, \text{UO}_{2}^{2^{+}}) = 0,12 \text{ kg.mol}^{-1}$   $\epsilon(\text{UO}_{2}(\text{SO}_{4})_{2}^{2^{-}}, \text{H}^{+}) \approx \epsilon(\text{UO}_{2}(\text{SO}_{4})_{2}^{2^{-}}, \text{Na}^{+}) = -0,12 \pm 0,06 \text{ kg.mol}^{-1}$   $\epsilon(\text{UO}_{2}(\text{SO}_{4})_{3}^{4^{-}}, \text{UO}_{2}^{2^{+}}) \approx -\epsilon(\text{UO}_{2}(\text{SO}_{4})_{3}^{4^{-}}, \text{Na}^{+}) = 0,24 \text{ kg.mol}^{-1}$  $\epsilon(\text{UO}_{2}(\text{SO}_{4})_{3}^{4^{-}}, \text{Na}^{+}) \approx \epsilon(\text{UO}_{2}(\text{SO}_{4})_{3}^{4^{-}}, \text{H}^{+}) = -0,24 \text{ kg.mol}^{-1}$ 

Une validation de l'application de la théorie d'interaction spécifique à notre milieu a été réalisée dans un mélange ternaire  $H_2SO_4$  -  $Na_2SO_4$  -  $H_2O$  par comparaison du pH expérimental mesuré au pH calculé :

$$\left[\mathrm{SO}_{4}^{2^{-}}\right]_{\mathrm{tot}} = \left[\mathrm{SO}_{4}^{2^{-}}\right] \cdot \left(1 + \frac{10^{-\mathrm{pH}} \gamma_{\mathrm{SO}_{4}}}{\mathrm{K}_{\mathrm{A2}} \gamma_{\mathrm{HSO}_{4}}}\right)$$
(II.69)

$$[H^{+}]_{tot} = [H^{+}] \left( \gamma_{H^{+}} + \frac{10^{-pH} \gamma_{SO_{4}} [SO_{4}^{2-}]}{K_{A2} \gamma_{HSO_{4}}} \right)$$
(II.70)

Les coefficients d'activité des espèces  $SO_4^{2^-}$ ,  $HSO_4^-$  et  $H^+$  sont estimés par la théorie SIT. La Figure II.9 montre un bon accord expérimental/calcul.



Figure II.9 : Comparaison des pH calculés et expérimentaux pour le système H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - H<sub>2</sub>O [Thèse de S. Planteur 2013]

### II.2.2 Calcul de la sursaturation

Le rapport de sursaturation S au cours de la précipitation du peroxyde d'uranium est définie par :

$$UO_{2}^{2+} + O_{2}^{2-} + 4H_{2}O \leftrightarrow UO_{4}, 4H_{2}O \qquad K_{s} = a_{UO_{4}^{2+},eq} a_{O_{2}^{2-},eq}$$
(II.71)

$$S = \sqrt{\frac{a_{UO_2^{2+}}^2 a_{O_2^{2-}}}{K_s}}$$
(II.72)

De nombreux complexes associés au système  $H_2SO_4$ - $UO_2SO_4$ - $H_2O_2$  uranyle-sulfateperoxyde d'hydrogène - eau sont répertoriés dans la littérature. Quatre familles différentes peuvent être identifiées :

- Sulfate d'uranyle : (UO<sub>2</sub>)(SO<sub>4</sub>)m2-2m m=1, 2, 3 [Katz et al. 1986 ; Guillaumont et al. 2003]
- Hydroxyde d'uranyle : (UO2)u(OH)v2u-v avec (u,v)=(1,1), (1,2), (1,3), (1,4), (2,1), (2,2), (3,4), (3,5), (3,7), (4,7) [Guillaumont et al. 2003]
- ➢ Hydroxyde sulfate d'uranyle: (UO2)p(OH)q(SO4)r2p-q-2r avec (p, q, r)=(2,2,2), (3,4,3), (3,4,4), (4,7,4), (5,8,4), (5,8,6) [Guillaumont et al. 2003]
- Peroxyde d'uranium : (UO2)s(O2)t2s-2t avec (s,t)=(1,1), (1,2), (1,3), (2,1), (2,3), (2,5) [Gurevich 1961; Djogic et al. 2005]

Les expérimentations laissent à penser qu'il existe des complexes mixtes uranyle-sulfateperoxyde, dont on ne trouve aucune information dans la littérature.

Les valeurs des constantes de dissociation de l'acide sulfurique ( $K_{A1}$  et  $K_{A2}$ ) et du peroxyde d'hydrogène ( $K_{A3}$  et  $K_{A4}$ ) montrent que le premier est partiellement dissocié, tandis que le second est très peu dissocié :

*Les procédés de précipitation dans l'industrie nucléaire : études phénoménologiques et hydrodynamiques* 

$$K_{A1} = \frac{C_{H^{+}} C_{HSQ_{4}}}{C_{H_{2}SQ_{4}}} = 10^{3} \text{ mol/L} \qquad \text{et} \qquad K_{A2} = \frac{C_{H^{+}} C_{SQ_{4}^{-}}}{C_{HSQ_{4}}} = 10^{-1.9} \text{ mol/L} \qquad (II.73)$$

$$K_{A3} = \frac{a_{H^+} a_{HO_2^-}}{C_{H_2O_2}} = 2,2410^{-12} \text{ mol.} L^{-1} \text{ et} \qquad K_{A4} = \frac{a_{H^+} a_{O_2^{2-}}}{a_{HO_2^-}} = 10^{-25} \text{ mol.} L^{-1} \qquad (II.74)$$

avec l'hypothèse que  $\gamma_{H2O2}=1$  (car non dissocié).

On considère que le peroxyde d'hydrogène est donc sous forme moléculaire  $H_2O_2$ :  $[H_2O_2] \approx [H_2O_2]_{ref}$ 

L'activité de l'ion peroxyde peut donc s'écrire :

$$a_{O_2^{2^-}} = \frac{K_{A3} K_{A4} C_{H_2 O_2 tot}}{\left(10^{-pH}\right)^2}$$
(II.75)

La sursaturation devient :

$$S = \sqrt{\frac{\gamma_{UO_2^{2+}} C_{UO_2^{2+}} C_{H_2O_2}}{10^{-2\,pH}} \frac{K_{A3} K_{A4}}{Ks}}$$
(II.76)

Pour calculer la sursaturation, la concentration libre de l'ion uranyle s'obtient à partir :

des bilans matière en sulfate et uranium, après identification des espèces majoritaires dans les conditions d'études (pH de l'ordre de 3) :

$$\left[UO_{2}^{2^{+}}\right]_{tot} = \left[UO_{2}^{2^{+}}\right] + \left[UO_{2}SO_{4}\right] + \left[UO_{2}(SO_{4})_{2}^{2^{-}}\right] + \left[UO_{2}(SO_{4})_{3}^{4^{-}}\right]$$
(II.77)

$$\left[SO_{4}^{2^{-}}\right]_{tot} = \left[SO_{4}^{2^{-}}\right] + \left[HSO_{4}^{-}\right] + \left[UO_{2}SO_{4}\right] + 2\left[UO_{2}\left(SO_{4}\right)_{2}^{2^{-}}\right] + 3\left[UO_{2}\left(SO_{4}\right)_{3}^{4^{-}}\right]$$
(II.78)

des constantes de complexation de la littérature (données à force ionique nulle) cf. tableau II.3 :

$$\begin{bmatrix} UO_{2}^{2^{+}} \end{bmatrix}_{tot} = \begin{bmatrix} UO_{2}^{2^{+}} \end{bmatrix}_{eq} \begin{pmatrix} 1 + \beta_{UO_{2}SO_{4}} \gamma_{UO_{2}^{2^{+}}} \gamma_{SO_{4}^{2^{-}}} [SO_{4}^{2^{-}}] + \beta_{UO_{2}(SO_{4})_{2}^{2^{-}}} \frac{\gamma_{UO_{2}^{2^{+}}} \gamma_{SO_{4}^{2^{-}}}}{\gamma_{UO_{2}(SO_{4})_{2}^{2^{-}}}} \begin{bmatrix} SO_{4}^{2^{-}} \end{bmatrix}^{2} + \beta_{UO_{2}(SO_{4})_{3}^{4^{-}}} \frac{\gamma_{UO_{2}^{2^{+}}} \gamma_{SO_{4}^{2^{-}}}}{\gamma_{UO_{2}(SO_{4})_{3}^{4^{-}}}} \begin{bmatrix} SO_{4}^{2^{-}} \end{bmatrix}^{2} \\ (II.79) \\ \\ \begin{bmatrix} SO_{4}^{2^{-}} \end{bmatrix}_{tot} = \begin{bmatrix} SO_{4}^{2^{-}} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} 1 + \frac{10^{-pH} \gamma_{SO_{4}}}{K_{A2} \gamma_{HSO_{4}}} + \beta_{UO_{2}SO_{4}} \gamma_{UO_{2}^{2^{+}}} \gamma_{SO_{4}^{2^{-}}} \begin{bmatrix} UO_{2}^{2^{+}} \end{bmatrix}_{eq} \end{pmatrix} + \beta_{UO_{2}(SO_{4})_{2}^{2^{-}}} \frac{\gamma_{UO_{2}^{2^{+}}} \gamma_{SO_{4}^{2^{-}}}}{\gamma_{UO_{2}(SO_{4})_{2}^{2^{-}}}} \begin{bmatrix} UO_{2}^{2^{+}} \end{bmatrix}_{eq} \begin{bmatrix} SO_{4}^{2^{-}} \end{bmatrix}^{2} \\ + \beta_{UO_{2}(SO_{4})_{4}^{2^{-}}} \begin{bmatrix} UO_{2}^{2^{+}} \end{bmatrix}_{eq} \begin{bmatrix} SO_{4}^{2^{-}} \end{bmatrix}^{2} \\ + \beta_{UO_{2}(SO_{4})_{2}^{2^{-}}} \begin{bmatrix} UO_{2}^{2^{+}} \end{bmatrix}_{eq} \begin{bmatrix} SO_{4}^{2^{-}} \end{bmatrix}^{2} \\ + \beta_{UO_{2}(SO_{4})_{2}^{2^{-}}} \begin{bmatrix} UO_{2}^{2^{+}} \end{bmatrix}_{eq} \begin{bmatrix} SO_{4}^{2^{-}} \end{bmatrix}^{2} \\ + \beta_{UO_{2}(SO_{4})_{2}^{2^{-}}} \begin{bmatrix} UO_{2}^{2^{+}} \end{bmatrix}_{eq} \begin{bmatrix} SO_{4}^{2^{-}} \end{bmatrix}^{2} \\ + \beta_{UO_{2}(SO_{4})_{2}^{2^{-}}} \begin{bmatrix} UO_{2}^{2^{+}} \end{bmatrix}_{eq} \begin{bmatrix} SO_{4}^{2^{-}} \end{bmatrix}^{2} \\ + \beta_{UO_{2}(SO_{4})_{2}^{2^{-}}} \begin{bmatrix} UO_{2}^{2^{+}} \end{bmatrix}_{eq} \begin{bmatrix} SO_{4}^{2^{-}} \end{bmatrix}^{2} \\ + \beta_{UO_{2}(SO_{4})_{2}^{2^{-}}} \begin{bmatrix} UO_{2}^{2^{+}} \end{bmatrix}_{eq} \begin{bmatrix} SO_{4}^{2^{-}} \end{bmatrix}^{2} \\ + \beta_{UO_{2}(SO_{4})_{2}^{2^{-}}} \begin{bmatrix} UO_{2}^{2^{+}} \end{bmatrix}_{eq} \begin{bmatrix} SO_{4}^{2^{-}} \end{bmatrix}^{2} \\ + \beta_{UO_{2}(SO_{4})_{2}^{2^{-}}} \begin{bmatrix} UO_{2}^{2^{+}} \end{bmatrix}_{eq} \begin{bmatrix} SO_{4}^{2^{-}} \end{bmatrix}^{2} \\ + \beta_{UO_{2}(SO_{4})_{2}^{2^{-}}} \begin{bmatrix} UO_{2}^{2^{+}} \end{bmatrix}_{eq} \begin{bmatrix} UO_{2}^{2^{+}} \end{bmatrix}_{eq} \begin{bmatrix} UO_{2}^{2^{+}} \end{bmatrix}_{eq} \begin{bmatrix} UO_{2}^{2^{+}} \end{bmatrix}^{2} \\ + \beta_{UO_{2}(SO_{4})_{2}^{2^{-}}} \end{bmatrix}^{2} \\ + \beta_{UO_{2}(SO_{4})_{2}^{2^{-}}} \begin{bmatrix} UO_{2}^{2^{+}} \end{bmatrix}_{eq} \begin{bmatrix} UO_{2}^{2^{+}} \end{bmatrix}_{eq} \begin{bmatrix} UO_{2}^{2^{+}} \end{bmatrix}^{2} \\ + \beta_{UO_{2}(SO_{4})_{2}^{2^{-}}} \end{bmatrix}^{2} \\ + \beta_{UO_{2}(SO_{4})_{2}^{2^{-}}} \begin{bmatrix} UO_{2}^{2^{+}} \end{bmatrix}^{2} \\ + \beta_{UO_{2}(SO_{4})_{2}^{2^{-}}} \end{bmatrix}^{2} \\ + \beta_{UO_{2}(SO_{4})_{2}^{2^{-}}} \end{bmatrix}^{2} \\ + \beta_{UO_{2}(SO_{4})_{2}^{2^{-}}} \begin{bmatrix} UO_{2}^{2^{+}} \end{bmatrix}^{2} \\ + \beta_{UO_{2}(SO_{4})_{2}^{2^{-}}} \end{bmatrix}^{2} \\ + \beta_{UO_{2}(SO_$$

Tableau II.3 : Equilibres et constantes de complexation à dilution infinie des complexes de sulfat
d'uranyle [Thèse de S. Planteur 2013]

Complexe	Equilibre	$\log \beta_i$
$UO_2SO_{4(aq)}$	$UO_2^{2+} + SO_4^{2-} \leftrightarrow UO_2SO_{4(aq)}$	3,15 <sup>17</sup>
$UO_2(SO_4)_2^{2-}$	$UO_2^{2+} + 2SO_4^{2-} \leftrightarrow UO_2(SO_4)_2^{2-}$	4,14 17
$UO_2(SO_4)_3^{4-}$	$UO_2^{2^+} + 3SO_4^{2^-} \leftrightarrow UO_2(SO_4)_3^{4^-}$	3,02 18

➢ de la théorie SIT pour le calcul des coefficients d'activité

La valeur du produit de solubilité du peroxyde d'uranium n'étant pas répertorié dans la littérature et la deuxième constante d'équilibre du peroxyde d'hydrogène n'étant pas connue avec précision, le rapport  $K_s/(K_{A3} K_{A4})$  a été déterminé à partir de mesures expérimentales de solubilité dans des conditions variées. L'optimisation a porté sur le rapport des constantes, mais également sur les coefficients d'activité spécifique puisque, comme nous l'avons vu précédemment, tous ne sont pas répertoriés dans la littérature. Seuls les plus influant, préalablement identifiés par une étude de sensibilité, ont été ajustés en conservant les intervalles de précision de la littérature (cf. tableau II.2).

La valeur optimisée du rapport est :

$$\frac{K_S}{K_{A3}K_{A4}} = 6,07\ 10^{-4} \tag{II.81}$$

Le Tableau II.4 donne les valeurs finales des coefficients d'interaction spécifiques. Les valeurs optimisées sont indiquées en gras, les autres valeurs sont celles proposées par la littérature. Toutes les valeurs ajustées restent dans le domaine d'intervalle proposé dans la littérature.

Tableau II.4 : Valeurs des coefficients d'activité spécifiques ajustées [12. S. Planteur *et al.* CrystEngComm 2013]

	ε (kg.mol <sup>-1</sup> )		
	$UO_2^{2+}$	$Na^+$	$\mathrm{H}^{+}$
$SO_4^{2-}$	0.12	-0.18	0.046
HSO <sub>4</sub> -	0.46	-0.03	-0.01
$UO_2(SO_4)_2^{2-}$	0.12	-0.18	-0.12
$UO_2(SO_4)_3^{4-}$	0.24	-0.06	-0.24

La Figure II.10 compare les solubilités expérimentales aux solubilités calculées par le modèle précédent à l'aide des paramètres optimisés, pour des concentration de sulfate comprises entre 5  $10^{-4}$  et 1 mol.L<sup>-1</sup>, un pH compris entre 2,5 et 3,5 et des concentrations de peroxyde d'hydrogène allant jusqu'à 0,4 mol.L<sup>-1</sup>.



Figure II.10 : Comparaison des solubilités calculés et expérimentales du peroxyde d'uranium [12. S. Planteur *et al.* CrystEngComm 2013]

Le modèle présente un bon accord avec les expérimentations. Les écarts les plus importants sont obtenus aux faibles concentrations de sulfate, conditions qui correspondent à des solubilités très faibles pour lesquelles les incertitudes expérimentales sont élevées. L'incertitude calculée sur les mesures expérimentales varie de 5 à 27% selon la teneur en sulfate.

Le modèle développé permet ainsi de calculer la sursaturation au cours de la précipitation du peroxyde d'uranium en tenant compte des effets de milieu [9. S. Planteur *et al.* Procedia Chem., 2012 - 12. S. Planteur *et al.* CrystEngComm 2013 - 42. S. Planteur *et al.* Cristal 7 2013].

### **III** Conclusions - Perspectives

L'analyse de la littérature a mis en avant la nécessité d'un nouveau formalisme pour décrire la sursaturation dans le cas des coprécipitations. Nous verrons dans le chapitre suivant que l'application du nouveau formalisme que nous avons proposé au cas des oxalates mixtes conduit à des résultats tout à fait satisfaisants dans la mesure où ils sont cohérents avec la théorie phénoménologique de la précipitation : les lois cinétiques de nucléation obéissent à une loi de type Volmer et Weber et la cinétique de croissance suit la loi de Burton, Cabrera et Franck (théorie BCF). Il est indispensable de poursuivre les applications de cette approche afin de la valider pleinement sur différents types de composés mixtes.

Pour tenir compte des effets de milieu, les approches empiriques telles que la méthode de Bromley ou la théorie SIT sont de bons compromis, adaptés à nos études. Nous avons commencé à compléter, par des acquisitions expérimentales, les jeux de données qui entrent dans ces modèles (contributions individuelles dans le premier cas ou coefficients d'activité spécifiques pour le second). Ces déterminations expérimentales sont à poursuivre notamment sur les ions oxalate et peroxo ainsi que sur les actinides (Pu, Am, Cm...) qui ne sont pas répertoriés dans la littérature. En effet, la méthode que nous avons décrite sur le néodyme est applicable aux autres ions à condition de disposer de données binaires de deux sels. Des données binaires sont disponibles dans la littérature pour l'ion oxalate ; cependant étant donné la faible solubilité des composés d'oxalates, elles ne sont répertoriées que pour de fortes valeurs d'activité d'eau.

D'autre part, en fonction des conditions rencontrées, il faudra envisager d'étendre le modèle de Bromley aux forces ioniques plus élevées, en suivant les recommandations de l'auteur, puisque nous avons vu qu'au-delà de 6 mol.kg<sup>-1</sup> le modèle n'est plus valable.

Se pose également la question de la prise en compte de la température dans le calcul des coefficients d'activité, que ne permet ni la méthode de Bromley, ni la théorie SIT. Nous suggérons d'appliquer le modèle de Jones, qui propose une corrélation en fonction de la température, en considérant que le rapport des coefficients d'activité à deux températures est conservé :

$$\frac{\gamma_{Bromley \ ou \ SIT}(T)}{\gamma_{Bromley \ ou \ SIT}(25^{\circ}C)} = \frac{\gamma_{Jones}(T)}{\gamma_{Jones}(25^{\circ}C)}$$
(II.82)

Les deux articles présentés ci-après développent respectivement la démonstration du nouveau formalisme de calcul de la sursaturation pour les solutions solides et le modèle thermodynamique associé au peroxyde d'uranium IV :

**13.** D. Parmentier, M. Bertrand, E. Plasari and P. Baron Method to study the primary nucleation for solid solution: Application to uranium – neodymium oxalate coprecipitation

Crystal Structure Theory and Applications, vol 2, pp 75-87, 2013

**12.** S. Planteur, M. Bertrand, E. Plasari, B. Courtaud, JP. Gaillard Thermodynamic and crystal growth kinetic study of the uranium peroxide CrystEngComm The Royal Society of Chemistry, vol 15 (12), pp 2305-2313, 2013



### Method to Study the Primary Nucleation for Solid Solution: Application to Uranium-Neodymium Oxalate Coprecipitation

Delphine Parmentier<sup>1</sup>, Murielle Bertrand<sup>1</sup>, Edouard Plasari<sup>2</sup>, Pascal Baron<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives, Radiochemistry and Process Department, Bagnols-sur-Cèze, France <sup>2</sup>Reactions and Chemical Engineering Laboratory-CNRS, Nancy, France Email: murielle.bertrand@cea.fr

Received November 7, 2012; revised January 2, 2013; accepted January 10, 2013

Copyright © 2013 Delphine Parmentier *et al.* This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

### ABSTRACT

Actinides co-precipitation is currently investigated in order to synthesize solid solutions of actinides mixed oxalates. This paper deals with the thermodynamic and kinetic study of the precipitation of uranium-neodymium oxalate system. Based on an analysis of the theories developed in the literature, a new expression for the determination of the super-saturation ratio for the solid solutions is presented. An experimental study of the nucleation kinetics was performed on the mixed uranium-neodymium oxalates. Homogeneous and heterogeneous primary nucleation laws are obtained using a specific stopped flow apparatus. The experimental results are consistent with the classical behaviour of nucleation phenomena. The values of the kinetic parameters for the solid solution point out that the formation of the uranium-neodymium oxalates is kinetically favoured compared with the simple uranium and neodymium oxalates.

Keywords: Coprecipitation; Solid Solution; Thermodynamics; Kinetics; Supersaturation; Nucleation; Uranium

### **1. Introduction**

Current concepts for future nuclear systems aim at improving the fuel cycle with the co-management of actinides in order to enhance the fuel performance and to reduce the proliferation risk. The actinide co-conversion processes, such as COEX<sup>TM</sup> process [1], play an important role by producing mixed actinide compounds used as starting materials for fuel re-fabrication. The co-conversion of actinides into oxide can be achieved by different processes such as oxalic co-precipitation, thermal co-denitration or co-gelation. The Oxalic co-precipitation is one investigated way to synthesize solid solutions of actinide mixed oxalates which have to meet strict requirements [2]. Thus to support the process development, the determination of mechanisms and kinetic laws associated with the co-precipitation appears to be a key issue. This article focuses on the kinetic study in order to determine the primary nucleation rate for the uranium-neodymium oxalate system, which simulates the uranium-actinide system behaviour.

Compared with simple salts, mechanisms involved in the formation of mixed crystals are much more complex

and remain poorly understood. The phenomenological theories are not still clarified in the literature. Equilibrium conditions for a solid solution-aqueous solution (SS-AS) system can be described using the approach developed by Lippmann who proposes an extension of the solubility product concept [3]. Several both experimental and theoretical studies have recently focused on the thermodynamics of mixed crystals [4-13] contrary to the kinetic studies which are reported in very few papers only [14,15]. The key point in the precipitation of solid solutions is the definition of the driving force. All authors agree to describe the difficulty in determining a rigorous expression of the supersaturation which is a fundamental crystallization parameter. The difficulty arises from the need to express supersaturation using the chemical potentials of components in both solid and aqueous solutions which are mutually independent. The way that the driving force should be defined is still controversial [16,17]. Shtukenberg et al. [11] propose to evaluate the supersaturation using Lippmann's approach, whereas Astilleros et al. [8] developed two formulations, the first one based on the stoichiometric saturation concept [18] and the second one based on the actual activity concept
[8].

This study focuses on the uranium(IV)-neodymium(III) oxalate solid solutions described by the following precipitation reaction, where can vary from 0 to 0.5 [2]:  $0.6N_2H_2^+ + (0.4 + \alpha)H_2O^+$ 

$$+ (1 - \alpha) U^{4+} + \alpha N d^{3+} + 2.5 C_2 O_4^{2-}$$

$$+ (N_2 H_5^+)_{0.6} (H_3 O^+)_{0.4+\alpha} U_{1-\alpha} N d_\alpha (C_2 O_4^{2-})_{2.5} \cdot 7 H_2 O$$
(1)

The solid solutions composed of U(IV)-Nd(III) oxalates are complex as the stoichiometric coefficients are different for each component. Solid solutions usually described in the literature have simple formula such as (Ba, Sr)SO<sub>4</sub> or (Ba, Sr)CO<sub>3</sub> [19-21] where cations and anions have the same charge, while in our case (see Equation (1)) the formation of the solid solution is much more complex and needs a more profound investigation not previously encountered in the literature. Thus, the aim of this work is to study experimentally the formation of this kind of complex solid solutions and to find adequate nucleation rate expressions in order to use them in modelling of precipitation processes in nuclear industry. The first part of this paper is concerned with the discussion of the Lippmann model in the case of complex solid solutions. A new suitable expression for the relative supersaturation ratio is then presented. Section 3 describes the experimental study of the nucleation kinetics performed on the mixed uranium-neodymium oxalate. The experimental results obtained are presented in section 4 and are confronted with the new model of the supersaturation

### 2. Supersaturation Concept in SS-AS Systems

In precipitation, the supersaturation concept describes in a quantitative way the deviation of a given aqueous solution from the equilibrium state. For a pure solid of the form BA, the solubility product is defined as the product of activities of species in solution at equilibrium conditions:

$$B^{z+} + A^{z-} \leftrightarrow BA$$

$$K_s = \frac{a_{B,eq} \cdot a_{A,eq}}{a_{BA,eq}}$$
(2)

where  $K_s$  is the solubility product of BA,  $a_A$  and  $a_B$  the activity of the ions  $A^{z^-}$  and  $B^{z^+}$  in the liquid phase,  $a_{AB}$  the activity of BA in the solid phase and z the positive and negative charge of ions, eq means at equilibrium state.

The driving force of the nucleation process, the relative supersaturation ratio, can be calculated by the wellknown general expression:

$$S = \left(\frac{\prod a_i^{\nu_i}}{K_s}\right)^{\frac{1}{\sum \nu_i}} [19]$$
(3)

where *S* is the supersaturation ratio,  $\prod a_i^{v_i}$  the product of the ionic activities and  $v_i$  the stoichiometric number of ion *i*.

Regarding the solid solutions, the application of the supersaturation concept (for example in the case of the coprecipitation of BA and CA compounds, see Equations (4) and (5)) requires first to define the equilibrium conditions.

#### 2.1. Lippmann's Approach

 $C^{z+}$  -

Lippmann [3] proposed to extent the solubility product concept to the solid solution based on an analogy to liquid-vapour systems. We consider a solid solution-aqueous solution system where the cations  $B^{z+}$  and  $C^{z+}$  and the anions  $A^{z-}$  are presented in the aqueous phase and react to lead to the solid solutions  $(BA)_{X_1}(CA)_{X_2} = B_{X_1}C_{X_2}A$ formed by the pure end-members BA and CA. The equilibrium conditions between the solid solution and the aqueous solution are given by two expressions provided by the following reaction schemes:

$$B^{z+} + A^{z-} \leftrightarrow BA, K_1 = \frac{a_{B,eq} \cdot a_{A,eq}}{a_{BA,eq}} = \frac{\gamma_{\pm,1}^2 \cdot C_{B,eq} \cdot C_{A,eq}}{\gamma_1 X_1} \quad [3]$$

$$(4)$$

$$+A^{z-} \leftrightarrow CA, K_2 = \frac{a_{C,eq} \cdot a_{A,eq}}{a_{CA,eq}} = \frac{\gamma_{\pm,2}^2 \cdot C_{C,eq} \cdot C_{A,eq}}{\gamma_2 X_2}$$
[3]

where  $K_1$  and  $K_2$  are the solubility product of the endmembers,  $X_1$  and  $X_2$  the molar fractions of endmembers in the solid solution,  $a_A$ ,  $a_B$  and  $a_C$  the activities of the ions  $A^{z^-}$ ,  $B^{z^+}$  and  $C^{z^+}$  in the aqueous solution,  $a_{BA}$  and  $a_{CA}$ the activities of BA and CA in the solid solution,  $C_A$ ,  $C_B$ and  $C_C$  the concentrations of the ions  $A^{z^-}$ ,  $B^{z^+}$  and  $C^{z^+}$ ,  $\gamma_1$ and  $\gamma_2$  the activity coefficients in the solid phase and  $\gamma_{\pm 1}$ and  $\gamma_{\pm 2}$  the mean activity coefficients in the liquid phase.

These reactions are coupled only through the mass balance that implies:

$$X_1 + X_2 = 1 \quad [3] \tag{6}$$

We note *BA* the endmember 1 and *CA* the endmember 2 with conventionally  $K_1 < K_2$  [3].

According to Lippmann, in the same way as the total vapour pressure of a liquid mixture is the sum of the partial vapour pressure of each component, the total solubility product can be defined as the sum of the partial solubility products of each endmember of the solid solution:

$$\sum \Pi_{eq}$$

$$= a_{B,eq} \cdot a_{A,eq} + a_{C,eq} \cdot a_{A,eq} \qquad [3] (7)$$

$$= K_1 \gamma_1 X_1 + K_2 \gamma_2 X_2 = K_1 \gamma_1 X_1 + K_2 \gamma_2 (1 - X_1)$$

Copyright © 2013 SciRes.

where  $\sum \prod_{eq}$  is the total solubility product.

The products  $a_{B,eq} \cdot a_{A,eq}$  and  $a_{C,eq} \cdot a_{A,eq}$  are analogous to partial pressures of a vapour pressure diagram of a binary system and can be assimilated to partial solubility products.

The total solubility product as a function of the solid solution composition  $X(X = X_1)$  leads to the Lippmann solidus equation. Similarly, the total solubility product as a function of the aqueous solution composition  $x(x = x_1)$  leads to the Lippmann solutus equation. Therefore a phase diagram is obtained by analogy to the vapour pressure diagram.

Using the Lippmann approach, the driving force can be expressed as follows [11]:

$$S(X) = \frac{\sum \prod_{eq}}{\sum \prod_{eq}}$$

$$= \frac{a_B \cdot a_A + a_C \cdot a_A}{a_{B,eq} \cdot a_{A,eq} + a_{C,eq} \cdot a_{A,eq}}$$

$$= \frac{a_B \cdot a_A + a_C \cdot a_A}{K_1 \cdot a_{B,A,eq} + K_2 \cdot a_{CA,eq}}$$

$$= \frac{a_B \cdot a_A + a_C \cdot a_A}{K_1 \cdot \gamma_1 X + K_2 \cdot \gamma_2 (1 - X)}$$
(8)

where S is the supersaturation ratio depending on X.

In the literature, this approach described by Lippmann was applied by several authors for bivalent cations and anions and the considered systems can thus be described by Equations (4) and (5) where  $|z^+| = |z^-| = 2$ . The classical systems studied were (Ba, Sr)SO<sub>4</sub>, (Ba, Sr)CO<sub>3</sub>, (Ca, Mg)CO<sub>3</sub>, etc. There are however more complex solid solutions in which the endmembers present different stoichiometric coefficients: this specially applies to the nuclear industry where different actinide solid solutions are formed by coprecipitation [22-24].

For solid systems with endmembers of different stoichiometry, the Lippmann formalism needs to be adjusted. To illustrate these cases, we consider now a simple SS-AS system where the cations  $B^+$  and  $C^{2+}$  and the anion  $A^{2-}$  are presented in the aqueous phase and react to lead to solid solutions  $B_{X_1}C_{X_2}A$  formed by the pure endmembers  $B_2A$  and CA. The equilibrium conditions of this binary system are as follows:

$$2B^{+} + A^{2-} \leftrightarrow B_{2}A$$

$$K_{1} = \frac{a_{B,eq}^{2} \cdot a_{A,eq}}{a_{BA,eq}} = \frac{\gamma_{\pm,1}^{3} \cdot C_{B,eq}^{2} \cdot C_{A,eq}}{\gamma_{1}X_{1}}$$

$$C^{2+} + A^{2-} \leftrightarrow CA$$

$$K_{L} = \frac{a_{C,eq}^{2} \cdot a_{A,eq}}{\gamma_{\pm,2}^{2} \cdot C_{C,eq} \cdot C_{A,eq}}$$
(10)

 $\gamma_2 X_2$ 

$$\sum \prod_{eq} = a_{B,eq}^2 \cdot a_{A,eq} + a_{C,eq} \cdot a_{A,eq} = K_1 \gamma_1 X_1 + K_2 \gamma_2 X_2 \quad (11)$$

This equation is not adequate as it is composed of terms with different dimensionalities: the first endmember solubility product  $K_1$  is expressed in  $(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})^3$ , whereas the second endmember solubility product  $K_2$  is in  $(mol \cdot m^{-3})^2$ . This example points out that the Lippmann model for a complex solid solution cannot be directly applicable since it fails to satisfy the fundamental dimensionality principle. To our opinion, the Lippmann theoretical approach is right, but his mathematical approach needs to be generalized. We accept the Lippmann similarity between liquid phase-vapour phase equilibrium and solid solution-aqueous solution equilibrium, but a new mathematical expression consistent with equilibrium relations can be proposed. For a liquid-vapour equilibrium, assuming a thermodynamically ideal liquid solution, the total vapour pressure is given as follows:

$$P_{eq} = P_{1,eq} \cdot X_1 + P_{2,eq} \cdot X_2$$
 (12)

while Equation (7) proposed by Lippmann is equivalent to the following expression:

$$P_{eq}^{2} = P_{1,eq}^{2} \cdot X_{1} + P_{2,eq}^{2} \cdot X_{2}$$
(13)

which is not a correct equation.

In these equations,  $P_{1,eq}$  and  $P_{2,eq}$  are the partial vapour pressure,  $X_1$  and  $X_2$  the molar fractions of the components and  $P_{eq}$  the total vapour pressure of the liquid mixture. Whatever the system considered, the terms added in Equation (12) have always the same dimensionality as a pressure. The concentration dimensionality is directly proportional to a pressure. Therefore, to be consistent with the vapour-liquid system, the total equilibrium term should have always the same dimensionality as a concentration and should be defined as the sum of terms with a concentration dimensionality (in thermodynamics, in the domain of multi-component phase equilibrium, only terms having pressure or concentration dimensionalities in power 1 can be additional terms).

In addition, if we consider the expression of the supersaturation ratio defined by Shtukenberg *et al.* [11] (see Equation (8)), we can notice that for the pure endmembers this expression doesn't converge to the general expression of the supersaturation ratio (see Equation (3)).

#### 2.2. New Expression

Based on these considerations, we propose a new expression to determine the total solubility term at equilibrium. For a system defined by Equations (4) and (5), the new formulation is:

 $a_{CA,eq}$ 

$$\sum \prod_{eq}^{1/2} = \sqrt{a_{B,eq} \cdot a_{A,eq}} + \sqrt{a_{C,eq} \cdot a_{A,eq}}$$
(14)

Based on equilibrium Equations (4) and (5), it follows:

$$\sum \Pi_{eq}^{1/2}$$

$$= \gamma_{\pm,1} \sqrt{C_{B,eq} \cdot C_{A,eq}} + \gamma_{\pm,2} \sqrt{C_{C,eq} \cdot C_{A,eq}}$$

$$= \sqrt{K_1 \gamma_1 X_1} + \sqrt{K_2 \gamma_2 X_2}$$
(15)

Therefore, the absolute supersaturation will be  $(X = X_1)$ :

$$s(X)$$

$$= \sum \Pi^{1/2} - \sum \Pi^{1/2}_{eq}$$

$$= \sqrt{a_B \cdot a_A} + \sqrt{a_C \cdot a_A} - \sum \Pi^{1/2}_{eq}$$

$$= \gamma_{\pm,1} \sqrt{C_B \cdot C_A} + \gamma_{\pm,2} \sqrt{C_C \cdot C_A} - \sqrt{K_1 \gamma_1 X} - \sqrt{K_2 \gamma_2 (1-X)}$$
(16)

and the supersaturation ratio:

$$S(X) = \frac{\sum \Pi^{1/2}}{\sum \Pi^{1/2}_{eq}} = \frac{\sqrt{a_B \cdot a_A} + \sqrt{a_C \cdot a_A}}{\sqrt{a_{B,eq} \cdot a_{A,eq}} + \sqrt{a_{C,eq} \cdot a_{A,eq}}}$$
(17)
$$= \frac{\gamma_{\pm,1} \sqrt{C_B \cdot C_A} + \gamma_{\pm,2} \sqrt{C_C \cdot C_A}}{\sqrt{K_1 \gamma_1 X} + \sqrt{K_2 \gamma_2 (1 - X)}}$$

We can also note that the Expressions (16) and (17) converge to the right expressions for the single component systems when  $X \rightarrow 1$  or  $X \rightarrow 0$ , contrary to Lippmann's approach (see Equation (3)).

More generally, for any kind of solid solution of the form  $B_{m_1 \cdot X_1} C_{m_2 \cdot X_2} A_{n_1+n_2}$  obtained from the endmembers  $B_{m_1} A_{n_1}$  and  $C_{m_2} A_{n_2}$ , equilibrium is defined by the following mass action equations:

$$m_{1}B^{n_{1}+} + n_{1}A^{m_{1}-} \Leftrightarrow B_{m_{1}}A_{n_{1}}$$

$$K_{1} = \frac{a_{B,eq}^{m_{1}} \cdot a_{A,eq}^{n_{1}}}{a_{B_{m_{1}}A_{m_{1}}eq}} = \frac{\gamma_{\pm,1}^{m_{1}+n_{1}} \cdot C_{B,eq}^{m_{1}} \cdot C_{A,eq}^{n_{1}}}{\gamma_{1}X_{1}}$$
(18)

$$m_{2}C^{n_{2}+} + n_{2}A^{m_{2}-} \Leftrightarrow C_{m_{2}}A_{n_{2}}$$

$$K_{2} = \frac{a_{C,eq}^{m_{2}} \cdot a_{A,eq}^{n_{2}}}{a_{C_{m_{2}}A_{m_{2}},eq}} = \frac{\gamma_{\pm,2}^{m_{2}+n_{2}} \cdot C_{C,eq}^{m_{2}} \cdot C_{A,eq}^{n_{2}}}{\gamma_{2}X_{2}}$$
(19)

Using the new expression, the total solubility term and the supersaturation ratio are defined as follows:

$$\sum \Pi_{eq}^{1/\sum v_i} = \left(a_{B,eq}^{m_1} \cdot a_{A,eq}^{n_1}\right)^{1/(m_1+n_1)} + \left(a_{C,eq}^{m_2} \cdot a_{A,eq}^{n_2}\right)^{1/(m_2+n_2)}$$

$$= \left(K_1 \gamma_1 X_1\right)^{1/(m_1+n_1)} + \left(K_2 \gamma_2 X_2\right)^{1/(m_2+n_2)}$$
(20)

and

Copyright © 2013 SciRes.

$$S(X) = \frac{\sum \Pi^{1/\sum \nu_{i}}}{\sum \Pi^{1/\sum \nu_{i}}_{eq}} = \frac{\left(a_{B}^{m_{1}} \cdot a_{A}^{n_{1}}\right)^{1/(m_{1}+n_{1})} + \left(a_{C}^{m_{2}} \cdot a_{A}^{n_{2}}\right)^{1/(m_{2}+n_{2})}}{\left(a_{B,eq}^{m_{1}} \cdot a_{A,eq}^{n_{1}}\right)^{1/(m_{1}+n_{1})} + \left(a_{C,eq}^{m_{2}} \cdot a_{A,eq}^{n_{2}}\right)^{1/(m_{2}+n_{2})}}{\left(a_{B}^{m_{1}} \cdot a_{A}^{n_{1}}\right)^{1/(m_{1}+n_{1})} + \left(a_{C}^{m_{2}} \cdot a_{A}^{n_{2}}\right)^{1/(m_{2}+n_{2})}}}$$
(21)
$$= \frac{\left(a_{B}^{m_{1}} \cdot a_{A}^{n_{1}}\right)^{1/(m_{1}+n_{1})} + \left(a_{C}^{m_{2}} \cdot a_{A}^{n_{2}}\right)^{1/(m_{2}+n_{2})}}{\left(K_{1}\gamma_{1}X\right)^{1/(m_{1}+n_{1})} + \left[K_{2}\gamma_{2}\left(1-X\right)\right]^{1/(m_{2}+n_{2})}}$$

#### 2.3. Other Expression of the Supersaturation

Applying the concept of the stoichiometric saturation to a solid solution [18] and the Lippmann approach [3], Pina *et al.* [7,9,19] derived the supersaturation ratio expression based simultaneously on equilibrium relations of Reactions (3) and (4) and on the formation of the solid solution according to the single reaction:

$$X_1 B^{z+} + X_2 C^{z+} + A^{z-} \Leftrightarrow B_{X_1} C_{X_2} A$$
  
with  $K_s = a_{B,eq}^{X_1} \cdot a_{C,eq}^{X_2} \cdot a_{A,eq}$  (22)

Using equilibrium Equations (3), (4) and (22), they propose the following expression  $(X_1 = X)$ :

$$S(X) = \sqrt{\frac{a_{B}^{X} \cdot a_{C}^{1-X} \cdot a_{A}}{(K_{1} \cdot a_{BA})^{X} \cdot (K_{2} \cdot a_{CA})^{1-X}}}$$
[19] (23)  
$$= \sqrt{\frac{a_{B}^{X} \cdot a_{C}^{1-X} \cdot a_{A}}{(K_{1}\gamma_{1}X)^{X} \cdot [K_{2}\gamma_{2}(1-X)]^{1-X}}}$$

The weak point of the Putnis et al.'s formalism [20-25] is the dualism used to obtain the equilibrium expressions. Indeed the authors accept simultaneously the solid phase as composed of two endmembers BA and CA (Reactions (3) and (4)) and as composed of a single compound  $B_{X1}C_{X2}A$  (Reaction (22)). We have compared our formalism proposed in this study with the one proposed by Putnis et al. in the case of the coprecipitation of (Ba, Sr)SO<sub>4</sub> where  $K_{SrSO_4} = K_2$  is three orders of magnitude higher than  $K_{\text{BaSO}_4} = K_1$ . The calculations of the supersaturation ratio for  $X_1$  values ranging from 0 to 1 (not shown here) give a maximum difference of 2.4 times higher for our expression than for the Putnis et al. expression. This difference is very sensible to the ratio  $K_2/K_1$ . When  $K_1$ and  $K_2$  are of the same order of magnitude (which is the case in the nuclear industry), the values of supersaturation ratio obtained by the two approaches are almost the same [26]. Here, we can also note that the mathematical calculations based on the Putnis et al. formalism are much more complex than those corresponding to the formalism we propose. For all these reasons, in this article, only the new expression based on the analogy between liquid-vapour equilibrium and SS-AS equilibrium is used to calculate the supersaturation.

#### 2.4. Determination of the Supersaturation Ratio Based Only on Liquid Phase Composition

As shown in Equations (16) and (17), the supersaturation is calculated as a function of the composition of the solid phase X. All authors in their studies have used the molar composition X to express the supersaturation ratio. However, during the precipitation reaction, the variation of the liquid phase composition is easily measured or known, while the composition of the solid phase can be known only at the end of precipitation process. For this reason, it is interesting to express the supersaturation based only on the composition of the liquid phase. Let us illustrate it using first the simple case expressed by Equations (4) and (5) for which the supersaturation ratio is given by Equation (17).

Considering a solid solution defined by Equations (4) and (5), the mole fractions of endmembers BA and CA in the solid solution are given by:

$$X_1 = \frac{\gamma_{\pm,1}^2 \cdot C_{B,eq} \cdot C_{A,eq}}{\gamma_1 \cdot K_1}$$
(24)

$$X_2 = \frac{\gamma_{\pm,2}^2 \cdot C_{C,eq} \cdot C_{A,eq}}{\gamma_2 \cdot K_2}$$
(25)

Knowing that  $X_1 + X_2 = 1$ , the concentration of the reactant *A* can be deduced from Equations (24) and (25):

$$C_{A,eq} = \frac{1}{\frac{\gamma_{\pm 1}^{2} \cdot C_{B,eq}}{\gamma_{1} \cdot K_{1}} + \frac{\gamma_{\pm 2}^{2} \cdot C_{C,eq}}{\gamma_{2} \cdot K_{2}}}$$
(26)

The total solubility term expressed as a function of the liquid composition is given by Equation (15).

Substituting Equation (26) in Equation (15) and dividing the numerator and the denominator by  $(C_{B,eq} + C_{C,eq})^{1/2}$ lead to the relationship between the mole fraction of the solid phase  $X_1$  and the mole fraction in the liquid phase  $x_1$ :

$$\sqrt{K_{1}\gamma_{1}X_{1}} + \sqrt{K_{2}\gamma_{2}(1 - X_{1})} = \frac{\gamma_{\pm 1}\sqrt{x_{1}} + \gamma_{\pm 2}\sqrt{1 - x_{1}}}{\sqrt{\frac{\gamma_{\pm 1}^{2} \cdot x_{1}}{\gamma_{1} \cdot K_{1}} + \frac{\gamma_{\pm 2}^{2} \cdot (1 - x_{1})}{\gamma_{2} \cdot K_{2}}}}$$
(27)

where  $x_1$  and  $x_2$  are the mole fractions of the endmembers in the liquid phase at equilibrium.

According to the Lippmann phase diagram, the aqueous solution at equilibrium has the same aqueous activity fraction as the supersaturated solution [3,8,11]. Consequently,  $x_1$  and  $x_2$  are defined as:

$$x_1 = \frac{C_B}{C_B + C_C} = x \tag{28}$$

$$x_2 = \frac{C_C}{C_B + C_C} = 1 - x \tag{29}$$

Equation (27) is very important since it links the relation liquid and solid phase compositions at any time of precipitation reaction. Finally, from Equation (27), the analytical solution of the relative supersaturation is obtained as a function of the composition of the aqueous solution only:

$$S(x) = \frac{\sum \Pi^{1/2}}{\sum \Pi^{1/2}_{eq}} = \frac{\gamma_{\pm,1}\sqrt{C_B \cdot C_A} + \gamma_{\pm,2}\sqrt{C_C \cdot C_A}}{\frac{\gamma_{\pm,1}\sqrt{x} + \gamma_{\pm,2}\sqrt{1-x}}{\sqrt{\frac{\gamma_{\pm,1}^2 x}{K_1\gamma_1} + \frac{\gamma_{\pm,2}^2(1-x)}{K_2\gamma_2}}}$$
(30)

Let us use the same methodology to find the supersaturation ratio expression in our more complex case. A series of solid solutions can be synthesized by mixing an acid solution of uranium(IV) and neodymium(III) nitrate with an oxalic acid solution [22-27]. The solid solutions are formed by the following isostructural endmembers:

Endmember 1:

$$\left(N_{2}H_{5}^{+}\right)_{0.6}\left(H_{3}O^{+}\right)_{0.4}U\left(C_{2}O_{4}^{2-}\right)_{2.5}\cdot7H_{2}O$$
(31)

Endmember 2:

$$\left(N_{2}H_{5}^{+}\right)_{0.6}\left(H_{3}O^{+}\right)_{0.9}U_{0.5}Nd_{0.5}\left(C_{2}O_{4}^{2-}\right)_{2.5}\cdot7H_{2}O$$
(32)

The mixed oxalates can be obtained only under specific experimental conditions used in the nuclear industry [2,23]. Three series of mixed lanthanide(III) and actinide(IV) were studied by Chapelet-Arab *et al.*: the hexagonal, the triclinic and the quadratic series. The originality of these structures is the existence of a mixed crystallographic site for tetravalent actinide and for trivalent lanthanide or actinide. The charge balance depending on the Ln(III)/(Ln(III)+U(IV)) mole ratio is ensured by the adjustment of single charged ions within the structure  $(H_3O^+, N_2H_5^+)$ .

The solubility products of the endmembers 1 and 2 were experimentally determined by Costenoble under experimental conditions encountered in nuclear industry given in **Table 1** [23-28].

The precipitation reactions of the endmembers are:

 Table 1. Experimental conditions for obtaining the solid solutions of endmembers 1 and 2.

$HNO_3 (mol \cdot L^{-1})$	1
Hydrazine (mol $\cdot$ L <sup>-1</sup> )	0.10
Oxalic acid excess (mol $\cdot$ L <sup><math>-1</math></sup> )	0.15

Copyright © 2013 SciRes.

$$U^{4+} + 0.6N_2H_5^+ + 0.4H_3O^+ + 2.5C_2O_4^{2-}$$

$$\Leftrightarrow (N_2H_5)_{0,4} (H_3O)_{0,4} U(C_2O_4)_{2,5} \cdot 7H_2O$$
(33)

$$0.5U^{4+} + 0.5Nd^{3+} + 0.6N_{2}H_{5}^{+} + 0.9H_{3}O^{+} + 2.5C_{2}O_{4}^{2-}$$

$$\Leftrightarrow (N_{2}H_{5})_{0.6} (H_{3}O)_{0.9} U_{0.5}Nd_{0.5} (C_{2}O_{4})_{2.5} \cdot 7H_{2}O$$
(34)

and their solubility products can be expressed as follows:

$$K_{1} = a_{N_{2}H_{5}^{+},eq}^{0.6} \cdot a_{H_{3}O^{+},eq}^{0.4} \cdot a_{U^{4+},eq}^{2.5} \cdot a_{C_{2}O_{4}^{-},eq}^{2.5}$$
(35)

$$K_{2} = a_{N_{2}H_{5}^{+},eq}^{0.6} \cdot a_{H_{3}O^{+},eq}^{0.9} \cdot a_{U^{4+},eq}^{0.5} \cdot a_{Nd^{3+},eq}^{0.5} \cdot a_{C_{2}O_{4}^{-},eq}^{2.5}$$
(36)

In the case of a solid solution formed by the copre cipitation of the above endmembers, the equilibrium relations are:

$$K_{1} = \frac{a_{N_{2}H_{5}^{+},eq}^{0.6} \cdot a_{H_{3}O^{+},eq}^{0.4} \cdot a_{U^{4+},eq}^{-2.5} \cdot a_{C_{2}O_{4}^{2-},eq}^{2.5}}{\gamma_{1}X_{1}}$$
(37)

$$K_{2} = \frac{a_{N_{2}H_{5}^{+},eq}^{0.6} \cdot a_{H_{3}O^{+},eq}^{0.9} \cdot a_{U^{4+},eq}^{0.5} \cdot a_{Nd^{3+},eq}^{0.5} \cdot a_{C_{2}O_{4}^{-},eq}^{2.5}}{\gamma_{2}X_{2}}$$
(38)

As discussed before (Equation (20)), the total solubility term can be written as:

$$\sum \Pi_{eq}^{1/\sum v_{i}} = \left(a_{N_{2}H_{5}^{+},eq}^{0.6} \cdot a_{H_{3}O^{+},eq}^{0.4} \cdot a_{U^{4+},eq}^{2.5} \cdot a_{C_{2}O_{4}^{2-},eq}^{2.5}\right)^{1/4.5} + \left(a_{N_{2}H_{5}^{+},eq}^{0.6} \cdot a_{H_{3}O^{+},eq}^{0.9} \cdot a_{U^{4+},eq}^{0.5} \cdot a_{C_{2}O_{4}^{2-},eq}^{2.5}\right)^{1/5} = \left(K_{1}\gamma_{1}X_{1}\right)^{1/4.5} + \left(K_{2}\gamma_{2}X_{2}\right)^{1/5}$$

$$(39)$$

or:

$$\sum \Pi_{eq}^{1/\sum v_{i}} = \gamma_{\pm,1} \left( \left[ N_{2} H_{5}^{+} \right]_{eq}^{0.6} \cdot \left[ H_{3} O^{+} \right]_{eq}^{0.4} \cdot \left[ U^{4+} \right]_{eq} \cdot \left[ C_{2} O_{4}^{2-} \right]_{eq}^{2.5} \right)^{1/4.5} + \gamma_{\pm,2} \left( \left[ N_{2} H_{5}^{+} \right]_{eq}^{0.6} \cdot \left[ H_{3} O^{+} \right]_{eq}^{0.9} \cdot \left[ U^{4+} \right]_{eq}^{0.5} \cdot \left[ N d^{3+} \right]_{eq}^{0.5} \cdot \left[ C_{2} O_{4}^{2-} \right]_{eq}^{2.5} \right)^{1/5}$$

$$= \left( K_{1} \gamma_{1} X_{1} \right)^{1/4.5} + \left( K_{2} \gamma_{2} X_{2} \right)^{1/5}$$
(40)

Based on these Equation (41), the supersaturation ratio during the coprecipitation is:

$$S(X) = \frac{\sum \Pi^{l/\Sigma \nu_{l}}}{\sum \Pi^{l/\Sigma \nu_{l}}_{eq}}$$

$$= \frac{\gamma_{\pm,1} \left( \left[ N_{2}H_{5}^{+} \right]^{0.6} \cdot \left[ H_{3}O^{+} \right]^{0.4} \cdot \left[ U^{4+} \right] \cdot \left[ C_{2}O_{4}^{2-} \right]^{2.5} \right)^{l/4.5}}{\gamma_{\pm,1} \left( \left[ N_{2}H_{5}^{+} \right]^{0.6} \cdot \left[ H_{3}O^{+} \right]^{0.9} \cdot \left[ U^{4+} \right]_{eq} \cdot \left[ C_{2}O_{4}^{2-} \right]^{2.5} \right)^{l/4.5}} \right.$$

$$+ \frac{\gamma_{\pm,2} \left( \left[ N_{2}H_{5}^{+} \right]^{0.6} \cdot \left[ H_{3}O^{+} \right]^{0.9} \cdot \left[ U^{4+} \right]^{0.5} \cdot \left[ Nd^{3+} \right]^{0.5} \cdot \left[ C_{2}O_{4}^{2-} \right]^{2.5} \right)^{l/5}}{\gamma_{\pm,2} \left( \left[ N_{2}H_{5}^{+} \right]^{0.6} \cdot \left[ H_{3}O^{+} \right]^{0.9} \cdot \left[ U^{4+} \right]^{0.5} \cdot \left[ Nd^{3+} \right]^{0.5} \cdot \left[ C_{2}O_{4}^{2-} \right]^{2.5} \right)^{l/5}} \right.$$

$$= \frac{\gamma_{\pm,1} \left( \left[ N_{2}H_{5}^{+} \right]^{0.6} \cdot \left[ H_{3}O^{+} \right]^{0.4} \cdot \left[ U^{4+} \right] \cdot \left[ C_{2}O_{4}^{2-} \right]^{2.5} \right)^{l/4.5}}{\left( K_{1}\gamma_{1}X \right)^{l/4.5} + \left[ K_{2}\gamma_{2} \left( 1 - X \right) \right]^{l/5}} \right.$$

$$\left. + \frac{\gamma_{\pm,2} \left( \left[ N_{2}H_{5}^{+} \right]^{0.6} \cdot \left[ H_{3}O^{+} \right]^{0.9} \cdot \left[ U^{4+} \right]^{0.5} \cdot \left[ Nd^{3+} \right]^{0.5} \cdot \left[ C_{2}O_{4}^{2-} \right]^{2.5} \right)^{l/5}}{\left( K_{1}\gamma_{1}X \right)^{l/4.5} + \left[ K_{2}\gamma_{2} \left( 1 - X \right) \right]^{l/5}} \right.$$

$$\left. + \frac{\gamma_{\pm,2} \left( \left[ N_{2}H_{5}^{+} \right]^{0.6} \cdot \left[ H_{3}O^{+} \right]^{0.9} \cdot \left[ U^{4+} \right]^{0.5} \cdot \left[ Nd^{3+} \right]^{0.5} \cdot \left[ C_{2}O_{4}^{2-} \right]^{2.5} \right)^{l/5}}{\left( K_{1}\gamma_{1}X \right)^{l/4.5} + \left[ K_{2}\gamma_{2} \left( 1 - X \right) \right]^{l/5}} \right.$$

In Equation (41), the concentrations of all compounds in the liquid phase are known, while the solid phase composition X is not directly known, but must be determined by indirect complex calculations. As noted before, the supersaturation must be expressed only as a function of the liquid phase composition, since only this one isknown at any time of coprecipitation process. The compositions (molar fractions of endmembers) of the liquid and solid phases are defined as follows:

$$x_{1} = x = \frac{C_{\text{endmember 1,solution}}}{C_{\text{endmember 1,solution}} + C_{\text{endmember 2,solution}}} = \frac{\left[ U^{4+} \right] - \left[ Nd^{3+} \right]}{\left( \left[ U^{4+} \right] - \left[ Nd^{3+} \right] \right) + 2 \cdot \left[ Nd^{3+} \right]} = \frac{\left[ U^{4+} \right] - \left[ Nd^{3+} \right]}{\left[ U^{4+} \right] + \left[ Nd^{3+} \right]}$$
(42)

Copyright © 2013 SciRes.

$$x_{2} = 1 - x = \frac{C_{\text{endmember 2,solution}}}{C_{\text{endmember 1,solution}} + C_{\text{endmember 2,solution}}} = \frac{2 \cdot \left[ \text{Nd}^{3+} \right]}{\left( \left[ U^{4+} \right] - \left[ \text{Nd}^{3+} \right] \right) + 2 \cdot \left[ \text{Nd}^{3+} \right]} = \frac{2 \cdot \left[ \text{Nd}^{3+} \right]}{\left[ U^{4+} \right] + \left[ \text{Nd}^{3+} \right]}$$
(43)

$$X_1 = X = \frac{\text{Number of moles of endmember 1 in the solid phase}}{\text{total number of moles of endmembers 1 and 2 in the solid phase}}$$
(44)

$$X_2 = 1 - X = \frac{\text{Number of moles of endmember 2 in the solid phase}}{\text{total number of moles of endmembers 1 and 2 in the solid phase}}$$
(45)

From Equations (6), (37) and (38) we can obtain:

$$\left[C_{2}O_{4}^{2-}\right]_{eq}^{2.5} = \frac{1}{\frac{\gamma_{\pm,1}^{4.5} \cdot \left[N_{2}H_{5}^{+}\right]_{eq}^{0.6} \cdot \left[H_{3}O^{+}\right]_{eq}^{0.4} \cdot \left[U^{4+}\right]_{eq}}{\gamma_{1}K_{1}} + \frac{\gamma_{\pm,2}^{5} \cdot \left[N_{2}H_{5}^{+}\right]_{eq}^{0.6} \cdot \left[H_{3}O^{+}\right]_{eq}^{0.9} \cdot \left[U^{4+}\right]_{eq}^{0.5} \cdot \left[Nd^{3+}\right]_{eq}^{0.5}}{\gamma_{2}K_{2}}}$$
(46)

Substituting Equation (46) in Equation (40) yields:

$$\begin{split} \sum \Pi_{eq}^{\eta \sum v_{i}} &= \gamma_{\pm,1} \left[ \frac{\left[ N_{2}H_{5}^{*} \right]_{eq}^{0.6} \cdot \left[ H_{3}O^{*} \right]_{eq}^{0.4} \cdot \left[ U^{4+} \right]_{eq}}{\gamma_{1}K_{1}} + \frac{\gamma_{\pm,2}^{*} \cdot \left[ N_{2}H_{5}^{*} \right]_{eq}^{0.6} \cdot \left[ H_{3}O^{*} \right]_{eq}^{0.4} \cdot \left[ U^{4+} \right]_{eq}}{\gamma_{2}K_{2}} + \frac{\gamma_{\pm,2}^{*} \cdot \left[ N_{2}H_{5}^{*} \right]_{eq}^{0.6} \cdot \left[ H_{3}O^{*} \right]_{eq}^{0.5} + \left[ N_{2}H_{5}^{*} \right]_{eq}^{0.6} \cdot \left[ N_{2}H_{5}^{*} \right]_{eq}^{0.6} \cdot \left[ H_{3}O^{*} \right]_{eq}^{0.6} \cdot \left[ H_{3}O^{*} \right]_{eq}^{0.6} \cdot \left[ H_{3}O^{*} \right]_{eq}^{0.6} \cdot \left[ H_{3}O^{*} \right]_{eq}^{0.5} + \left[ N_{2}H_{5}^{*} \right]_{eq}^{0.6} \cdot \left[ N_{2}H_{5}^{*} \right]_{eq}^{0.6} \cdot \left[ H_{3}O^{*} \right]_{eq}^{0.5} \cdot \left[ N_{2}H_{5}^{*} \right]_{eq}^{0.6} \cdot \left[ H_{3}O^{*} \right$$

From the definition (42):

$$\frac{\left[\operatorname{Nd}^{3+}\right]}{\left[\operatorname{U}^{4+}\right]} = \frac{1-x}{1+x}$$
(48)

We can obtain:

Copyright © 2013 SciRes.

81

$$\begin{split} \sum \Pi_{eq}^{1/\sum v_{i}} &= \gamma_{\pm,1} \left( \frac{\left[ N_{2}H_{5}^{+} \right]_{eq}^{0.6} \cdot \left[ H_{3}O^{+} \right]_{eq}^{0.4}}{\frac{\gamma_{\pm,1}^{4.5} \cdot \left[ N_{2}H_{5}^{+} \right]_{eq}^{0.6} \cdot \left[ H_{3}O^{+} \right]_{eq}^{0.4}}{\gamma_{1}K_{1}} + \frac{\gamma_{\pm,2}^{5} \cdot \left[ N_{2}H_{5}^{+} \right]_{eq}^{0.6} \cdot \left[ H_{3}O^{+} \right]_{eq}^{0.9}}{\gamma_{2}K_{2}} \sqrt{\frac{1-x}{1+x}}} \right)^{1/4.5} \\ &+ \gamma_{\pm,2} \left( \frac{\left[ N_{2}H_{5}^{+} \right]_{eq}^{0.6} \cdot \left[ H_{3}O^{+} \right]_{eq}^{0.9} \sqrt{\frac{1-x}{1+x}}}{\frac{\gamma_{\pm,1}^{4.5} \cdot \left[ N_{2}H_{5}^{+} \right]_{eq}^{0.6} \cdot \left[ H_{3}O^{+} \right]_{eq}^{0.9} \sqrt{\frac{1-x}{1+x}}}{\gamma_{2}K_{2}} \sqrt{\frac{1-x}{1+x}}} \right)^{1/5} \end{split}$$
(49)

and the supersaturation ratio as a function of the liquid phase composition only:

$$S(x) = \frac{\gamma_{\pm,1} \left( \left[ N_2 H_5^+ \right]^{0.6} \cdot \left[ H_3 O^+ \right]^{0.4} \cdot \left[ U^{4+} \right] \cdot \left[ C_2 O_4^{2-} \right]^{2.5} \right)^{1/4.5}}{\sum \Pi_{eq}^{1/\Sigma \nu_i} (\text{Equation (49)})} + \frac{\gamma_{\pm,2} \left( \left[ N_2 H_5^+ \right]^{0.6} \cdot \left[ H_3 O^+ \right]^{0.9} \cdot \left[ U^{4+} \right]^{0.5} \cdot \left[ N d^{3+} \right]^{0.5} \cdot \left[ C_2 O_4^{2-} \right]^{2.5} \right)^{1/5}}{\sum \Pi_{eq}^{1/\Sigma \nu_i} (\text{Equation (49)})}$$
(50)

In addition, we can notice that the equalization of Equation (50) with the right term of Equation (40) gives the cumbersome implicit equation for the determination of the solid phase composition at equilibrium with the liquid phase composition (X versus x).

### 3. Experimental

The nucleation kinetics is studied using a stopped flow apparatus patented by the CEA/AREVA shown in **Figure 1** [29].

This apparatus is equipped with a Hartridge-Roughton confined opposing jets mixing device. It is characterised by very high micromixing performances as micromixing times of the order of one millisecond can be achieved [30].

The apparatus, made of stainless steel material, is particularly appropriate to hostile environment, due to the simplicity and the experimental set up compactness. It requires a small solution volume and no unintentional release is possible. With all these safe use properties, this apparatus is well adapted to the radioactive material handling in glove boxes [31].

The block diagram of the stopped flow apparatus is represented in **Figure 2**. The thermostated tanks are supplied with reagents, 5 mL of each: uranium and neodymium nitrate solution and oxalic acid solution. The contact of the reagents is performed by two pistons, based on a crossbow mechanism. The pistons ensure a rapid and



Figure 1. Patented apparatus for the nucleation kinetic. Patented apparatus for nucleation kinetic study [29].



Figure 2. Principle of the experimental setup for the nucleation kinetic study.

simultaneous injection of the reagents in the nucleation tube. The nucleation occurs in the nucleation tube with a length of 10 cm and a diameter of 2 mm. The residence time is about 10 ms. Two optical detectors linked to an electronic system allows the nucleation process time in the tube to be measured.

The duration of the nucleation process is about 0.4 s. A dilution is performed at the tube outlet in a 500 mL vessel initially filled with nitric acid, oxalic acid and hydrazine solution. The role of this quench is to stop the nucleation process with a quick drop of the supersaturation. The dilution vessel is stirred by a 4-blade Rushton turbine at 1500 rpm with 4 baffles. As recommended by Nielsen [32], gelatine is introduced in a concentration of 2  $g \cdot L^{-1}$  in order to limit the agglomeration phenomena. The tube is placed in the discharging jet of the turbine to guarantee a quasi-instantaneous dilution. The solid particles formed can grow during 15 min to reach a detectable size range and the suspension is analysed by laser diffraction granulometry using a Coulter Counter apparatus. A preliminary study on the induction time [26] confirms that only nucleation takes place in the tube, as the residence time in the nucleation tube (10 ms) is lower than the induction period for all supersaturation values. The nuclei number retained corresponds to an average between 3 analysed samples. The nucleation rate is then determined using the total number of nuclei formed and the nucleation period measured with precision in each experiment. The method is well described in [31]. The crystals are observed by Scanning Electron Microscopy (SEM) and analysed by X-Ray diffractometry in order to be certain that the desired solid solution is formed.

A tetravalent uranium nitrate solution is purified on ion exchange resins in order to separate uranium(IV) from uranium(VI). In this way, pure solution containing 99% uranium(IV) is obtained and then characterized by UV-visible spectrophotometer (Shimadzu UV 2550). Uranium(IV) ions can be oxidized by nitrous acid (HNO<sub>2</sub>) which is presented in small quantities in nitric acid media. For this reason, hydrazinium nitrate is added in order to stabilize the tetravalent uranium nitrate solution for several months. Neodymium nitrate hexahydrate (99.9%, Alfa Aesar) is dissolved in the uranium nitrate solution with a determined  $\left[ Nd^{3+} \right] / \left[ U^{4+} \right] + \left[ Nd^{3+} \right]$  ratio. Oxalic acid solution with a concentration of 0.7 mol $\cdot$ L<sup>-1</sup> is prepared from oxalic acid dihydrate (Normapur, >99.5%, VWR Prolabo). Deionised water is used in all experiments. The experiments are performed at room temperature under experimental conditions shown in Tables 1 and **2**.

#### 4. Results and Discussion

#### 4.1. Analysis of Mixed Oxalate Crystals

The SEM photographs validate the formation of mixed

oxalates and the absence of agglomeration (see Figure 3).

The particles are hexagonal rods which are the characteristic morphology of the solid solutions formed by the precipitation Reaction (1) [23].

In addition, careful X-Ray diffractometric analyses are performed. As it is shown in **Figure 4**, the X-Ray spectrum confirms the formation of pure mixed oxalate as it is consistent with the PDF card 04-11-8368 [22].

The composition of the solid phase is also analysed on different individual particles. The results lead to a homogeneous composition of individual particles.

#### 4.2. Endmembers Solubility

The solubility products of endmembers are experimentally determined under the experimental conditions re-

Table 2. Liquid phase compositions.

$\frac{\left\lceil Nd^{^{3+}}\right\rceil}{\left\lceil U^{^{4+}}\right\rceil + \left\lceil Nd^{^{3+}}\right\rceil}$	10%	20%	30%
x (Equation (42))	0.80	0.60	0.40



Figure 3. SEM photographs of uranium and neodymium mixed oxalates.



Figure 4. X-ray spectrum of uranium-neodymium oxalates.

ported in Table 1. The first step was to synthesize the two endmembers. Then solubility measurements are performed at room temperature in different vessels to study the dissolution of the co-precipitates as a function of time. When equilibrium is reached, the uranium(IV) and neodymium(III) concentrations are analysed by spectrophotometry and ICP-AES [28]. In his thesis, Costenoble remarked that the solid solutions of uranium-neodymium oxalates are the most probably ideal solid solutions due to their structural similarity, so  $\gamma_1 = \gamma_2 = 1$ . On the contrary, the activity coefficients in solution were impossible to be determined, as no data are available. For instance, the individual contributions of hydrazinium and oxalic ions are not known for the calculation of activity coefficients according to the Bromley method. From Equations (35) and (36), it can be written:

$$K_{1} = a_{N_{2}H_{5}^{+},eq}^{0.6} \cdot a_{H_{3}O^{+},eq}^{0.4} \cdot a_{U^{4+},eq}^{2.5} \cdot a_{C_{2}O_{4}^{2-},eq}^{2.5}$$
(51)  

$$= \gamma_{\pm,1,eq}^{4.5} \left[ N_{2}H_{5}^{+} \right]_{eq}^{0.6} \left[ H_{3}O^{+} \right]_{eq}^{0.4} \left[ U^{4+} \right]_{eq} \left[ C_{2}O_{4}^{2-} \right]_{eq}^{2.5}$$
(51)  

$$K_{2} = a_{N_{2}H_{5}^{+},eq}^{0.6} \cdot a_{H_{3}O^{+},eq}^{0.5} \cdot a_{U^{4+},eq}^{0.5} \cdot a_{Nd^{3+},eq}^{0.5} \cdot a_{C_{2}O_{4}^{2-},eq}^{2.5} =$$
  

$$\gamma_{\pm,2,eq}^{5} \left[ N_{2}H_{5}^{+} \right]_{eq}^{0.6} \left[ H_{3}O^{+} \right]_{eq}^{0.9} \left[ U^{4+} \right]_{eq}^{0.5} \left[ Nd^{3+} \right]_{eq}^{0.5} \left[ C_{2}O_{4}^{2-} \right]_{eq}^{2.5}$$
  
(52)

Measuring the concentrations of all compounds in solution, Costenoble [24] has determined the values of the solubility apparent constants:

$$K_{1}' = \frac{K_{1}}{\gamma_{\pm,1,eq}^{4.5}} = \left[ N_{2}H_{5}^{+} \right]_{eq}^{0.6} \left[ H_{3}O^{+} \right]_{eq}^{0.4} \left[ U^{4+} \right]_{eq} \left[ C_{2}O_{4}^{2-} \right]_{eq}^{2.5} (53)$$

$$= 3.09 \times 10^{-7} \left( \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \right)^{4.5}$$

$$K_{2}' = \frac{K_{2}}{\gamma_{\pm,2,eq}^{5}}$$

$$= \left[ N_{2}H_{5}^{+} \right]_{eq}^{0.6} \left[ H_{3}O^{+} \right]_{eq}^{0.9} \left[ U^{4+} \right]_{eq}^{0.5} \left[ Nd^{3+} \right]_{eq}^{0.5} \left[ C_{2}O_{4}^{2-} \right]_{eq}^{2.5}$$

$$= 4.37 \times 10^{-7} \left( \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \right)^{5}$$
(54)

where  $K'_1$  and  $K'_2$  are the solubility apparent constants.

The supersaturation ratio is calculated by Equation (50) using  $K'_1$  and  $K'_2$  values. In addition, the coprecipitation is performed in concentrated solutions of ions  $N_2H_5^+$ ,  $H_3O^+$ ,  $NO_3^-$  and  $C_2O_4^{2-}$ , so the ionic strength remains constant and then the activity coefficients in solution vary slightly during the precipitation process. For this reason, the supersaturation ratio can be calculated assuming  $\gamma_{\pm 1} \approx \gamma_{\pm 2} \approx \gamma_{\pm 1,eq} \approx \gamma_{\pm 2,eq}$ . So the activity coefficients can be simplified in Equation (50).

#### 4.3. Determination of the Nucleation Kinetics

The primary nucleation kinetics of uranium and neodymium mixed oxalates is studied for different fixed Nd/(U+Nd) ratio in solution (see **Table 2**) by varying their concentrations, so by varying the supersaturation ratio. In all published papers on this subject, the authors considered the primary nucleation kinetic law of solid solutions using the similar formula as for a single compound [33]:

$$R_{N}(x) = A(x) \cdot \exp\left\{-\frac{B(x)}{\left[\ln S(x)\right]^{2}}\right\} \quad [33] \qquad (55)$$

All our experiments proved the validity of this equation. For illustration, the experimental data and Equation (55) are shown in **Figure 5** for  $x_1 = 0.40$ .

Using a non-linear regression technique on  $R_N(x) - S(x)$  experimental data, it is found: —primary homogeneous nucleation kinetics

$$R_{N,hom}\left(x_{1}=0.4\right) = 1.86 \times 10^{22} \times \exp\left\{-\frac{6.40}{\left[\ln S\right]^{2}}\right\}$$
(56)



Figure 5. Primary nucleation kinetics for the Nd/(U+Nd) ratio equals to 30% ( $x_1 = 0.40$ ).

84

Copyright © 2013 SciRes.

	$A_{hom} \left( \mathbf{m}^{-3} \cdot \mathbf{s}^{-1} \right)$	$B_{hom}$	$A_{het} \left( \mathbf{m}^{-3} \cdot \mathbf{s}^{-1} \right)$	$B_{het}$
Oxalate solid solution $x_1 = 0.80$	$(6.78\pm 2.2)\times 10^{21}$	$4.79\pm0.5$	$(1.31\pm 0.6)\times 10^{20}$	$1.05\pm0.3$
Oxalate solid solution $x_1 = 0.60$	$(1.89 \pm 1.6) \times 10^{22}$	$6.33 \pm 1.6$	$(6.86\pm 2.6)\times 10^{20}$	$1.63 \pm 0.2$
Oxalate solid solution $x_1 = 0.40$	$(1.86\pm 1.2)\times 10^{22}$	$6.40\pm0.7$	$(2.10 \pm 1.9) \times 10^{20}$	$3.20\pm1.4$
Simple uranium oxalate	$(1.2\pm 0.4)\times 10^{19}$	$85 \pm 14.2$	$(2 \pm 0.6) \times 10^{18}$	$33.4\pm6.6$
Simple neodymium oxalate	$(9.8 \pm 5) \times 10^{19}$	$206\pm25$	-	-

Table 3. Nucleation kinetic parameters for the oxalate solid solutions and the simple oxalates.

-primary heterogeneous nucleation kinetics

$$R_{N,het}\left(x_{1}=0.4\right)=2.10\times10^{20}\cdot\exp\left\{-\frac{3.20}{\left[\ln S\right]^{2}}\right\}$$
(57)

The method accuracy is estimated from five identical experimental runs performed under the same operating conditions. According to the Student distribution with a 95% confident level, the measure uncertainty is equal to about 30%, which is acceptable for the nucleation rate measurements. The same methodology is used for the other  $x_1$  values and the results are gathered in **Table 3**.

#### 4.4. Comparison with Simple Oxalates

The results obtained in this study can be compared with the results obtained for the nucleation rates of simple uranium oxalate and of simple neodymium oxalate [31]. The primary heterogeneous nucleation kinetic expression for neodymium oxalate was not determined. The data shown in **Table 3** prove that the corresponding pre-exponential factors A are higher, while the exponential coefficients B are lower for solid solutions compared with simple uranium and neodymium oxalates.

Particularly interesting is the fact that the energetic barrier (proportional to B) of solid solutions is much lower than the energetic barrier of simple oxalates. All these data point out that the oxalate solid solutions are kinetically favoured compared with simple oxalates. Generally, it also proves the easiness to obtain the oxalate solid solutions in nuclear industry when oxalic ions are added to a mixture of lanthanide and actinide ions in nitric acid media.

## 5. Conclusion

This paper describes how to obtain new expressions for the determination of equilibrium relation and supersaturation ratio for any solid solution-aqueous solution (SS-AS) system. An adequate nucleation rate expression is proposed in order to study the co-precipitation processes in nuclear industry. This approach is successfully applied to the uranium-neodymium oxalates co-precipitation. The experimental method developed to study the primary nucleation of solid solutions leads to satisfactory results although the expression of supersaturation ratio is complex. The experimental set up is simple and it is easy to carry out experiments, especially in the presence of dangerous and/or expensive elements. From all experimental results, the homogeneous and heterogeneous primary nucleation kinetic laws of solid solutions of uranium(IV)neodymium(III) oxalate are obtained for different  $\left[ Nd^{3+} \right] / \left[ U^{4+} \right]$  ratio  $\left\{ \left[ Nd^{3+} \right] / \left[ U^{4+} \right] = (1-x)/(1+x) \right\}$ 

The values of the kinetic parameters point out that in an aqueous mixture of  $Nd^{3+}$  and  $U^{4+}$ , the oxalate solid solutions are kinetically extremely favoured compared with their simple oxalates, which is a very interesting phenomenological result concerning the formation of oxalate solid solutions of lanthanides and actinides during the co-precipitation process. These kinetic results can be combined with a hydrodynamic model in the same way as it is done for the oxalic precipitation of uranium oxalate [34].

### 6. Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge AREVA for its financial support. The authors are also thankful to the Metallographic and Chemical Analysis Laboratory from CEA for the SEM photos and the DRX spectrum.

#### REFERENCES

- S. Grandjean, A. Beres, J. Rousselle and C. Maillard, Patent No. FR/04510058, 2004.
- [2] B. Arab-Chapelet, S. Grandjean, G. Nowogrocki and F. Abraham, "Synthesis of New Mixed Actinides Oxalates as Precursors of Actinides Oxide Solid Solutions," *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 444-445, 2007, pp. 387-390. doi:10.1016/j.jallcom.2007.01.033
- [3] F. Lippmann, "Phase Diagrams Depicting Aqueous Solubility of Binary Mineral Systems," *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen*, Vol. 139, No. 1, 1980, pp. 1-25.
- [4] P. D. Glynn and E. J. Reardon, "Solid-Solution Aqueous-Solution Equilibria—Thermodynamic Theory and Representation," *American Journal of Science*, Vol. 290, No. 2, 1990, pp. 164-201. doi:10.2475/ajs.290.2.164

- M. Prieto, A. Putnis and L. Fernandez Diaz, "Crystalliza-[5] tion of Solid-Solutions from Aqueous-Solutions in a Porous-Medium-Zoning in (Ba,Sr)SO4," Geological Magazine, Vol. 130, No. 3, 1993, pp. 289-299.
- H. Gamsjager, E. Konigsberger and W. Preis, "Lippmann [6] Diagrams: Theory and Application to Carbonate Systems," Aquatic Geochemistry, Vol. 6, No. 2, 2000, pp. 119-132. doi:10.1023/A:1009690502299
- C. M. Pina, M. Enders and A. Putnis, "The Composition [7] of Solid Solutions Crystallising from Aqueous Solutions: The Influence of Supersaturation and Growth Mechanisms," Chemical Geology, Vol. 168, No. 3, 2000, pp 195-210.
- J. M. Astilleros, C. M. Pina, L. Fernandez Diaz and A. [8] Putnis, "Supersaturation Functions in Binary Solid Solution-Aqueous Solution Systems," Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 67, No. 9, 2003, pp. 1601-1608. doi:10.1016/S0016-7037(02)01166-3
- C. M. Pina, A. Putnis and J. M. Astilleros, "The Growth [9] Mechanisms of Solid Solutions Crystallising from Aqueous Solutions," Chemical Geology, Vol. 204, No. 1-2, 2004, pp. 145-161. doi:10.1016/j.chemgeo.2003.12.002
- [10] A. J. Andara, D. M. Heasman, A. Fernandez Gonzales and M. Prieto, "Characterization and Crystallization of Ba(SO<sub>4</sub>,SeO<sub>4</sub>) Solid Solution," Crystal Growth & Design, Vol. 5, No. 4, 2005, pp. 1371-1378. doi:10.1021/cg0497290
- [11] A. G. Shtukenberg, Y. O. Punin and P. Azimov, "Crystallization Kinetics in Binary Solid Solution-Aqueous Solution Systems," American Journal of Science, Vol. 306, No. 7, 2006, pp. 553-574. doi:10.2475/07.2006.03
- [12] J. M. Astilleros, C. M. Pina, L. Fernandez Diaz, M. Prieto and A. Putnis, "Nanoscale Phenomena during the Growth of Solid Solutions on Calcite {101-4} Surfaces," Chemical Geology, Vol. 225, No. 3-4, 2006, pp. 322-335. doi:10.1016/j.chemgeo.2005.08.025
- [13] C. A. YuHang, Asenjo, N. Sanchez Pastor, L. Fernandez Diaz, J. Gomez and C. M. Pina, "Growth of BaxSr1-xSO4 Nano-Steps on Barite (0 0 1) Face," Surface Science, Vol. 601, No. 2, 2007, pp. 381-389.
- [14] M. A. Prieto, F. Gonzalez, A. Putnis and L. F. Diaz, "Nucleation, Growth, and Zoning Phenomena in Crystallizing (Ba, Sr)CO<sub>3</sub>, Ba(SO<sub>4</sub>, CrO<sub>4</sub>), (Ba, Sr)SO<sub>4</sub>, and (Cd, Ca)CO3 Solid Solutions from Aqueous Solutions," Geochimica Cosmochimica Acta, Vol. 61, No. 16, 1997, pp. 3383-3397. doi:10.1016/S0016-7037(97)00160-9
- [15] C. Noguera, B. Fritz, A. Clement and Y. Amal, "Simulation of the Nucleation and Growth of Binary Solid Solutions in Aqueous Solutions," Chemical Geology, Vol. 269, No. 1-2, 2010, pp. 89-99. doi:10.1016/j.chemgeo.2009.05.025
- [16] A. G. Shtukenberg, Y. O. Punin and P. Azimov, "Reply to Comment: Supersaturation in Binary Solid Solution-Aqueous Solution Systems by M. Prieto, J. M. Astilleros, C. M. Pina, L. Fernandez-Diaz and A. Putnis," American Journal of Science, Vol. 307, No. 7, 2007, pp. 1046-1050. doi:10.2475/07.2007.05
- [17] M. Prieto, J. M. Astilleros, C. M. Pina, L. Fernandez Diaz

and A. Putnis, "Comment: Supersaturation in Binary Solid Solution-Aqueous Solution Systems," American Journal of Science, Vol. 307, No. 7, 2007, pp. 1034-1045. doi:10.2475/07.2007.04

- [18] D. C. Thorstenson and L. N. Plummer, "Equilibrium Criteria for 2-Component Solids Reacting with Fixed Composition in an Aqueous Phase Example-Magnesian Calcites," American Journal of Science, Vol. 277, No. 9, 1977, pp.1203-1223. doi:10.2475/ajs.277.9.1203
- [19] C. M. Pina and A. Putnis, "The Kinetics of Nucleation of Solid Solutions from Aqueous Solutions: A New Model for Calculating Non-Equilibrium Distribution Coefficients," Geochimica and Cosmochimica Acta, Vol. 66, No. 2, 2002, pp. 185-192. doi:10.1016/S0016-7037(01)00770-0
- [20] A. Putnis, C. M. Pina, J. M. Astilleros, L. Fernandez Diaz and M. Prieto, "Nucleation of Solid Solutions Crystallizing from Aqueous Solutions," Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A-Mathematical Physical and Engineering Sciences, Vol. 361, No. 1804, 2003, pp 615-631.
- [21] V. Pacary, Y. Barre and E. Plasari, "Modeling and Comparison of Continuous and Semicontinuous Process for Simulating Decontamination of Liquid Nuclear Wastes by Coprecipitation of Strontium Ions with Barium Sulphate,3 International Journal of Chemical Reactor Engineering, Vol. 6, No. A32, 2008.
- [22] B. Chapelet-Arab, G. Nowogrocki, F. Abraham and S. Grandjean, "U(IV)/Ln(III) Unexpected Mixed Site in Polymetallic Oxalato Complexes. Part I. Substitution of Ln(III) for U(IV) from the New Oxalate (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>U<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>5</sub>·0.7H<sub>2</sub>O," Journal of Solid State Chemistry, Vol. 178, No. 10, 2005, pp. 3046-3054. doi:10.1016/j.jssc.2005.06.031
- [23] B. Arab-Chapelet, S. Grandjean, G. Nowogrocki and F. Abraham, "Synthesis and Characterization of Mixed An(IV) An(III) Oxalates (An(IV) = Th, Np, U or Pu and An(III) = Pu or Am)," Journal of Nuclear Materials, Vol. 373, No. 1-3, 2008, pp. 259-268. doi:10.1016/j.jnucmat.2007.06.004
- [24] S. Costenoble, "Modélisation de la Coprécipitation d'Oxalates Mixtes d'Uranium et de Plutonium Dans le Cadre du Recyclage du Combustible Nucléaire: Solubilité des Solutions Solides Oxalate," Ph.D. Thesis, Lille Sciences and Technologies University, Lille, 2009.
- [25] A. Putnis, M. Prieto and L. Fernandez Diaz, "Fluid Supersaturation and Crystallization in Porous-Media," Geological Magazine, Vol. 132, No. 1, 1995, pp. 1-13. doi:10.1017/S0016756800011389
- [26] D. Parmentier, M. Bertrand and E. Plasari, "Discussion sur l'Expression de la Sursaturation au Cours de la Coprécipitation d'Oxalates d'Actinides," Proceedings of Cristal 6, Marseille, 2010.
- [27] B. Chapelet-Arab, G. Nowogrocki, F. Abraham and S. Grandjean, "U(IV)/LN(III) Unexpected Mixed Site in Polymetallic Oxalato Complexes. Part II. Substitution of U(IV) for Ln(III) in the New Oxalates  $(N_2H_5)Ln(C_2O_4)2 \cdot nH_2O$  (Ln = Nd, Gd)," Journal of Solid State Chemistry, Vol. 178, No. 10, 2005, pp. 3055-3065.

doi:10.1016/j.jssc.2005.06.032

- [28] S. Costenoble, S. Grandjean, P. Pochin, S. Picart and F. Abraham, "Determination and Modelling of the Solubility of Mixed Actinide(IV)-actinide(III) oxalates (An(IV) = U, Np, Pu and An(III) = Pu, Am)," *Proceedings of Thermo-dynamics*, London, 23-25 September 2009.
- [29] M. Bertrand, P. Baron, E. Plasari and R. Lorrain, Patent No. EN 04/50637, 2004
- [30] M. Bertrand, E. Plasari and P. Baron, "Methods for Characterization and Comparison of Mixing Efficiency of Different Confined Opposing Jet Mixing Devices," *Proceedings of the 12th European Conference on Mixing*, Bologne, 2006.
- [31] M. Bertrand-Andrieu, E. Plasari and P. Baron, "Determination of Nucleation and Crystal Growth Kinetics in Hos-

tile Environment—Application to the Tetravalent Uranium Oxalate  $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ ," *Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 82, No.5, 2004, pp. 930-938. doi:10.1002/cjce.5450820508

- [32] A. E Nielsen, "Nucleation and Growth of Crystals at High Supersaturation," *Kristall und Technik*, Vol. 4, No. 1, 1969, pp. 17-38. <u>doi:10.1002/crat.19690040105</u>
- [33] M. Volmer and A. Weber, "Keimbildung in Tibersätting Gebilden," *Zeitschrift für physikalisch Chemie*, Vol. 119, 1926, pp. 277-301.
- [34] M. Bertrand, E. Plasari, O. Lebaigue, P. Baron, N. Lamarque and F. Ducros, "Hybrid LES-Multizonal Modelling of the Uranium Oxalate Precipitation," *Chemical Engineering Science*, Vol. 77, 2012, pp 75-104. doi:10.1016/j.ces.2012.03.019

#### Nomenclature

*a<sub>i</sub>*: activity of ions in the aqueous solution, mol·m<sup>-3</sup> *a<sub>BA</sub>*: activity of BA in the solid solution *A*: pre-exponential kinetic parameter, m<sup>-3</sup>·s<sup>-1</sup>  $\prod a_i^{\nu_i}$ : product of the ionic activity, mol·m<sup>-3</sup>

- *B*: kinetic parameter
- $C_i$ : [*i*] concentration of ions *i*, mol·m<sup>-3</sup>
- $K_{BA}$ : solubility product of BA

 $K_s$ : solubility product for simple salts

*K*′ : solubility apparent constant

 $\sum \prod_{eq}$ : total solubility product

 $\sum \prod_{ea}^{1/2}$ : total solubility term ?

 $P_i$ : partial vapour pressure, Pa

- $P_{ea}$ : total vapour pressure of the liquid mixture, Pa
- $R_N$ : nucleation rate, m<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>
- *s*: absolute supersaturation ?

S: supersaturation ratio

x: mole fraction in the liquid phase

*X*: mole fraction in the solid phase

### **Greek letters**

 $\gamma_{\pm}$ : mean activity coefficient in the liquid phase  $\gamma$ : solid phase activity coefficients  $v_i$ : stoechiometric number of ion i

#### **Subscripts**

1: endmember BA 2: endmember CA *eq*: at equilibrium *het*: heterogenous *hom*: homogeneous

## CrystEngComm

## PAPER

**Cite this:** *CrystEngComm*, 2013, **15**, 2305

Received 13th September 2012, Accepted 4th January 2013

DOI: 10.1039/c2ce26483h

www.rsc.org/crystengcomm

## Introduction

In the processing of uranium ores, the uranium is recovered from mill leach solutions by precipitation as yellow cake concentrates. Among the different existing processes, the continuous precipitation with hydrogen peroxide in a fluidized bed was developed and patented by AREVA<sup>1</sup> and leads to highquality solid particles.<sup>2</sup>

The uranium peroxide precipitation is performed at pH  $\sim$  3 by mixing hydrogen peroxide and uranyl sulphate solutions according to the following equation:

$$UO_2^{2+} + O_2^{2-} + 4H_2O \leftrightarrow UO_4 \cdot 4H_2O$$
(1)

Due to the handling of the powder and the downstream operations, the solid particles must satisfy specific requirements, in particular concerning the size. This is why crystal growth has to be controlled during the uranium peroxide precipitation.

Djogic *et al.*<sup>3</sup> studied the solubility of uranium peroxide *via* the precipitation from solutions of  $UO_2(ClO_4)_2$  and  $H_2O_2$ . They were interested in the solubility product:

$$K_{\rm sp1} = [UO_2^{2+}]_{\rm eq}[O_2^{2-}]_{\rm eq}$$
(2)

<sup>a</sup>CEA, DEN, RadioChemistry & Processes Department, B.P. 17171, 30207 Bagnolssur-Cèze, France. E-mail: murielle.bertrand@cea.fr

<sup>b</sup>Laboratoire Réactions et Génie des Procédés-ENSIC, 54100 Nancy, France <sup>c</sup>Areva Mines/SEPA, 87250 Bessines-sur-gartempe, France

# Thermodynamic and crystal growth kinetic study of uranium peroxide

Séverine Planteur,<sup>a</sup> Murielle Bertrand,<sup>\*a</sup> Edouard Plasari,<sup>b</sup> Bruno Courtaud<sup>c</sup> and Jean-Philippe Gaillard<sup>a</sup>

In the processing of uranium ores, the uranium is recovered from mill leach solutions by precipitation as yellow cake concentrates. Among the different existing processes, the continuous precipitation with hydrogen peroxide in a fluidized bed leads to high-quality solid particles. This paper deals with the determination of the crystal growth mechanism and the kinetic parameters. An experimental study is performed in a stirred batch reactor over a wide range of experimental conditions. The experimental method adapted to the uranium peroxide crystal growth study consists of following hydrogen ion concentration. In order to determine the kinetic parameters, a solubility model has been developed and the calculation of the supersaturation ratio is developed in this article. The deviation from ideality is taken into account and the activity coefficients are calculated by the Specific Interaction Theory. This article gives the results obtained for the uranium peroxide solubility, the supersaturation ratio calculation and crystal growth kinetic law. The treatment of the experimental data shows that the crystal growth rate corresponds to the dislocation mechanism.

where  $[UO_2^{2+}]_{eq}$  and  $[O_2^{2-}]_{eq}$  are the equilibrium concentrations of the uranyl and hydrogen peroxide ions.

The calculations do not take into account the ionic strength effects so the  $K_{\rm sp1}$  value of 1.32  $\times$  10<sup>-36</sup> is only valid at a 0.7 M ionic strength.

Kubatko *et al.*<sup>4</sup> studied the solubility of uranium peroxide *via* the precipitation of uranyl solutions with  $H_2O_2$  and expressing the reaction in this form:

$$UO_2^{2+} + H_2O_2 + 4H_2O \leftrightarrow UO_4 \cdot 4H_2O + 2H^+$$
(3)

The equilibrium constant of reaction (3) is:

$$K_{\rm sp2} = \frac{[\rm UO_2^{2+}]_{eq}[\rm H_2O_2]_{eq}}{[\rm H_3O^+]_{eq}^2}$$
(4)

where  $[H_2O_2]_{eq}$ ,  $[H_3O^+]_{eq}$  are the equilibrium concentration of the hydrogen peroxide and hydronium ion, respectively.

The  $K_{sp2}$  values  $(1.32 \times 10^{-3}-1.37 \times 10^{-3})$  do not take into account the ionic strength. Gorman-Lewis *et al.*<sup>5</sup> specified that these two studies provide an estimation of the uranium peroxide solubility. However, more rigorous solubility studies are necessary.

Different methods are described in the literature for the determination of crystal growth rate.<sup>6</sup> Among them, the method developed by Bertrand–Andrieu *et al.*<sup>7</sup> for uranium oxalate  $U(C_2O_4)_2$ ·6H<sub>2</sub>O presents the advantage of being experimentally flexible. It is a phenomenological approach where the crystal growth of the particles is determined by

View Article Online

following only the concentration *versus* time in the liquid phase. This method is based on a high seed charge and the spectrophotometric measurement of the decrease of the uranium ion concentration  $[U^{4+}]$  in solution. Experiments are performed in a stirred batch reactor. From the recorded data, it is possible to determine the crystal growth mechanism and the kinetic constants.

As can be seen with eqn (3), the uranium peroxide precipitation produces hydrogen ions. We have adapted this method for uranium peroxide in order to determine the kinetic constants by recording the increase in the hydrogen ion concentration, as will be shown below.

Furthermore, the solubility product,  $K_s$ , is required to calculate the driving force on which the kinetic law depends.

For the uranium peroxide precipitation, the supersaturation ratio, *S*, is linked to the activities of the uranyl and peroxide ions as:

$$S = \sqrt{\frac{a(\mathrm{UO}_{2}^{2+})a(\mathrm{O}_{2}^{2-})}{K_{\mathrm{s}}}}$$
(5)

with:

$$K_{\rm s} = a \left( {\rm UO}_2^{2+} \right)_{\rm eq} a \left( {\rm O}_2^{2-} \right)_{\rm eq}$$
 (6)

where:  $a(UO_2^{2^+})_{eq}$  and  $a(O_2^{2^-})_{eq}$  are the uranyl ion activity and the peroxide ion activity at equilibrium, respectively.

The aim of this work is to study the solubility of uranium peroxide under different solution compositions in order to calculate the supersaturation ratio as well as the determination of the crystal growth rate expression for modelling the precipitation processes in the laboratory and/or industrial conditions.

## Theory

#### Determination of the crystal growth rate

The experiments were carried out in the presence of high seed charge, so the mass precipitated during the experiments is generally below 5% of the seed mass. Under this condition, the nucleation, agglomeration and breakage are practically negligible.

In a stirred batch reactor, without nucleation, breakage and agglomeration, for a growth rate, G, independent of the crystal size, the population balance is:<sup>8</sup>

$$\frac{\partial \psi(L,t)}{\partial t} + G(t) \frac{\partial \psi(L,t)}{\partial L} = 0$$
(7)

where  $\psi$  (m<sup>-4</sup>) is the number particle size distribution, *L* (m) is the particle size and *t* (s) is the time.

The *k*-order moment of the population density,  $m_k$ , is defined by:

$$m_k(t) = \int_0^\infty L^k \psi(L,t) \mathrm{d}L \tag{8}$$

Multiplying each term of the population balance by  $L^k$  and after integration, the relation between the moments is obtained:

$$\frac{\mathrm{d}m_k(t)}{\mathrm{d}t} = kG(t)m_{k-1}(t) \tag{9}$$

The solid phase concentration,  $C_s \pmod{L^{-1}}$ , is related to the number size distribution by the following equation:

$$C_{\rm s}(t) = \frac{\varphi_{\rm v}\rho_{\rm c}}{1000M_{\rm c}} \int L^3 \psi(L,t) dL = \frac{\varphi_{\rm v}\rho_{\rm c}}{1000M_{\rm c}} m_3(t)$$
(10)

where  $\phi_v$  is the volume shape factor,  $\rho_c$  (kg m<sup>-3</sup>) is the crystal density and  $M_c$  (kg mol<sup>-1</sup>) is the crystal molar mass.

Taking the time differential of eqn (10) and using eqn (9), the following equation is obtained:

$$\frac{\mathrm{d}C_{\mathrm{s}}(t)}{\mathrm{d}t} = \frac{\varphi_{\mathrm{v}}\rho_{\mathrm{c}}}{1000M_{\mathrm{c}}}\frac{\mathrm{d}m_{3}(t)}{\mathrm{d}t} = 3\frac{\varphi_{\mathrm{v}}\rho_{\mathrm{c}}}{1000M_{\mathrm{c}}}G(t)m_{2}(t) \tag{11}$$

Let us note that  $[H^+]_r$  the hydrogen ion concentration produced during the reaction.

According to equilibrium (3), the molar balances give:

$$\frac{\mathrm{d}C_{\mathrm{s}}(t)}{\mathrm{d}t}V_{\mathrm{s}} = -\frac{\mathrm{d}[\mathrm{UO}_{2}^{2^{+}}]}{\mathrm{d}t}V_{\mathrm{l}} = \frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}[\mathrm{H}^{+}]_{\mathrm{r}}}{\mathrm{d}t}V_{\mathrm{l}}$$
(12)

where  $V_{\rm s}$  (L) is the suspension volume and  $V_{\rm l}$  (L) is the solution volume.

The hydrogen ion concentration produced during the precipitation is different from the hydrogen concentration in the solution and is defined as:

$$\lfloor \mathbf{H}^+ \rfloor_{\mathbf{r}} = \lfloor \mathbf{HSO}_4^- \rfloor - \lfloor \mathbf{HSO}_4^- \rfloor_0 + \lfloor \mathbf{H}^+ \rfloor - \lfloor \mathbf{H}^+ \rfloor_0$$
(13)

The total concentration of sulphate in the solution is constant during the crystal growth test (see eqn (1)) and can be expressed as the sum of the concentrations of the sulphate majority species:

$$S_{\rm T} = [SO_4^{2-}] + [HSO_4^{-}] + [UO_2SO_4] + 2[UO_2(SO_4)_2^{2-}] + 3[UO_2(SO_4)_3^{4-}]$$
(14)

To determine the uranyl sulphate complex concentrations, the uranium molar balance is used:

$$\begin{bmatrix} UO_2^{2+} \end{bmatrix}_{tot} = \begin{bmatrix} UO_2^{2+} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} UO_2SO_4 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} UO_2(SO_4)_2^{2-} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} UO_2(SO_4)_3^{4-} \end{bmatrix}$$
(15)

A system with the sulphate (14) and uranium (15) molar balances is solved in order to calculate  $[HSO_4^-]$  using the

#### View Article Online

Paper

CrystEngComm

 
 Table 1 Equilibrium equations and constants of the uranyl sulphate complexes at infinite dilution

Species	Equilibrium equation	$\log \beta_i$
$\begin{array}{c} UO_2SO_{4(aq)}\\ UO_2(SO_4)_2^{2-}\\ UO_2(SO_4)_3^{4-} \end{array}$	$\begin{array}{l} UO_2^{2+} + SO_4^{2-} \leftrightarrow UO_2SO_{4(aq)} \\ UO_2^{2+} + 2SO_4^{2-} \leftrightarrow UO_2(SO_4)_2^{2-} \\ UO_2^{2+} + 3SO_4^{2-} \leftrightarrow UO_2(SO_4)_3^{4-} \end{array}$	$3.15^{17} \\ 4.14^{17} \\ 3.02^{18}$

equilibrium constants given in Table 1. After that, a numerical derivation against time is made to calculate  $\frac{d[H^+]_r}{dr}$ .

The evolution of the hydrogen ion concentration produced during the precipitation and the crystal growth rate are linked by the following equations (see eqn (11) and (12)):

$$\frac{d[H^+]_{\rm r}}{dt} = \frac{6}{1000} \frac{V_{\rm s}}{V_{\rm L}} \frac{\varphi_{\rm v} \rho_{\rm c}}{M_{\rm c}} m_2(t) G(t)$$
(16)

According to the definition of the particle size distribution, the mass size distribution is given by:

$$g(L) = \frac{1}{M_{\text{tot}}} \frac{\mathrm{d}M}{\mathrm{d}L} \tag{17}$$

where  $M_{\text{tot}}$  is the total mass of particles and dM is the particles mass fraction, the size of which varies from L to L + dL.

The number size distribution is defined as:

$$\psi(L) = \frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}L} \tag{18}$$

where  $dN(m^{-3})$  is the particles number per cubic meter in the size interval (*L*, *L* + d*L*).

Knowing that:

$$\mathrm{d}M = \frac{1}{1000} \varphi_{\mathrm{v}} \rho_{\mathrm{c}} L^3 V_{\mathrm{s}} \mathrm{d}N \tag{19}$$

eqn (19) becomes:

$$\mathrm{d}M = \frac{1}{1000} \varphi_{\mathrm{v}} \rho_{\mathrm{c}} L^3 V_{\mathrm{s}} \psi(L) \mathrm{d}L \tag{20}$$

and then the total mass is:

$$M_{\rm tot}(L) = \frac{1}{1000} \varphi_{\rm v} \rho_{\rm c} V_{\rm s} \int_{0}^{\infty} L^3 \psi(L) \mathrm{d}L$$
 (21)

From eqn (17) and using eqn (20) and (21), it is possible to write an expression of the number size distribution as a function of the mass size distribution:

$$\psi(L) = \frac{g(L)}{L^3} \int_0^\infty L^3 \psi(L) dL$$
(22)

Using eqn (22) and (10), the population density,  $\Psi(L,t)$ , can be calculated from the mass size distribution, g(L,t):

$$\psi(L,t) = 1000 \frac{C_{\rm s}(t)M_{\rm c}}{\varphi_{\rm v}\rho_{\rm c}} \frac{g(L,t)}{L^3}$$
(23)

From eqn (8) and (23), the second order moment can be written as:

$$m_2(t) = \int_0^\infty L^2 \psi(L,t) dL = 1000 \frac{C_s(t)M_c}{\varphi_v \rho_c} I(t)$$
(24)  
with:  $I(t) = \int_0^\infty \frac{g(L,t)}{L} dL$ 

The method is based on a high seed charge introduced into the liquid phase so that the total mass precipitating is less than 5% of the initial mass. Under this condition, the total crystal surface area does not practically vary, so the second order moment can be considered constant during the experiments:

$$m_2(t) \approx m_2(0) \tag{25}$$

Thus, eqn (16) becomes:

$$\frac{d[H^+]_r}{dt} = \frac{6}{1000} \frac{V_s}{V_L} \frac{\varphi_v \rho_c}{M_c} m_2(0) G(t)$$
(26)

The  $m_2(0)$  substitution from eqn (24) and (25) in eqn (26) leads to the final expression linking the hydrogen concentration evolution and the crystal growth rate:

$$\frac{d[H^+]_r}{dt} = 6 \frac{n_{s0}I_0}{V_1} G(t)$$
(27)

where  $n_{s0} = V_s C_{s0}$  is the crystal charge quantity (in mol) initially introduced and

$$I_0 = \int_0^\infty \frac{g(L,0)}{L} \mathrm{d}L$$

To solve the system and obtain the kinetic law, it is necessary to replace G(t) by its expression as a function of supersaturation, which depends on the growth mechanism.

For the surface integration regime, the global rate of the crystal growth is related to the supersaturation ratio by an expression depending on the growth mechanism:

for the birth and spread mechanism:

$$G(S) = \alpha_1 (S-1)^{5/6} \exp\left(\frac{-\beta_1}{S-1}\right)$$
(28)

for the screw dislocation mechanism:

$$G(S) = \alpha_2 (S-1)^2 \tanh\left(\frac{\beta_2}{S-1}\right)$$
(29)

where  $\alpha$  and  $\beta$  are the crystal growth kinetic parameters which are positive.

#### CrystEngComm

This last expression can be simplified as shown below. At low supersaturation:

$$\tanh\left(\frac{\beta_2}{S-1}\right) \approx 1$$

so:

Paper

$$G = k_{\rm g}(S - 1)^2$$
 where  $k_{\rm g} = \alpha_2$ 

while at high supersaturation:

 $\tanh\left(\frac{\beta_2}{S-1}\right) \approx \frac{\beta_2}{S-1}$ 

SO:

$$G = k_g(S - 1)$$
 where  $k_g = \alpha_2 \beta_2$ 

where  $k_{g}$  (m s<sup>-1</sup>) is the crystal growth rate constant.

These relations show that G = G(S), so from eqn (27), we can write:

$$\frac{d[H^+]_r}{G(S)} = 6 \frac{n_{s0} I_0}{V_1} dt$$
(30)

By integrating this equation, we can obtain:

$$t = \frac{V_1}{6n_{s0}I_0} \int_{[\mathrm{H^+}]_0}^{[\mathrm{H^+}]} \frac{\mathrm{d}[\mathrm{H^+}]_r}{G(S)}$$
(31)

and the crystal growth parameters can be determined by a non linear regression method minimizing the function:

$$F(\alpha,\beta) = \sum_{i=1,n} \left( t_{\exp,i} - t_{\operatorname{calc},i} \right)^2$$
(32)

In order to integrate (31), an expression for the supersaturation ratio as a function of hydrogen ion concentration is needed.

#### Supersaturation calculation

The supersaturation ratio is defined in eqn (5).

The uranyl activity equals that of the product of the uranyl activity coefficient and the uranyl free concentration.

According to Greenwood et al. and Moskvin, the dissociation constants of hydrogen peroxide are:

$$K_{\rm A3} = \frac{a(\rm H^+)a(\rm HO_2^-)}{[\rm H_2O_2]} = 2.24 \times 10^{-12} \,\mathrm{mol}\,\rm L^{-1} \tag{33}$$

9

$$K_{\rm A4} = \frac{a({\rm H}^+)a({\rm O}_2^{2^-})}{a({\rm HO}_2^-)} = 10^{-25}\,{\rm mol}\,{\rm L}^{-1} \tag{34}$$

10

The dissociation constant values for hydrogen peroxide show that it is not very dissociated in solution, so:

$$[H_2O_2] \approx [H_2O_2]_{tot} \tag{35}$$

where [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>tot</sub> is the hydrogen peroxide total concentration. Knowing that  $a(H^+) = 10^{-pH}$ , it follows:

$$a(O_2^{2-}) = \frac{K_{A3}K_{A4}[H_2O_2]_{tot}}{(10^{-pH})^2}$$
(36)

Using eqn (5), the supersaturation ratio expression becomes:

$$S = \sqrt{\frac{\gamma_{\rm UO_2^{2+}}[\rm UO_2^{2+}][\rm H_2O_2]}{10^{-2p\rm H}}} \frac{K_{\rm A3}K_{\rm A4}}{K_{\rm s}}$$
(37)

The uranyl free concentration is determined by solving a system of eqn (14) and (15).

In our experimental study, the solutions are concentrated, leading to a high ionic strength varying from  $10^{-3}$  to 5 mol L<sup>-1</sup>, so approaches such as the Davies and Jones model<sup>11</sup> cannot be applied. This is why we have chosen the Specific Interaction Theory as suitable for the calculation of activity coefficients.

Other methods are adapted to concentrated solutions containing several electrolytes, like the Bromley<sup>12</sup> and Pitzer<sup>13</sup> models. However, the ionic contributions and different parameters required for these models are not available for hydrogen peroxide species and do not fit with the sulphate species.

The SIT has been recently applied in many works. For example, it is used for the speciation study of tin(II) in aqueous solution<sup>14</sup> and for the determination of the stability constants of the cation-cation complex  $\text{NpO}_2^+$  and  $\text{UO}_2^{\ 2^+}$  at infinite dilution.15

The activity coefficient using the Specific Interaction Theory is written as:16

$$\log \gamma_i = -z_i^2 \frac{a\sqrt{I}}{1+b\sqrt{I}} + \sum_i \varepsilon(i,j)m_j$$
(38)

The parameters a and b in the Debye-Hückel term are empirically fixed at the respective values of 0.5091  $L^{1/2}$  mol<sup>-1/2</sup> and 1.5  $L^{1/2}$  mol<sup>-1/2</sup> at 25 °C. *I* (mol  $L^{-1}$ ) is the ionic strength,  $\varepsilon(i, j)$  is the interaction specific coefficient between the *i* and *j* ions opposite charge and  $m_i$  (mol kg<sup>-1</sup>) is the *j* ion molality.

#### Thermodynamics

In order to calculate the supersaturation ratio, the ratio  $\frac{K_{\rm s}}{K_{\rm A3}K_{\rm A4}}$  has to be determined.

Substituting  $a(O_2^{2-})$  and  $a(UO_2^{2+})$  in eqn (6), the solubility product can be linked to the total concentration of hydrogen peroxide, pH, the activity coefficient and the free concentration of the uranyl ion:

$$K_{\rm s} = \gamma_{\rm UO_2^{2+}} \left[ \rm UO_2^{2+} \right]_{eq} \frac{K_{\rm A3} K_{\rm A4} [\rm H_2O_2]_{tot}}{\left( 10^{-\rm pH} \right)^2}$$
(39)

By definition, the solubility of a compound is equal to the sum of the concentrations of all its forms in solution at

Paper

equilibrium. In the UO<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> system corresponding to an acid media (pH  $\sim$  3), all the majority species are shown in eqn (15).

Eqn (14) and (15) are developed in terms of the sulphate and uranyl free concentrations in order to determine the uranyl free concentration by solving this system of eqn (40) and (41):

$$\left[\mathrm{UO}_{2}^{2+}\right]_{\mathrm{tot}} = \left[\mathrm{UO}_{2}^{2+}\right]_{\mathrm{eq}} \begin{pmatrix} 1 + \beta_{\mathrm{UO}_{2}\mathrm{SO}_{4}}\gamma_{\mathrm{UO}_{2}^{2+}}\gamma_{\mathrm{SO}_{4}^{2-}}^{2-} |\mathrm{SO}_{4}^{2-}| + \\ \beta_{\mathrm{UO}_{2}(\mathrm{SO}_{4})_{2}^{2}} \frac{\gamma_{\mathrm{UO}_{2}^{2+}}\gamma_{\mathrm{SO}_{4}^{2-}}^{2}}{\gamma_{\mathrm{UO}_{2}(\mathrm{SO}_{4})_{2}^{2-}}} |\mathrm{SO}_{4}^{2-}|^{2} + \\ \beta_{\mathrm{UO}_{2}(\mathrm{SO}_{4})_{3}^{4-}} \frac{\gamma_{\mathrm{UO}_{2}^{2+}}\gamma_{\mathrm{SO}_{4}^{2-}}^{3}}{\gamma_{\mathrm{UO}_{2}(\mathrm{SO}_{4})_{3}^{4-}}} |\mathrm{SO}_{4}^{2-}|^{3} \end{pmatrix}$$
(40)

$$[SO_4^{2-}]_{tot} = [SO_4^{2-}] \cdot \left(1 + \frac{10^{-pH}\gamma_{SO_4}}{K_{A2}\gamma_{HSO_4}} + \beta_{UO_2SO_4}\gamma_{UO_2^{2+}}\gamma_{SO_4^{2-}}[UO_2^{2+}]_{eq}\right) + \beta_{UO_2(SO_4)^{2-}} \frac{\gamma_{UO_2^{2+}}\gamma_{SO_4^{2-}}^2}{\gamma_{SO_4^{2-}}}[UO_2^{2+}]_{eq}[SO_4^{2-}]^2 + (41)$$

$$\beta_{\rm UO_2(SO_4)_2^2} - \frac{\gamma_{\rm UO_2(SO_4)_2^2}}{\gamma_{\rm UO_2(SO_4)_2^2}} [\rm UO_2^{-+}]_{eq} [\rm SO_4^{-+}]^2 + (\rm eq)^{-1} (\rm eq)^{-1} (\rm SO_4^{-+}]^2 + (\rm eq)^{-1} (\rm eq)$$

$$\beta_{\rm UO_2(SO_4)_3^{4-}} \frac{\gamma_{\rm UO_2^{2+}} \gamma_{\rm SO_4^{2-}}}{\gamma_{\rm UO_2(SO_4)_3^{4-}}} [{\rm UO_2^{2+}}]_{eq} [{\rm SO_4^{2-}}]^3$$

where  $K_{A2}$  is the second dissociation constant of the sulphuric acid and  $\beta_i$  is the equilibrium constant of the *i* complex (Table 1).

The second dissociation constant of sulphuric acid is:

$$K_{\rm A2} = \frac{a({\rm H}^+)a({\rm SO}_4^{2-})}{a({\rm HSO}_4^{-})} = 10^{-1.9} \,\mathrm{mol}\,{\rm L}^{-1} \tag{42}$$

This system takes into account the deviation from ideality by calculating the species activity coefficients by the Specific Interaction Theory (see eqn (38)).

By replacing the uranyl free concentration expression from eqn (40) in eqn (41), the uranium solubility can be obtained:

$$\left[\mathrm{UO}_{2}^{2^{+}}\right]_{\mathrm{tot}} = \frac{K_{\mathrm{s}}(10^{-\mathrm{pH}})^{2}}{K_{\mathrm{A3}}K_{\mathrm{A4}}\gamma_{\mathrm{UO}_{2}^{2^{+}}}[\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}_{2}]_{\mathrm{tot}}} \begin{pmatrix} 1 + \beta_{\mathrm{UO}_{2}\mathrm{SO}_{4}}\gamma_{\mathrm{UO}_{2}^{2^{+}}}\gamma_{\mathrm{SO}_{4}^{2^{-}}}[\mathrm{SO}_{4}^{2^{-}}] + \\ \beta_{\mathrm{UO}_{2}(\mathrm{SO}_{4})^{2^{-}}}\gamma_{\mathrm{UO}_{2}(\mathrm{SO}_{4})^{2^{-}}}^{2^{-}}[\mathrm{SO}_{4}^{2^{-}}]^{2} + \\ \beta_{\mathrm{UO}_{2}(\mathrm{SO}_{4})^{2^{-}}}\frac{\gamma_{\mathrm{UO}_{2}^{2^{+}}}\gamma_{\mathrm{SO}_{4}^{2^{-}}}^{2^{-}}[\mathrm{SO}_{4}^{2^{-}}]^{2} + \\ \beta_{\mathrm{UO}_{2}(\mathrm{SO}_{4})^{4^{-}}}\frac{\gamma_{\mathrm{UO}_{2}^{2^{+}}}\gamma_{\mathrm{SO}_{4}^{2^{-}}}^{2^{-}}[\mathrm{SO}_{4}^{2^{-}}]^{2} + \\ \beta_{\mathrm{UO}_{2}(\mathrm{SO}_{4})^{4^{-}}}\frac{\gamma_{\mathrm{UO}_{2}^{2^{+}}}\gamma_{\mathrm{SO}_{4}^{2^{-}}}^{2^{-}}[\mathrm{SO}_{4}^{2^{-}}]^{2} + \\ \beta_{\mathrm{UO}_{2}(\mathrm{SO}_{4})^{4^{-}}}\frac{\gamma_{\mathrm{UO}_{2}^{2^{+}}}\gamma_{\mathrm{SO}_{4}^{2^{-}}}}{\gamma_{\mathrm{UO}_{2}(\mathrm{SO}_{4})^{4^{-}}}[\mathrm{SO}_{4}^{2^{-}}]^{3}} \end{pmatrix}$$
(43)

If  $[UO_2^{2+}]_{tot}$  is experimentally determined, the ratio  $K_s/K_{A3}K_{A4}$  can be obtained by a regression technique.

### **Experiments**

#### Experimental determination of solubility

The uranyl sulphate solution was prepared by the dissolution of pure uranium trioxide in a sulphuric acid solution heated at about 80 °C. Particles of uranium peroxide were obtained at room temperature by mixing a uranyl sulphate solution with a 30% hydrogen peroxide solution. The X-ray diffraction (XRD) analysis (Fig. 1) of the uranium peroxide shows that it



Fig. 1 XRD diagram of the uranium peroxide crystals initially prepared.

corresponds to pure studtite ( $UO_4 \cdot 4H_2O$ ). A scanning electron microscopy (SEM) photograph is presented in Fig. 2.

The solubility data acquisitions were performed by the dissolution of uranium peroxide powder in aqueous solutions with different sulphate and hydrogen peroxide concentrations and pH values at constant temperature T = 25 °C. The industrial precipitation process of uranium peroxide was performed under different sulphate concentrations and at a pH of around 3, so the solubility study was carried out for sulphate concentrations up to 1 mol L<sup>-1</sup>, hydrogen peroxide concentrations up to 0.4 mol L<sup>-1</sup> and a pH between 2.5 and 3.5. The suspensions were stirred with a magnetic stirring bar in plastic sample pots for one week to reach equilibrium and then the uranium concentrations were measured by ICP-MS analysis. The hydrogen peroxide concentration stability during the experimental time was checked.

#### Crystal growth experiments

The experimental set-up (Fig. 3) consists of a glass baffled batch reactor equipped with a marine propeller. The precipitation was initiated by the rapid injection of a controlled volume of hydrogen peroxide to a uranium sulphate solution charged



Fig. 2 SEM photograph of the uranium peroxide.

**View Article Online** 

CrystEngComm



with a known amount of uranium peroxide crystals. The seed crystals were prepared at room temperature by slowly adding the hydrogen peroxide solution to the uranyl sulphate solution.

To follow the crystal growth, a pH electrode and a homemade program, based on labview, recorded the pH value as a function of time. A computerized acquisition system was used to record the time and pH. In these experiments, we used an FU 20 Yokogawa pH-meter with an accuracy to within 0.001 of a pH value. The pH decrease during a crystal growth test was not higher than 0.1 unit pH (see Fig. 4), so for each experiment, the pH variation does not affect the species in solution.

The crystal growth study was carried out at pH = 3,  $[H_2O_2] = 8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  and  $[SO_4^{2^-}] = 0.3 \text{ mol L}^{-1}$ . The temperature was kept constant at 25 °C. Agitation with a marine propeller was chosen to avoid crystal breakage.

From the reactor, samples were taken for the granulometry measurement. Particle size distributions were measured using a Malvern Master Sizer X. Fig. 5 gives an example of the particle size distributions before and after the growth test. This figure shows that the distribution remains practically unchanged after the crystal growth test. More particularly, there is no appearance of high or small size crystals. A comparison of the two distributions confirms that there is effectively no agglomeration, no breakage and no nucleation.

The method supposed that the second order moment was constant during the crystal growth test. It was calculated with eqn (24). Less than 5% of the initial seed charge precipitated



Fig. 4 pH variation during a crystal growth test.

Granulometric graphs before and after the growth test





and thus the solid concentration variation is negligible. The other terms of eqn (24) are constants so the integral I(t) calculation before and after a test permits the estimation of the second order moment variation. The integrals at the initial time,  $I_{\text{ini}}$ , and final time,  $I_{\text{fin}}$ , are:

$$I_{\rm ini} = 3.54 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$$
 and  $I_{\rm fin} = 3.66 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$ 

The integral I(t) variation during a crystal growth test is about 3% and therefore the second order moment can be considered constant and eqn (25) is checked.

### **Results and discussion**

#### Thermodynamics

A program has been developed to compare the experimental data and the results from the model optimizing the solubility product and the specific interaction coefficient values in the range of values given by te literature.

The ratio  $\frac{K_{\rm s}}{K_{\rm A3}K_{\rm A4}}$  was optimised by the model and its value is 6.07  $\times$  10<sup>-4</sup>.

Fig. 6 shows a comparison of the experimental and calculated uranium solubility for sulphate concentrations included between  $5 \times 10^{-4}$  and 1 mol L<sup>-1</sup>, a pH between 2.5 and 3.5 and hydrogen peroxide concentrations up to 0.4 mol L<sup>-1</sup>.

For our system, the interaction coefficient values from the literature are given in Table 2.

The specific interaction theory supposes that the coefficients,  $\varepsilon$ , are independent of the ionic strength,  $\varepsilon(i, j) = \varepsilon(j, i)$  and  $\varepsilon(i, j) = 0$  if *i* and *j* have the same charge.

For the unknown coefficients, some analogies between ions of the same charge can be made and then we obtain:

$$\epsilon(\text{HSO}_4^{-}, \text{UO}_2^{2+}) \approx \epsilon(\text{ClO}_4^{-}, \text{UO}_2^{2+}) = 0.46 \pm 0.03 \text{ kg mol}^{-121}$$

$$\epsilon(\mathrm{UO}_2(\mathrm{SO}_4)_2^{2^-}, \mathrm{UO}_2^{2^+}) \approx \epsilon(\mathrm{SO}_4^{2^-}, \mathrm{UO}_2^{2^+}) = 0.12 \text{ kg mol}^{-1}$$

 $\epsilon$ (UO<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup>,H<sup>+</sup>) $\approx \epsilon$ (UO<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup>,Na<sup>+</sup>)=-0.12±0.06 kg mol<sup>-1</sup>

Paper



Fig. 6 A comparison of the experimental and calculated uranium solubility in different solution compositions.

Table 2 Specific interaction coefficient values from the literature

	$\varepsilon (\text{kg mol}^{-1})$	)	
$\frac{{SO_4}^{2-}}{{HSO_4}^{-}} \\ UO_2({SO_4})_2^{2-} \\ UO_2({SO_4})_3^{4-}} \\ \\ \end{array}$	UO2 <sup>2+</sup> 0.12 <sup>19</sup> —	$\begin{array}{c} \text{Na}^+ \\ -0.12 \ \pm \ 0.06^{20} \\ -0.01 \ \pm \ 0.02^{21} \\ -0.12 \ \pm \ 0.06^{21} \\ -\end{array}$	$\begin{array}{c} H^{+} \\ 0^{19} \\ -0.01 \ \pm \ 0.02^{20} \\ - \\ - \end{array}$

The interaction coefficient between the  $UO_2(SO_4)_3^{4-}$  and  $UO_2^{2+}$  ions is unknown, so through the similarity with the  $UO_2(SO_4)_2^{2-}$  and  $UO_2^{2+}$  ions, it comes:

$$\varepsilon$$
(UO<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub><sup>4-</sup>, UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>)  $\approx -\varepsilon$ (UO<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub><sup>4-</sup>, Na<sup>+</sup>) = 0.24 kg mol<sup>-1</sup>

Similarly, we write:

$$\varepsilon(\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}, \text{Na}^+) \approx \varepsilon(\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}, \text{H}^+) = -0.24 \text{ kg mol}^{-1}$$

The literature sources (see Table 2) give interaction coefficient values varying in large intervals. For this reason, during the optimisation procedure, some of them were considered as free parameters with the restriction to vary only within the literature intervals. Table 3 lists the interaction coefficients used for the solubility model, where the bold values are the optimized ones.

#### Crystal growth kinetics

To determine the crystal growth mechanism, the best kinetic parameters were identified for each mechanism through an evaluation of the crystal growth test time (see eqn (31)). Fig. 7 compares the calculated time using the optimized kinetic parameters to the experimental time for the following experimental conditions: pH = 3 and  $[SO_4^{2-1}] = 0.3$  mol L<sup>-1</sup>.

The correlation coefficients, *r*, are calculated for each mechanism treatment: r(BCF) = 0.998 and r(B + S) = 0.998, which shows that mathematically, the two mechanisms agree very well with the experimental data. However, the parameter,  $\beta_1$ , for the birth and spread mechanism is negative (see

Table 3 Specific interac	tion coefficient	values used	for the	solubility	model
--------------------------	------------------	-------------	---------	------------	-------

	$\varepsilon \; (\mathrm{kg} \; \mathrm{mol}^{-1})$		
	$UO_2^{2^+}$	Na <sup>+</sup>	$\mathrm{H}^+$
$SO_4^{2-}$	0.12	-0.18	0.046
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.46	-0.03	-0.01
$UO_2(SO_4)_2^{2-}$	0.12	-0.18	-0.12
$UO_2(SO_4)_3^{4-}$	0.24	-0.06	-0.24

Table 4). This has no sense, so the growth rate corresponds to a screw dislocation mechanism.

According to the screw dislocation mechanism and eqn (29), the crystal growth rate is plotted as a function of  $(\tilde{S} \ 1)$  in Fig. 8. It shows that the crystal growth is linearly dependent on  $(\tilde{S} \ 1)$ , so the crystal growth rate can be written as:

$$G = k_{\rm g}(S - 1) \tag{44}$$

with optimized  $k_g = 1.49 \times 10^{-9}$  m s<sup>-1</sup>, which is practically equal to the product  $\alpha_2 \beta_2$ .

From five identical experimental runs performed under the same conditions, the relative error of the method can be estimated to be about 20%, with a 95% confidence level.

In addition, the crystal growth kinetic study was carried out at different impeller speeds and it was experimentally observed that the kinetic constant,  $k_{\rm g}$ , does not depend on the impeller speed (see Table 5). A more profound analysis shows that the effectiveness factor value is 0.99, calculated according to Garside,<sup>22</sup> confirming that the growth process is controlled by the surface integration regime.

Under certain conditions,<sup>23,24</sup> on increasing the supersaturation, the crystal surface undergoes a transition from regular to irregular (rough) growth, for which the rate is also a linear function against supersaturation.<sup>25</sup> In our case, it is not possible to distinguish between BCF screw dislocation (linear growth rate dependence *versus* supersaturation) and irregular dislocation mechanisms. A study under low supersaturation is needed to observe the transition of the BCF law from a quadratic to a linear function, like in the case of barium carbonate.<sup>26</sup>



Fig. 7 Comparison between the calculated time and experimental time for the screw dislocation (grey) and the birth and spread (black) mechanisms.

<b>Fable 4</b> Kinetic parameters of the two mechanisms: pH = 3; stoichiome	etric
conditions: $[SO_4^{2-}] = 0.3 \text{ mol } L^{-1}$	

Birth and spread mechanism		Screw dislocation mechanism	
$\alpha_1 (m s^{-1})$ 4.67 × 10 <sup>-10</sup>	$egin{array}{c} eta_1 \ -1.05 \end{array}$	$\begin{array}{l} \alpha_2(m \ s^{-1}) \\ 1.10 \ \times \ 10^{-8} \end{array}$	$egin{array}{c} eta_2 \ 0.14 \end{array}$



**Fig. 8** Crystal growth rate plot according to eqn (29) as a function of  $(\tilde{S}^{-1})$  for  $(\tilde{S}^{-1})$  included between 0.83 and 0.98.

Table 5 Impeller speed influence on the kinetic constant: pH = 3; stoichiometric conditions:  $[SO_4^{2-}] = 0.3 \text{ mol } L^{-1}$ 

Impeller speed (min <sup>-1</sup> )	$k_{\rm g} ({\rm m}{\rm s}^{-1})$
500 800	$1.49 \times 10^{-9}$ $1.34 \times 10^{-9}$
1000	$1.// \times 10^{-5}$

## Conclusions

A thermodynamic study through solubility experiments allows for the development of a solubility model of uranium peroxide in solutions of complex compositions. The model agrees well with the experimental data and can be successfully used by researchers and industrial workers in the domain of nuclear industry. In addition, the solubility model permits the calculation of the supersaturation ratio during the precipitation process.

According to reaction (3), hydrogen ions are produced so an experimental method was developed to determine the mechanisms and calculate the kinetic parameters of the linear crystal growth rate by recording hydrogen concentration *versus* time. Treatment of the experimental data shows that the mechanism which governs the uranium peroxide growth is the dislocation mechanism.

## Nomenclature

а	activity
$a(i)_{eq}$	equilibrium activity of the ion <i>i</i>
Cs	solid concentration (mol $L^{-1}$ )
g(L)	mass particle size distribution $(m^{-1})$
g	kinetic order of growth

G(t)	linear crystal growth rate (m $s^{-1}$ )
Ι	Ionic strengh (mol $L^{-1}$ )
I(t)	integral $(m^{-1})$
$k_{\rm g}$	growth rate constant (m $s^{-1}$ )
K <sub>a2</sub>	second dissociation constant of sulfuric
	acid (mol $L^{-1}$ )
$K_{a3}, K_{a4}$	dissociation constants of hydrogen perox-
	ide (mol $L^{-1}$ )
Ks	solubility product $(mol^2 L^{-2})$
L	particle size (m)
$m_j$	ion <i>j</i> molality (mol kg)
$m_k$	k <sup>th</sup> order moment of the population den-
	sity distribution $(m^{k-3})$
d <i>M</i>	mass of particles in the size interval (L, L +
	dL) (kg)
$M_{ m c}$	crystal molar mass (kg mol <sup>-1</sup> )
$M_{ m tot}$	total mass of the particles (kg)
dN	number of particles per cubic meter in the
	size interval $(L, L + dL) (m^{-3})$
ns	solid particle quantity (mol)
S	supersaturation ratio
t	time (s)
$t_{\rm exp}$	experimental time (s)
t <sub>calc</sub>	calculated time (s)
$V_{\rm s}$	suspension volume (L)
Vl	volume of solution (L)
α <sub>1</sub> , α <sub>2</sub>	crystal growth kinetic parameters (m s <sup><math>-1</math></sup> )
$\beta_1, \beta_2$	crystal growth kinetic parameters
$\beta_{i}$	equilibrium constant of the complex <i>i</i>
ε <sub>i, j</sub>	interaction coefficient of ions $i$ and $j$ (kg
	$mol^{-1}$ )
γi	activity coefficient of the ion <i>i</i>
$\phi_{\nu}$	volume shape factor
$ ho_{c}$	crystal density (kg $m^{-3}$ )
$\psi(L, t)$	number particle size distribution $(m^{-4})$

## Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the Metallographic and Chemical Analysis Laboratory for the analyses of the uranium peroxide solubility and the Process Integration Laboratory for their help with the pH regulator development. The authors are also thankful to AREVA for sponsoring this PhD study.

## Notes and references

- 1 B. Courtaud, J. Thiry and F. Auger, *Patent*, WO 2010/ 051855, France, 2010.
- 2 B. Courtaud, F. Auger and J. Thiry, in *Uranium 2010*, Saskatoon, Canada, 2010, p. 39.
- 3 R. Djogic, V. Cuculic and M. Branica, *Croat. Chim. Acta*, 2005, 4, 575–580.
- 4 K. A. H. Kubatko, K. B. Helean, A. Navrotsy and P. C. Burns, *Science*, 2003, **302**, 1191–1193.
- 5 D. Gorman-Lewis, P. C. Burns and J. B. Fein, *J. Chem. Thermodyn.*, 2008, **40**, 335–352.

CrystEngComm

Paper

- 6 Measurement of Crystal Growth and Nucleation Rates, ed. J. Garside, A. Mersmann and J. Nyvlt, Rugby, 2nd edn, 2002.
- 7 M. Bertrand-Andrieu, E. Plasari and P. Baron, in *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2004, vol. 82, pp. 930–938.
- 8 Theory of Particulate Processes: Analysis and Techniques of Continuous Crystallization, ed. A. D. Randolph and M. A. Larson, 2nd edn., Academic Press (San Diego), 1988.
- 9 N. N. Greenwood and A. Earnshaw, in *Chemistry of the Elements*, Butterwood Heinemann, 2nd edn, 1997.
- 10 A. I. Moskvin, Radiokhimiya, 1968, 10, 13-21.
- 11 M. S. Sun, D. K. Harris and V. R. Magnuson, *Can. J. Chem.*, 1980, **58**, 1253–1257.
- 12 L. A. Bromley, AIChE J., 1973, 19, 313-320.
- 13 K. S. Pitzer, in *Activity coefficients in electric solutions*, ed. C. Press, Boca Raton, 1991.
- 14 R. M. Cigala, F. Crea, C. De Stefano, G. Lando, D. Milea and S. Sammartano, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2012, 87, 1–20.
- 15 L. Xian, G. X. Tian, W. F. Zheng and L. F. Rao, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 8532–8538.
- 16 T. Vercouter, B. Amekraz, C. Moulin, E. Giffaut and P. Vitorge, *Inorg. Chem.*, 2005, 44, 7570–7581.
- 17 V. Vallet and I. Grenthe, C. R. Chim., 2007, 10, 905-915.
- 18 R. Guillaumont, T. Fanghanel, J. Fuger, I. Grenthe, V. Neck, D. A. Palmer and M. H. Rand, *Update on the Chemical*

Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium, North Holland Elsevier Science Publishers, Amsterdam, The Netherlands, 2003.

- 19 I. Grenthe and B. Lagerman, *Radiochim. Acta*, 1993, **61**, 169–176.
- 20 I. Grenthe, J. Fuger, R. J. M. Konings, R. J. Lemire, A. B. Muller, C. Nguyen-Trung and H. Wanner, *Chemical Thermodynamics of Uranium*, OECD Publications, Paris, France, 2004.
- 21 M. Rand, J. Fuger, V. Neck, I. Grenthe and D. Rai, in *Chemical Thermodynamics*, ed. O. N. A. D. Bank, OECD Publications, Paris, France, 2008, vol. 11, pp. 705, 712, 727, 735, 740.
- 22 J. Garside, Chem. Eng. Sci., 1971, 26, 1425-1431.
- 23 A. Mersmann, *Crystallisation Technology Handbook*, 2nd edn, CRC Press, 2001.
- 24 E. Van Veenendaal, P. J. C. M. Van Hoof, J. Van Suchtelen,
  W. J. P. Van Enckevort and P. Bennema, *J. Cryst. Growth*, 1999, 198, 22–26.
- 25 J. J. De Yoreo and P. Vekilov, in *Biomineralization*, ed. Dove PM, De Yareo JJ, Weiner S, Mineralogical Society of America, Washington DC, 2003, vol. 54, pp. 57–93.
- 26 F. Salvatori, H. Muhr, E. Plasari and J. M. Bossoutrot, *Powder Technol.*, 2002, **128**, 114–123.

## **CHAPITRE III**

## Etudes phénoménologiques

## et lois cinétiques

Différentes méthodes sont décrites dans la littérature pour l'identification des processus élémentaires intervenant lors de la formation des cristaux et la détermination des lois cinétiques associées. Ces méthodes peuvent se classer en différentes catégories selon qu'elles sont basées sur des expérimentations en continu ou en discontinu (batch) et selon qu'elles proposent une détermination simultanée ou individualisée des lois cinétiques.

Si le régime permanent est consommateur de matière et générateur d'effluents, il implique en revanche un traitement mathématique des résultats expérimentaux relativement simple. Au contraire, le régime instationnaire permet de minimiser les volumes de réactifs et d'effluents, mais l'exploitation des données est rendue complexe par l'évolution temporelle des caractéristiques du milieu (sursaturation, distribution de talle...). Le régime stationnaire, attrayant du fait d'une exploitation aisée des données, a fait l'objet de nombreuses publications. Il n'est cependant pas adapté aux études en milieu nucléaire où la consommation de matière radioactive et les volumes d'effluents doivent impérativement être minimisés pour des raisons évidentes de coûts, de sûreté et d'environnement. En régime continu, il est difficile de balayer de larges gammes de sursaturations. Un autre inconvénient du régime permanent est l'identification simultanée de plusieurs paramètres (souvent supérieur à 4) ce qui ne permet pas d'obtenir des résultats fiables et précis.

Sur la base de théories décrites dans la littérature, nous avons ainsi conçu de nouvelles méthodes originales pour étudier expérimentalement les phénomènes de nucléation primaire, de croissance cristalline et d'agglomération. Ces méthodes sont basées sur une approche phénoménologique qui consiste en l'observation individuelle des processus dans des conditions spécifiques permettant de négliger l'influence des autres mécanismes. Adaptées à la manipulation de matière toxique et onéreuse, elles conjuguent à la fois flexibilité expérimentale et exploitation aisée des données.

L'objectif de chapitre est de présenter notre démarche d'étude comprenant le développement des méthodes, la validation des hypothèses et l'analyse des résultats à la lumière des théories phénoménologiques de la cristallisation. Il comporte trois parties, traitant respectivement de la nucléation primaire, de la croissance cristalline et de l'agglomération et rassemble les résultats :

- des thèses de S. Lalleman, S. Planteur, D. Parmentier et de ma thèse,
- des stages ingénieur de G. Marti (ENSIC) et P. Boulanger (ENSIC),
- des stages DUT / licence professionnelle de F. Latzko (Montpellier), G. Garaix (Montpellier), Q. Murat (Lyon), N. Cillières (Montpellier), E. Torregrossa (Montpellier), H. Ezmiro (Montpellier) et M. Dupas (Compiègne).

De nombreuses publications et communications listées dans la première partie sont issues de ces travaux :

 M. Bertrand-Andrieu *et al.* Can. J. Chem. Eng. 2004
 S. Lalleman *et al.* J. Cryst. Growth 2011
 S. Planteur *et al.* Procedia Chem. 2012
 S. Lalleman *et al.* Procedia Chem. 2012
 S. Planteur *et al.* CrystEngComm 2013
 D. Parmentier *et al.* CSTA 2013
 M. Bertrand *et al.* Brevet 2004
 E. Brackx *et al.* Brevet 2012
 M. Andrieu *et al.* SFGP 1999
 Grandjean et al. Global 2009

- 24. S. Lalleman et al. Cristal 6 2010
- **25.** D. Parmentier *et al.* Cristal 6 2010
- **29.** S. Lalleman *et al.* ISIC 18 2011
- **31.** D. Parmentier *et al.* ISIC 18 2011
- 34. D. Parmentier et al. SFGP 2011
- 36. S. Planteur et al. ECCG4 2012
- **37.** S. Lalleman et al. Atalante 2012
- **38.** S. Planteur et al. Atalante 2012
- **40.** D. Parmentier et al. Atalante 2012
- **41.** M. Bertrand et al. 3CG 2012
- 42. S. Planteur et al. Cristal 7 2013
- **45.** S. Lalleman et al. SFGP 2013

## I La nucléation

La nucléation, étape de formation des plus petits germes thermodynamiquement stables dans la solution, correspond aux tous premiers instants de la précipitation. Ce processus reste le moins bien compris et le plus difficile à modéliser cinétiquement du fait de sa rapidité et de la très petite dimension des cristaux formés. Toutes ces caractéristiques rendent son étude particulièrement délicate. C'est pourquoi, peu de méthodes sont décrites dans la littérature pour étudier la nucléation au cours d'une précipitation.

En 1969, Nielsen, pionnier dans l'étude de la nucléation, propose une méthode de type "stopped-flow" pour déterminer les lois cinétiques de nucléation primaire de plusieurs sels. Cette méthode reste à la base de la très grande majorité des études cinétiques de nucléation primaire décrites dans la littérature ; son application s'étend aux nouvelles techniques telles que les réseaux de neurone *[Yang et Wei 2006]* ou les systèmes microfluidiques *[Laval et al. 2007]*.

## I.1 Proposition d'une nouvelle méthode pour interpréter les temps d'induction

Le temps d'induction correspond au temps écoulé entre le mélange des réactifs et l'apparition d'un trouble en solution. L'avantage de l'étude des temps d'induction est que les expérimentations sont simples et rapides. Elle nous permet d'obtenir des renseignements précieux quant aux comportements des systèmes d'orienter des études cinétiques ultérieures. Avant de s'engager sur des acquisitions de lois cinétiques, nous recommandons de s'attarder en premier lieu sur les temps d'induction. Dans la littérature, les auteurs *[Walton 1969, Söhnel and Mullin 1988, Söhnel and Garside 1992]* considèrent le temps d'induction comme la somme des temps caractéristiques des processus de nucléation et de croissance cristalline qui permet aux germes de devenir détectables :

 $t_{ind} = t_{nucléation} + t_{croissance}$ 

Or, dans les thèses de S. Planteur et de D. Parmentier, nous avons vérifié que le temps d'induction ne peut être assimilé à une simple somme et nous proposons une nouvelle méthode pour exploiter les résultats expérimentaux obtenus lors de la mesure des temps d'induction.

## I.1.1 <u>Mise en œuvre expérimentale</u>

Les expérimentations sont menées en batch dans un réacteur agité équipé de chicanes. Le temps d'induction, qui correspond à l'apparition d'un trouble dans la solution peut être mesuré visuellement ou à l'aide d'un capteur optique. L'un des réactifs est initialement introduit dans le réacteur et le test consiste à ajouter très rapidement le second réactif. La Figure III.1 présente, à titre d'exemple, le montage utilisé pour l'étude des temps d'induction des oxalates mixtes. Le déclenchement de la précipitation est suivi à l'aide d'une fibre optique plongeant au sein de la solution et reliée à un spectrophotomètre. La transmittance est mesurée en continu, avec des fréquences d'enregistrement toutes les millisecondes. Les procédés de précipitation dans l'industrie nucléaire : études phénoménologiques et hydrodynamiques



Avant précipitation



Après précipitation

Figure III.1 : Exemple de montage expérimental de mesure des temps d'induction [Thèse de D. Parmentier 2012]

## I.1.2 Nouveau traitement mathématique

Le traitement mathématique des mesures expérimentales est basé sur le bilan de population en réacteur fermé, en considérant les phénomènes de nucléation et de croissance :

$$G(t)\frac{\partial\varphi(L,t)}{\partial L} + \frac{\partial\varphi(L,t)}{\partial t} = R_{N}(t)\,\delta(L)$$
(III.1)

avec L la taille cristalline, t le temps,  $\varphi(L,t)$  la distribution de taille en nombre, G(t) la vitesse de croissance cristalline et R<sub>N</sub>(t) la vitesse de nucléation.

Au cours du test, la variation de la sursaturation est extrêmement faible de sorte qu'il est possible de considérer la sursaturation, et donc les vitesses de nucléation et de croissance constantes. Dans ces conditions, le bilan de population présente une solution analytique :

$$\varphi(\mathbf{L}, \mathbf{t}) = \frac{\mathbf{R}_{N0}}{\mathbf{G}_0} \operatorname{H}(\mathbf{G}_0 \times \mathbf{t} - \mathbf{L})$$
(III.2)

avec H la fonction de Heavyside

 $R_{N0}$  et  $G_0$ : les cinétiques associées à la sursaturation initiale à t = 0.

Le moment d'ordre 3 peut alors être calculé selon la formule suivante :

$$m_{3}(t) = \int_{0}^{\infty} L^{3} \varphi(L, t) dL = \frac{R_{N0}}{G_{0}} \int_{0}^{G_{0}t} L^{3} dL = \frac{R_{N0}}{G_{0}} \frac{(G_{0} \times t)^{4}}{4}$$
(III.3)

La mesure du temps d'induction dépend de la sensibilité du capteur vis-à-vis de la turbidité. Au temps d'induction  $t_{ind}$ , la quantité de matière formée correspond à la plus petite concentration de solide détectable par le capteur :

$$t_{ind} = \left(\frac{4 m_3^*}{R_{N0} \times G_0^{-3}}\right)^{1/4} \text{ avec } m_3^* = \frac{C_c^* M_c}{\phi_v \rho_c}$$
(III.4) et (III.5)

 $C_c^*$  correspond à la plus petite concentration de solide détectable en suspension, M<sub>c</sub> la masse molaire des cristaux,  $\phi_v$  le facteur de forme et  $\rho_c$  la densité des cristaux.

La vitesse de nucléation primaire comprend la nucléation primaire homogène et la nucléation primaire hétérogène :

$$R_{N} = R_{N,hom} + R_{N,het}$$
(III.6)

L'équation (III.4) permet alors d'aboutir à une relation entre le temps d'induction et les temps d'induction partiels homogène et hétérogène :

$$\frac{1}{t_{ind}^4} = \frac{R_{N,hom0} G_0^3}{4 m_3^*} + \frac{R_{N,het0} G_0^3}{4 m_3^*} = \frac{1}{t_{ind,hom}^4} + \frac{1}{t_{ind,het}^4}$$
(III.7)

En considérant une loi cinétique de nucléation de type Volmer et Weber et une loi de croissance cristalline qui suit une loi en puissance :

$$R_{N}(t) = A.exp\left(\frac{B}{\ln^{2}(S(t))}\right)$$
 et  $G(t) = k_{g}s^{g} = k'_{g}(S(t)-1)^{g}$  (III.8) et (III.9)

avec S le rapport de sursaturation, s la sursaturation absolue, A et B les paramètres cinétiques de nucléation et g, k<sub>g</sub>, k'<sub>g</sub> les paramètres cinétiques de croissance, la relation entre le temps d'induction et la sursaturation devient :

$$\mathbf{t}_{\text{ind}} = \left(\mathbf{S}_0 - 1\right)^{-3g_4} \left(\alpha_{\text{homo}} \exp\left(\frac{-\mathbf{B}_{\text{homo}}}{\ln^2(\mathbf{S}_0)}\right) + \alpha_{\text{hetero}} \exp\left(\frac{-\mathbf{B}_{\text{hetero}}}{\ln^2(\mathbf{S}_0)}\right)\right)^{-1/4}$$
(III.10)

avec 
$$\alpha_{hom} = \frac{A_{homo} k_g^{'3} \phi_v \rho_c}{4 C_c^* M_c}$$
 et  $\alpha_{het} = \frac{A_{hetero} k_g^{'3} \phi_v \rho_c}{4 C_c^* M_c}$  (III.11) et (III.12)

Le temps d'induction ne peut donc pas être décrit par la somme de deux temps caractéristiques de phénomènes consécutifs (nucléation et croissance) comme le montrent les formules (III.4) et (III.10).

Ainsi à partir de la mesure expérimentale des temps d'induction à différentes sursaturations, il est possible d'estimer les paramètres du  $B_{homo}$  et  $B_{hetero}$  et d'identifier la sursaturation de changement de régime de nucléation primaire.

Remarque : La relation (III.7) est en accord avec les formules proposées par Kashchiev [2000], Nielsen [1964] ou Söhnel et Mullin [1988]. En effet, comme l'explique Kashchiev et *al.* [2003], la formule qui relie le temps d'induction aux cinétiques est dépendante de la technique de détection de l'état de métastabilité de la solution :

- détection du nombre de nucléi :  $t_{ind} \alpha \frac{1}{R_{NO}}$
- détection de la fraction massique de phase cristalline formée :  $t_{ind} \alpha \left(\frac{1}{R_{ND} \times G_0^3}\right)^{1/2}$
- ou détection du changement de l'intensité lumineuse transmise :  $t_{ind} \alpha \left(\frac{1}{R_{N0} \times G_0^{-6}}\right)^{1/7}$

A titre d'illustration, la Figure III.2 compare les temps d'induction mesurés expérimentalement à température ambiante dans le cas de la précipitation du peroxyde d'uranium à ceux calculés à partir des paramètres optimisés de la relation (III.10) indiqués dans le Tableau III.1.

$\alpha_{\rm hom}~({\rm s}^{-4})$	$B_{ m hom}$	$\alpha_{het} (s^{-4})$	$B_{_{hetero}}$
6,30 10 <sup>-7</sup>	897	1,30 10 <sup>-15</sup>	73

Tableau III.1 : Paramètres liés au temps d'induction pour g=1



Figure III.2 : Comparaison entre les temps d'induction expérimentaux et calculés du peroxyde d'uranium - Tambiante [Thèse de S. Planteur 2012]

Un autre exemple est donné sur La Figure III.3 qui compare les temps d'induction mesurés expérimentalement pour l'oxalate mixte uranium IV – néodyme III en fonction de la composition de la phase solide (cf. chapitre II).



Figure III.3 : Influence de la composition de la phase solide sur les temps d'induction de l'oxalate U-Nd – T° ambiante – x = titre molaire du pôle pur AB défini par (II.40) [Thèse de D. Parmentier 2012]

## I.2 Conception d'un dispositif de mesure des cinétiques de nucléation primaire

Pour mesurer des cinétiques de nucléation primaire, nous avons conçu un appareil original basé sur l'approche de Nielsen, qui a fait l'objet d'un brevet CEA, AREVA et le LSGC de Nancy (aujourd'hui LRGP : Laboratoire Réactions et Génie des Procédés) [12. Bertrand et al. Brevet 2004]. Cet appareil garantit la maîtrise du mélange des réactifs jusqu'à l'échelle moléculaire. Compact et simple d'utilisation, il présente l'avantage d'être adapté à de nombreux environnements, dont notamment la manipulation en boîte-à-gants.

Cet appareil continue à être utilisé dans le milieu nucléaire et même en dehors, comme par exemple dans le cas d'études menées par ARKEMA sur la précipitation polyphasique (gaz, liquide, solide) du carbonate de baryum.

## I.2.1 Principe de la méthode et du fonctionnement de l'appareil

Une photo de l'appareil de nucléation ainsi qu'un schéma de principe sont donnés sur la Figure III.4. L'objectif est d'isoler le processus de nucléation et de rendre les germes formés détectables afin de pouvoir déterminer des lois cinétiques. La nucléation correspond à un nombre de germes formés par unité de volume et de temps.



Figure III.4 : Photos et schéma de principe du dispositif de mesure des cinétiques de nucléation [Bertrand *et al.* Brevet 2004] – en bas à droite : appareil en boîte-à-gants pour les études sur les actinides

Deux réservoirs, contenant les réactifs de précipitation, sont reliés à un système à ressort, permettant d'injecter simultanément les réactifs dans un tube de nucléation, où ils sont mélangés très rapidement. La forte sursaturation ainsi créée dans le tube déclenche le processus de nucléation primaire. Le mélange est aussitôt dilué dans un grand volume agité, de façon à faire chuter la sursaturation pour stopper la nucléation. Dans ce volume de dilution, les conditions assurent la croissance des germes jusqu'à une taille détectable, tout en évitant les phénomènes de nucléation, brisure et agglomération. A la fin de l'expérience, le nombre de cristaux formés dans le tube de nucléation est obtenu à partir de la mesure de la distribution de tailles. Les réservoirs étant thermostatés, il est possible d'étudier l'influence de la température.

Le mélange étant très rapide, la sursaturation dans le tube est homogène et reste pratiquement constante, puisque la nucléation consomme très peu de matière. Par conséquent, la vitesse de nucléation ne varie pas. Les cristaux sont formés uniquement dans le tube de nucléation, de volume  $V_{tube}$ , pendant le temps d'écoulement t<sub>ec</sub> du volume des réactifs  $V_{reac}$ . Pendant le test, le tube correspond à un réacteur ouvert, de sorte que le nombre de germes s'obtient par le bilan suivant :

$$N = R_N V_{reac} \tau = R_N V_{tube} t_{ec}$$
(III.13)

où  $\tau\,$  est le temps de passage dans le tube de nucléation et N le nombre de germes formés dans le tube.

Chaque expérience permet de mesurer une vitesse de nucléation correspondant à une sursaturation donnée. Le temps d'écoulement est classiquement de l'ordre de 0,4 s.

## I.2.2 Qualification et validation de la méthode

La méthode repose sur plusieurs hypothèses que nous avons vérifiées sur chaque système étudié afin de garantir la mesure des cinétiques de nucléation :

1. <u>Seul le processus de nucléation a lieu dans le tube</u>

Cette hypothèse est vérifiée à partir de l'étude préliminaire des temps d'induction. Pour nos systèmes, seule la nucléation se déclenche dans le tube de nucléation puisque le temps de séjour, de l'ordre de 10 ms, est bien inférieur à la période d'induction, supérieure à 250 ms dans nos études.

2. Seul le processus de croissance a lieu dans le volume de dilution

Cette hypothèse est validée à la fois par des analyses granulométriques et des observations par microscopie électronique à balayage (MEB). Les distributions de tailles cristallines mesurées en fin d'expérience mettent en avant des populations monodisperses centrées sur de faibles tailles, comme l'illustre la Figure III.5 pour l'oxalate de néodyme III. Les photos MEB permettent également de vérifier la formation de monocristaux homogènes de caractéristiques similaires. Des exemples sont présentés sur la Figure III.6 pour différents oxalates et peroxydes.

Ces résultats impliquent que les cristaux ont tous vécu la même histoire et que les phénomènes de brisure, d'agglomération ou de nucléation au sein du volume de dilution peuvent être négligés.

D'autre part, selon les recommandations de Nielsen, de la gélatine est ajoutée dans le volume de dilution à une concentration de 2 g/L afin de bloquer les phénomènes d'agglomération après le quench. Les temps d'induction mesurés en présence de gélatine sont plus élevés qu'en l'absence de gélatine (trois fois plus élevés dans le cas des oxalates simples par exemple). Cette dernière permet donc

non seulement de limiter l'agglomération, mais également de freiner les phénomènes de nucléation dans le volume de dilution.



Figure III.5 : Exemples de distribution de tailles volumique obtenue en fin de test de nucléation – Cas de l'oxalate de néodyme III [Thèse de M. Andrieu 1999]



Monocristaux de peroxyde d'U

Monocristaux d'oxalate de Nd

Figure III.6 : Exemples de photos MEB d'échantillons de cristaux en fin de test de nucléation

## 3. Très bon micromélange des réactifs à l'entrée du tube

Pour étudier le phénomène de nucléation, la mise en contact des réactifs à l'entrée du tube de nucléation doit être extrêmement rapide de façon à garantir une limitation par la cinétique de la réaction chimique et non par la cinétique de mélange. Pour quantifier ce temps de mise en contact des réactifs, l'appareil breveté a été caractérisé à la fois à l'échelle moléculaire par des tests de micromélange (test "iodure/iodate" *[Guichardon et Falk 2000]*) et à l'échelle du réacteur par des tests de décoloration instantanée.

Trois mélangeurs de type jets d'impact ont été comparés du point de vue de leur performance de mélange (cf. Figure III.7).



- Tube en Y : angle à 90 °

- Tube en T : angle à 180°



- Tube Hartridge-Roughton: angle à 180° avec arrivées des réactifs décalées (utilisé par Nielsen)

Figure III.7 : 3 mélangeurs testés pour la mise en contact des réactifs à l'entrée du tube de nucléation

Les résultats, qui sont détaillés au chapitre IV traitant de l'hydrodynamique, montrent que la configuration "Hartridge-Roughton" conduit aux meilleures performances de mélange, avec des temps de micromélange de l'ordre de la milliseconde [**18**. Bertrand *et al.* 2006]. Ainsi l'appareil breveté a été équipé d'un mélangeur Hartridge-Roughton, ce qui permet de garantir une très bonne maîtrise de l'état de mélange dans le tube de nucléation. Dans la littérature, les auteurs décrivent généralement de manière qualitative les performances de leurs équipements, précisant simplement que le mélange est très rapide sans fournir de valeurs de temps de micromélange. Il est par conséquent difficile de comparer l'appareil breveté.

4. Dilution instantanée à la sortie du tube

En sortie du tube de nucléation, la solution est diluée dans un large volume d'eaux mères, afin de faire chuter la sursaturation et de stopper la nucléation. Si le temps de mélange dans le volume de dilution est trop long, de fortes sursaturations vont persister localement conduisant à la formation de nouveaux cristaux dans le volume de dilution. Il ne sera alors plus possible de compter le nombre de germes formés dans le tube de nucléation.

Le temps de micromélange dans la cuve lors de la dilution peut être estimé à l'aide de l'équation de Baldyga [1984] :

$$t_{\text{micromel}} = 17,24 \sqrt{\frac{\nu}{\epsilon}}$$
(III.14)

avec v la viscosité cinématique et  $\varepsilon$  la puissance locale.

La puissance locale dissipée par la turbine Rushton est proportionnelle à la puissance moyenne  $\bar{\varepsilon}$ :

$$\varepsilon = \phi.\overline{\varepsilon} = \phi.\frac{N_p.N^3.d^5}{V_{dilution}}$$
(III.15)

avec  $\phi$  le coefficient de proportionnalité, N<sub>p</sub> le nombre de puissance, N la vitesse d'agitation, d le diamètre de la turbine et V<sub>dilution</sub> le volume de dilution.

Le tube de nucléation étant placé dans le jet de refoulement de la turbine, le coefficient de proportionnalité peut être estimé à 10. Le nombre de puissance est égal à 5,5 pour une turbine Rushton à 6 pales. Ainsi pour une vitesse d'agitation de 1500 tr.min<sup>-1</sup>, un volume de dilution de 500 mL et en assimilant la viscosité cinématique à celle de l'eau (10<sup>-6</sup> m.s<sup>-1</sup>), le temps de micromélange lors de la dilution vaut 1,8 ms ; il est donc très rapide par rapport au temps d'induction, temps nécessaire pour que la nucléation se poursuive. D'autre part, au cours de l'homogénéisation du volume de dilution, le nombre de germes varie dans la mesure où certaines particules formées dans le tube se dissolvent et où d'autres apparaissent dans le volume de dilution. La qualité du micromélange dans le volume de dilution permet de limiter ces deux phénomènes. Nous pouvons considérer qu'en moyenne les deux processus s'équilibrent et que le nombre de germes ne varie pas au cours de la dilution.

Dans ces conditions, le mélange réalisé permet une chute brutale de la sursaturation et garantit ainsi l'arrêt du processus de nucléation dans le volume de dilution.

## **I.3** Exemples d'application sur des composés simples et mixtes de lanthanides et d'actinides

Nous avons utilisé cet appareil pour déterminer les cinétiques de nucléation primaire homogène et hétérogène des oxalates de lanthanides et d'actinides, simples ou mixtes et des peroxydes. Les cinétiques de nucléation primaires homogène et hétérogène obtenues sont en accord avec la théorie de Volmer et Weber [1926] [Nielsen 1961, Nielsen 1969, Kashchiev 2000] :

$$R_{N} = A_{0} \exp\left(-\frac{E_{a}}{RT}\right) \exp\left(-\frac{B}{(\ln S)^{2}}\right)$$
(III.16)

avec  $R_{N}$ ; vitesse de nucléation (m<sup>-3</sup>.s<sup>-1</sup>),

- $A_0$ : facteur pré-exponentiel (m<sup>-3</sup>.s<sup>-1</sup>),
- R : constante des gaz parfaits (J/mol.K),
- B : facteur exponentiel,
- T : température (K),
- S : rapport de sursaturation,
- E<sub>a</sub> : énergie d'activation du processus de nucléation.

Pour une nucléation primaire homogène, en assimilant les germes à des sphères, le paramètre cinétique B est donné par :

$$B = \frac{16 \pi}{3} \frac{\theta^3 V_m^2}{(k T)^3}$$

avec  $\theta$ : tension interfaciale

V<sub>m</sub> : volume moléculaire de la substance précipitée

k : constante de Boltzman

Les mesures de répétabilité, basées sur cinq expériences identiques, indiquent une précision expérimentale de l'ordre de 30 %, ce qui est satisfaisant étant donné les écarts importants observés dans la littérature. En effet, Aoun *et al. [1996]* ont rassemblé les lois cinétiques proposées par différents auteurs pour le sulfate de baryum et ont pu constater des écarts atteignant un facteur  $10^6$  sur la cinétique de nucléation. Notons que les cinétiques hétérogènes, fortement dépendantes de l'environnement (présence d'impuretés, effet des parois...), sont difficilement extrapolables.

## I.3.1 Cas des oxalates simples

Le Tableau III.2 rassemble les paramètres cinétiques mesurés sur les oxalates d'uranium IV et de néodyme III sur une large gamme de conditions opératoires.

## Tableau III.2 : Paramètres cinétiques de nucléation pour les oxalates de Nd(III) et d'U(IV) [Thèse de M. Andrieu 1999]

Paramètres cinétiques	Nd <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ,10 H <sub>2</sub> 0	U(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ,6 H <sub>2</sub> O	
	Homogène	Homogène $S > 210$	Hétérogène S < 210
4 ( - <b>3</b> - <b>1</b> )	2 1 0 3 4	0 × 210	2 1036
$A_0 (m^{-3}.s^{-1})$	3 1051	4 1051	3 1050
В	171	91	32
Ea (kJ.mol <sup>-1</sup> )	84	182	102
S de changement de régime		210	

Les cinétiques de nucléation de l'oxalate d'uranium IV ont été mesurées expérimentalement pour des rapports de sursaturation dans le tube de nucléation variant de 50 à 4000, des concentrations d'acide nitrique comprises entre 0,5 et 2 mol.L<sup>-1</sup> et pour des températures allant jusqu'à 50°C. Le changement de régime a lieu à une sursaturation de l'ordre de 210. La Figure III.8 montre un bon accord entre les cinétiques expérimentales et calculées, les indices de corrélation étant 0,96 pour la nucléation primaire homogène et 0,98 pour la nucléation primaire hétérogène [**3**. M. Bertrand-Andrieu *et al.* Can. J. Chem. Eng. 2004].



Figure III.8 : Oxalate d'uranium IV - Comparaison des cinétiques de nucléation expérimentales et calculées [Thèse de M. Andrieu 1999]

De même, la cinétique de nucléation de l'oxalate de néodyme III a été mesurée pour des rapports de sursaturation de 50 à 2300 et pour des températures allant jusqu'à 60°C. Sur la Figure III.9, nous pouvons constater une bonne cohérence entre les cinétiques calculées et expérimentales. L'indice de corrélation est de 0,98. Du fait d'une très faible solubilité de l'oxalate de néodyme, nous n'avons pas réussi à déterminer la loi de nucléation primaire hétérogène.



Figure III.9 : Oxalate de néodyme III - Comparaison des cinétiques de nucléation calculées et expérimentales [Thèse de M. Andrieu 1999]

## I.3.2 Cas des oxalates mixtes

Dans la littérature, les auteurs proposent d'appliquer aux solutions solides les lois cinétiques des systèmes simples en considérant des paramètres cinétiques qui, de même que la sursaturation, sont fonction de la composition de la phase solide :

$$R_{N}(x) = A(x) \cdot \exp\left\{-\frac{B(x)}{\left[\ln S(x)\right]^{2}}\right\}$$
(III.17)

Les résultats que nous avons obtenus dans le cadre de la thèse de D. Parmentier [13. D. Parmentier *et al.* CSTA 2013 - 31. D. Parmentier *et al.* ISIC 18 2011 - 34. D. Parmentier *et al.* SFGP 2011 - 40. D. Parmentier et al. Atalante 2012] sont en accord avec la loi de Volmer et Weber [1926], comme le montre la Figure III.10 qui représente la cinétique de nucléation du système uranium IV – néodyme III pour une composition de la phase solide telle que x = 0,4. Les sursaturations sont calculées selon le formalisme présenté au chapitre II.



Figure III.10 : Cinétique de nucléation primaire de l'oxalate mixte U-Nd pour x = 0,40 [Thèse de D. Parmentier 2012]

Les lois cinétiques correspondantes sont :

- nucléation primaire homogène :

$$R_{N,hom}(x=0,4) = 1,86 \cdot 10^{22} \cdot exp\left\{-\frac{6,40}{[\ln S(x)]^2}\right\}$$
(III.18)

- nucléation primaire hétérogène :

$$R_{N,het}(x = 0,4) = 2,10 \cdot 10^{20} \cdot \exp\left\{-\frac{3,20}{[\ln S(x)]^2}\right\}$$
(III.19)

Notre étude a clairement mis en avant une influence de la composition de la solution solide sur les paramètres cinétiques. La Figure III.11 rassemble les résultats pour 4 compositions : x=0,1-0,4,-0,6 et 0,8.

*Les procédés de précipitation dans l'industrie nucléaire : études phénoménologiques et hydrodynamiques* 



Figure III.11 : Cinétique de nucléation primaire de l'oxalate mixte uranium-néodyme pour différentes compositions [Thèse de D. Parmentier 2012]

Des lois empiriques peuvent être proposées pour les paramètres cinétiques en fonction de la composition de la phase solide x. Le paramètre exponentiel B dépend de la tension interfaciale et du volume moléculaire qui sont des fonctions linéaires de la composition de la solution solide. Nous avons alors proposé des lois empiriques de type linéaire fonction de la fraction molaire du pôle pur initialement présent en phase aqueuse (cf. Chapitre II - § II.3) :

$$R_{N,hom}(y) = (-29,5 y^{2} + 26,6 y - 1,1) \cdot 10^{22} \cdot exp\left(-\frac{-25,0.y^{2} + 23,5.y + 1,9}{\ln^{2}(S(y))}\right)$$
(III.20)

$$R_{N,het}(y) = (-48,6 y^{2} + 40,7 y + 2,5) \cdot 10^{20} \cdot exp\left(-\frac{-5,1 y^{2} + 4,3 y + 0,9}{\ln^{2}(S(y))}\right)$$
(III.21)

La comparaison entre les lois théoriques et les données expérimentales pour la nucléation primaire homogène et hétérogène est représentée sur la Figure III.12. Les lois proposées représentent de façon très satisfaisante les données expérimentales obtenues pour toutes les compositions étudiées.



Figure III.12 : Comparaison entre les lois cinétiques et les données expérimentales pour la nucléation primaire homogène et primaire hétérogène – Oxalate mixte U-Nd [Thèse de D. Parmentier 2012]
## I.3.3 Comparaison des cinétiques de nucléation primaire des oxalates simples et mixtes

Il est particulièrement intéressant de s'attarder sur l'analyse des lois obtenues pour les oxalates simples et mixtes. Le Tableau III.3, qui regroupe l'ensemble des paramètres cinétiques, met en avant un paramètre préexponentiel plus élevé pour la solution solide que pour les oxalates simples (facteur 100 à 1000 pour  $A_{hom}$  et  $A_{het}$ ) et inversement un paramètre exponentiel B nettement plus faible. Ce dernier étant, proportionnel à l'énergie libre d'activation, cela signifie que la barrière énergétique à franchir pour former les cristaux est plus basse pour les oxalates mixtes que pour les oxalates simples. La nucléation des oxalates mixtes est donc cinétiquement favorisée, ce qui explique la formation d'une solution solide lorsque des ions oxaliques sont ajoutés à une solution de lanthanides et d'actinides en milieu nitrique.

	$A_{hom} (m^{-3} s^{-1})$	$B_{hom}$	$A_{het} (m^{-3}s^{-1})$	B <sub>het</sub>
Oxalate mixte U-Nd $x_1 = 0.80$	$(6.78 \pm 2.2) \ 10^{21}$	4.79 ±0.5	$(1.31 \pm 0.6) 10^{20}$	1.05 ±0.3
Oxalate mixte U-Nd $x_1 = 0.60$	$(1.89 \pm 1.6) \ 10^{22}$	6.33 ±1.6	$(6.86 \pm 2.6) \ 10^{20}$	1.63 ±0.2
Oxalate mixte U-Nd $x_1 = 0.40$	$(1.86 \pm 1.2) \ 10^{22}$	6.40 ±0.7	$(2.10 \pm 1.9) \ 10^{20}$	3.20 ±1.4
Oxalate simple d'U	$(1.2 \pm 0.4) 10^{19}$	85 ±14.2	$(2 \pm 0.6) 10^{18}$	33.4 ±6.6
Oxalate simple de Nd oxalate	$(9.8\pm5)\ 10^{19}$	206 ±25		

Tableau III.3 : Comparaison des paramètres cinétiques de nucléation primaire entre la solution solide uranium – néodyme et les oxalates simples [13. D. Parmentier *et al.* CSTA 2013]

# II Nouvelle méthode expérimentale de détermination des cinétiques de croissance cristalline

L'approche expérimentale de l'étude de la croissance cristalline dépend de l'information recherchée. L'observation de l'évolution des différentes faces et des changements de forme se font à partir d'un seul cristal, isolé et fixé dans une cellule de croissance. Par contre, l'acquisition de grandeurs moyennes indépendantes des propriétés individuelles des cristaux, qui interviennent dans les bilans de population et le dimensionnement des réacteurs industriels, porte sur un large échantillon de particules solides. Pour étudier les mécanismes de croissance, nous avons développé une nouvelle méthode expérimentale en réacteur discontinu, basée sur une charge cristalline initiale contrôlée et sur le suivi de la diminution de la sursaturation en solution [3. M. Bertrand-Andrieu *et al.* Can. J. Chem. Eng. 2004 –9. S. Planteur *et al.* Procedia Chem. 2012 - 12. S. Planteur *et al.* CrystEngComm 2013 - 17. Andrieu et al. SFGP 1999 – 36. S. Planteur et al. ECCG4 2012 - 38. S. Planteur et al. Atalante 2012]. Elle est adaptée aux systèmes caractérisés par une croissance rapide et permet d'étudier les différents types de régimes (chimique, diffusionnel ou intermédiaire).

## II.1 Une nouvelle méthode batch

La méthode consiste à introduire une masse importante de particules solides dans un réacteur batch parfaitement agité, préalablement rempli d'une solution contenant l'un des réactifs à précipiter. Une fois le mélange homogène, un volume de solution du second réactif à précipiter est introduit selon une injection échelon afin de déclencher le processus de croissance cristalline. L'agitation doit maintenir les cristaux en suspension pour que l'ensemble des faces cristallines soit en contact avec la solution, tout en évitant les phénomènes de brisure.

Du point de vue du suivi analytique, la croissance cristalline peut être observée à partir des phases liquide ou solide. Dans notre cas, la charge initiale de cristaux introduite étant importante, le milieu est caractérisé par une forte teneur en particules dont les caractéristiques évoluent peu au cours du test. Il est alors préférable de suivre les informations à partir de la phase liquide où les concentrations évoluent significativement. La méthode analytique doit être adaptée aux espèces qui entrent en jeu dans la réaction de précipitation. La spectrophotométrie a été appliquée au suivi en continu des lanthanides et actinides, tandis que, dans le cas de la précipitation du peroxyde d'uranium, c'est le pH qui a été suivi au cours du test.

Le montage utilisé pour l'étude des oxalates est représenté sur les Figures III.13 et III.14. La mesure dynamique de la concentration des cations par spectrophotométrie est réalisée dans une boucle de recirculation équipée en entrée d'un filtre permettant d'éviter la présence des cristaux dans la cellule optique. Le volume de la boucle de recirculation correspond à moins de 10% du volume de la solution de croissance.



Figure III.13 : Schéma de principe du montage d'étude de la croissance cristalline – Etude des oxalates



Figure III.14 : Montage expérimental d'étude de la croissance cristalline – Etude des oxalates - à droite : en boîte-à-gants

Des cellules avec des parcours optiques allant jusqu'à 20 cm sont utilisées afin de pouvoir mesurer de faibles sursaturations. Le pic caractéristique du néodyme se situe à 575 nm et celui de l'uranium à 650 nm. Dans le cas de l'étude de l'oxalate mixte, les concentrations des deux cations peuvent être suivies simultanément (cf. Figure III.15).

*Les procédés de précipitation dans l'industrie nucléaire : études phénoménologiques et hydrodynamiques* 



Figure III.15 : Comparaison de spectre d'une solution U(IV) – Nd(III) aux spectres de l'U(IV) et du Nd(III) [Thèse de D. Parmentier 2012]

La Figure III.16 donne un exemple d'évolution du spectre de la solution au cours d'un test de croissance appliqué à l'oxalate d'uranium IV et la Figure III.17 la conversion en termes de sursaturation.



Figure III.16 : Evolution du spectre au cours de la croissance cristalline de l'oxalate d'uranium IV [Thèse de M. Andrieu 1999]



Figure III.17 : Exemple de suivi de la diminution de la concentration d'uranium IV [Thèse de M. Andrieu 1999]

De même, la Figure III.18 présente la variation du pH lors d'un test de croissance du peroxyde d'uranium.



Figure III.18 : Exemple d'évolution du pH au cours d'un test de croissance cristalline du peroxyde d'uranium [Thèse de S. Planteur 2013]

## II.2 Traitement mathématique en fonction du régime

Dans un réacteur fermé parfaitement agité, en l'absence de nucléation, brisure et agglomération et en considérant une vitesse de croissance indépendante de la taille cristalline (l'hypothèse de McCabe), le bilan de population s'écrit :

$$\frac{\partial \varphi(L,t)}{\partial t} + G(t) \frac{\partial \varphi(L,t)}{\partial L} = 0$$
 (III.22)

ou en terme de moments :

$$\frac{d m_{k}(t)}{d t} = k G(t) m_{k-1}(t)$$
(III.23)

La concentration de la phase solide, notée  $C_S$ , est reliée au moment d'ordre 3 par la relation suivante :

$$C_{s}(t) = \frac{\phi_{v}\rho_{c}}{M_{c}} \int_{0}^{\infty} L^{3} \phi(L,t) dL = \frac{\phi_{v}\rho_{c}}{M_{c}} m_{3}(t)$$
(III.24)

La densité de population  $\varphi(L, t)$  est reliée à la distribution de tailles volumiques g(L,t):

$$\varphi(L,t) = \frac{C_s(t) M_c g(L,t)}{\varphi_v \rho_c L^3}$$
(III.25)

Le moment d'ordre 2 du système se calcule de la façon suivante :

$$m_{2}(t) = \int_{0}^{\infty} L^{2} \varphi(L, t) dL = \frac{C_{s}(t) M_{c}}{\varphi_{v} \rho_{c}} I(t)$$
(III.26)

en notant 
$$I(t) = \int_{0}^{\infty} \frac{g(L,t)}{L} dL$$
. (III.27)

En dérivant l'équation (III.24) et s'appuyant sur l'équation (III.23) avec k = 3, on obtient :

$$\frac{\mathrm{dC}_{\mathrm{s}}(t)}{\mathrm{dt}} = 3 \mathrm{C}_{\mathrm{s}}(t) \mathrm{I}(t) \mathrm{G}(t) \tag{III.28}$$

Le bilan massique sur l'ion X en solution intervenant avec le coefficient stœchiométrique v de la réaction de précipitation s'écrit :

$$V_{L} (C_{X0} - C_{X}) = v V_{s} (C_{s} - C_{s0})$$
(III.29)

où  $V_L$  et  $V_s$  sont respectivement le volume de liquide et le volume de suspension,  $C_{X0}$  et  $C_{s0}$  les concentrations initiales.

Par dérivation, il vient :

$$-\frac{d C_{x}(t)}{d t} = 3 v \frac{n_{s}(t) I(t)}{V_{L}} G(t) = 3 v \frac{V_{s}}{V_{L}} \frac{\phi_{v} \rho_{c}}{M_{c}} m_{2}(t) G(t)$$
(III.30)

avec  $n_s(t) = V_s C_s(t)$  le nombre de moles de particules solides en suspension.

La méthode repose sur une masse cristalline initiale importante de sorte que la masse totale qui précipite n'excède pas 5% de celle-ci. Dans ces conditions, la surface totale des cristaux varie peu et le moment d'ordre 2 peut être considéré comme constant au cours de test de croissance :

$$m_2(t) = m_2(0)$$
 et  $n_s(t)I(t) = n_{s0} I_0$  (III.31)

avec  $m_2(0)$  le moment d'ordre 2 de la charge cristalline initialement introduite et  $I_0$  la valeur initiale de l'intégrale.

Plusieurs cas se posent alors pour exprimer la loi de croissance cristalline selon le type de mécanisme : chimique, diffusionnel ou intermédiaire.

## Le régime chimique

Dans le cas d'un régime chimique, la vitesse de croissance G s'exprime :

• Pour un mécanisme germination et propagation :

$$G_{chim}(t) = \alpha_1 s(t)^{s/6} exp\left(-\frac{\beta_1}{s(t)}\right)$$
(III.32)

• Pour un mécanisme en spirale :

$$G_{chim}(t) = \alpha_2 s(t)^2 \tanh\left(\frac{\beta_2}{s(t)}\right)$$
(III.33)

avec  $\alpha$  et  $\beta$  les paramètres cinétiques de croissance à déterminer.

Prenons l'exemple d'un mécanisme en spirale pour lequel la cinétique de croissance peut se simplifier aux fortes sursaturations en une loi d'ordre un vis-à-vis de la sursaturation absolue :

$$G_{chim}(t) = k_{g} s(t)$$
(III.34)

En conditions stœchiométriques, on obtient :

$$G_{chim}(t) = k_{g}^{"}(C_{X}(t) - C_{eq})$$
 (III.35)

L'équation (III.30) devient alors :

$$-\frac{dC_{X}(t)}{dt} = K_{g}\left(C_{X}(t) - C_{Xeq}\right)$$
(III.36)

dont l'intégration conduit à :

$$\frac{C_{x}(t) - C_{xeq}}{C_{x}(t=0) - C_{xeq}} = \exp(-K_{g} t)$$
(III.37)

avec 
$$K_{g} = 3 v \frac{n_{s0} I_{0}}{V_{L}} k_{g}^{'}$$
 (III.38)

L'évolution de la concentration suit une loi exponentielle.

## Le régime diffusionnel

Lorsque l'étape de transfert est le processus limitant de la précipitation, la vitesse de croissance est directement proportionnelle à la différence de concentration en solution et à l'interface :

$$G_{\text{diff}}(t) = \frac{\phi_s M_c k_d}{3\phi_v \rho_c} (C_x(t) - C_{xi}) \approx \frac{\phi_s M_c k_d}{3\phi_v \rho_c} (C_x(t) - C_{eq}) \qquad (\text{III.38})$$

avec  $\phi_S$  et  $\phi_V$  les facteurs de forme surfacique et volumique,  $M_C$  la masse molaire du cristal,  $k_d$  le coefficient de transfert global de matière et  $C_{Xi}$  la concentration de X à l'interface.

Lorsque le transfert de matière est plus lent que le processus d'intégration au réseau cristallin, la concentration à l'interface peut être assimilée à la concentration à l'équilibre.

L'équation (III.30) devient :

$$-\frac{dC_x(t)}{dt} = K_d \left( C_x(t) - C_{xeq} \right)$$
(III.39)

dont l'intégration conduit à :

$$\frac{C_{x}(t) - C_{xeq}}{C_{x}(t=0) - C_{xeq}} = \exp(-K_{d}t)$$
(III.10)

avec 
$$K_d = v \frac{n_{s0} I_0}{V_L} \frac{\phi_s M_c k_d}{\phi_v \rho_c}$$
 (III.41)

De même que dans le cas d'un régime chimique associé à un mécanisme par dislocations, l'évolution de la concentration suit une loi exponentielle. Lorsque la croissance est limitée par l'étape de transport, la constante cinétique  $K_d$  dépend de l'agitation par l'intermédiaire du coefficient de transfert  $k_d$ .

## <u>Le régime intermédiaire</u>

Lorsque les étapes de transport et d'intégration présentent des vitesses du même ordre de grandeur, l'expression de la vitesse globale de croissance s'obtient par addition de l'inverse de chacune des cinétiques. Par exemple, pour un ordre de 1 (g=1), on a :

$$\frac{1}{G_i} = \frac{1}{G_{cimie}} + \frac{1}{G_{diff}}$$
(III.41)

Soit en considérant les expressions précédentes :

$$G_{i} = \frac{1}{\frac{1}{K_{g}} + \frac{3\varphi_{v}\rho_{c}}{k_{d}\varphi_{s}M_{c}}} (C_{x}(t) - C_{xeq}(t))$$
(III.42)

L'équation (III.30) devient :

$$-\frac{dC_{x}(t)}{dt} = K_{i}\left(C_{x}(t) - C_{xeq}\right)$$
(III.43)

dont l'intégration conduit à une loi exponentielle de la forme :

$$\frac{C_{x}(t) - C_{xeq}}{C_{x}(t=0) - C_{xeq}} = \exp(-K_{i} t)$$
(III.44)

avec 
$$K_{i} = \frac{3 n_{s0} I_{0}}{V_{L}} \times \frac{1}{\frac{1}{K_{e}} + \frac{3 \phi_{v} \rho_{c}}{k_{d} \phi_{s} M_{c}}}$$
 (III.45)

De même que dans le cas du régime diffusionnel, la constante du régime intermédiaire K<sub>i</sub> est fonction de la vitesse d'agitation.

Cette méthode permet ainsi d'étudier la croissance cristalline et de déterminer les paramètres cinétiques pour tout type de régime de croissance à partir du suivi de l'évolution des concentrations en solution.

## II.3 Validation des hypothèses

La méthode fait appel à deux hypothèses de calculs qui doivent être validées expérimentalement sur chaque système étudié :

- 1. Absence de nucléation, de brisure et d'agglomération au cours du test
  - Les conditions expérimentales assurent des sursaturations douces de façon à favoriser la croissance cristalline aux dépens des autres phénomènes. Des analyses granulométriques de la suspension avant et après permettent de vérifier que seul le mécanisme de croissance a lieu au cours du test. La distribution de taille doit peu évoluer et aucune nouvelle classe ne doit apparaitre, ni aux gros cristaux, ni aux petits. Un exemple est présenté sur la Figure III.19 qui compare les distributions de taille cristalline obtenues en début et en fin de test de croissance sur l'oxalate d'uranium IV.



Figure III.19 : Comparaison des granulométries initiale et finale d'un test de croissance – Cas de l'oxalate d'uranium IV [Thèse de M. Andrieu]

D'autre part, des calculs par résolution du bilan de population, en ne considérant que la nucléation et la croissance, et du bilan matière ont montré que la formation de nouveaux cristaux correspondait à moins de 5% de la masse totale consommée, ce qui démontre qu'en présence de cristaux, la matière réagit préférentiellement sur la charge cristalline, au dépend de la formation de nouveaux cristaux par nucléation. De ce fait, notre méthode basée sur l'hypothèse de consommation de la matière sur la charge cristalline, peut être utilisé avec succès pour déterminer la cinétique de croissance cristalline, même à des sursaturations élevées.

2. <u>Faible variation du moment d'ordre deux du système.</u> Nous vérifions systématiquement la variation de l'intégrale I(t) au cours d'un essai. Nous avons toujours obtenu une variation inférieure à 10 %.

## II.4 Exemples d'application sur les lanthanides et les actinides

Nous avons appliqué cette méthode à l'étude de plusieurs systèmes, les oxalates simples et mixtes de lanthanides et d'actinides et le peroxyde d'uranium.

Les tests de répétabilité indiquent une précision de l'ordre de 25 % pour un intervalle de confiance de 95% (Test de Student).

Expérimentalement, nous avons observé une indépendance des constantes cinétiques vis-à-vis de l'agitation, ce qui signifie que le processus de croissance est contrôlé par l'intégration au réseau cristallin. Pour confirmer ce résultat, nous avons estimé les facteurs d'efficacité définis par Garside [1971], qui comparent la constante cinétique correspondant à un régime diffusionnel à la constante cinétique mesurée expérimentalement. A partir des nombres de Damkhöler (défini comme le rapport des vitesses maximales de diffusion et d'intégration) calculés dans nos conditions, ces facteurs d'efficacité varient de 0,98 à 1, ce qui confirme le régime chimique des systèmes que nous avons étudiés. La constante en régime diffusionnel est calculée à partir de la corrélation d'Armenante et Kirwan [1989].

Le traitement des résultats expérimentaux a permis d'identifier un processus de croissance contrôlé selon un mécanisme de dislocations en spirale décrit par la théorie de Burton,

Cabrera et Franck *[1951]* (cf. Figure III.20). En effet, l'hypothèse d'une croissance par germination a conduit à des paramètres cinétiques négatifs, ce qui n'a pas de sens physique. Le Tableau III.4 montre un exemple dans le cas du peroxyde d'uranium.



Figure III.20 : Mécanisme de croissance par dislocations spirales - théorie BCF

 Tableau III.4 : Exemple de paramètres cinétiques des deux mécanismes de croissance calculés pour le peroxyde d'uranium [Thèse de S. Planteur]

	Mécanisme de germination propagation		Mécanisme de croissance en spirale	
Paramètres expérimentaux	$\alpha_1 (m.s^{-1})$	$\beta_1$	$\alpha_2 (m.s^{-1})$	$\beta_2$
pH=3	$4,67.10^{-10}$	-1,05	1,10.10 <sup>-8</sup>	0,14

L'hypothèse de McCabe *[1929]*, qui suppose une vitesse de croissance indépendante de la taille des cristaux, a également été vérifiée dans chaque cas en partant de cristaux de granulométries initiales différentes. La Figure III.21 montre un exemple de différentes tailles cristallines initiales testées sur le peroxyde d'uranium.



Figure III.21 : Distributions granulométriques de cristaux de peroxyde d'uranium utilisés pour vérifier l'hypothèse de McCabe [Thèse de S. Planteur]

D'après la théorie BCF, nos études se situant dans le domaine des sursaturations élevées, la cinétique peut être exprimée par une loi d'ordre 1 vis-à-vis de la sursaturation :

$$G = k_{g0} \exp(-E_a/RT) s^g$$
(III.46)

avec  $E_a$  l'énergie d'activation du processus de croissance cristalline et s la sursaturation absolue.

Le tableau III.5 indique les paramètres cinétiques de croissance obtenus pour les oxalates de néodyme III et d'uranium IV.

	Nd <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ,10 H <sub>2</sub> 0	U(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ,6 H <sub>2</sub> O
g	1	1
$k_{g0} (m^4.mol^{-1}.s^{-1})$	2,9 10 <sup>-6</sup>	$6,5 \ 10^{-4}$
Ea (kJ.mol <sup>-1</sup> )	14	29

Tableau III.5 : Paramètres cinétiques de croissance cristalline des oxalates de Nd( III) et d'U(IV) [Thèse de M. Andrieu]

La cinétique de croissance de l'oxalate d'uranium IV a été mesurée expérimentalement pour des rapports de sursaturation de 4 à 20 et des températures allant jusqu'à 50°C. De même pour l'oxalate de néodyme, la loi proposée est valable pour des sursaturations allant jusqu'à 900 et des températures comprises entre 20 et 70°C.

Afin de situer nos résultats par rapport à ceux publiés dans la littérature, nous avons rassemblé dans le tableau III.6 des constantes cinétiques de croissance cristalline ainsi que des énergies d'activation publiées pour différents oxalates. Nous constatons que les oxalates présentent des similitudes, quant aux constantes cinétiques et aux énergies d'activation.

Oxalate	Auteur	g	k <sub>g</sub> à 25 ℃	E <sub>a</sub> (kJ.mol <sup>-1</sup> )
			$(ms^{-1})$	
$BaC_2O_4$	Nielsen [1984]	2 pour 1 <s<1,5< td=""><td>2,8 10-9</td><td></td></s<1,5<>	2,8 10-9	
$CaC_2O_4$	Nielsen [1984]		5,6 10 <sup>-11</sup>	
	Nancollas et al. [1974]	2 pour s faibles		48,8
$Ag_2C_2O_4$	Nielsen [1984]	2 pour 2 <s<7< td=""><td>1,5 10-9</td><td></td></s<7<>	1,5 10-9	
MgC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Doremus [1970]	2 pour s faibles		
ZnC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ,2H <sub>2</sub> O	Kirkova <i>et al.</i> [1979]	2 pour s faibles		37,6
		1 pour s élevées		
SrC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ,H <sub>2</sub> O	Nielsen [1984]	2 pour 1 <s<1,6< td=""><td>2 10<sup>-9</sup></td><td></td></s<1,6<>	2 10 <sup>-9</sup>	
Nd <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ,10H <sub>2</sub> O	Notre étude	1 pour s élevées	8,4 10-10	14
$U(C_2O_4)_2, 6H_2O$	Notre étude	1 pour s élevées	4 10 <sup>-10</sup>	29

Tableau III 6 : Paramètres de croissance cristalline de différents oxalates – s : sursaturation absolue

Un autre exemple est donné sur la Figure III.22 qui présente la vitesse de croissance en fonction de (S-1) dans le cas du peroxyde d'uranium :

$$G = k'_g(S-1)$$
(III.47)

avec la constante  $k_g$  optimisée à 1,49.10<sup>-9</sup> m.s<sup>-1</sup>.

*Les procédés de précipitation dans l'industrie nucléaire : études phénoménologiques et hydrodynamiques* 



Figure III.22 : Exemple de loi cristalline du peroxyde d'uranium [Thèse de S. Planteur]

## III L'agglomération

L'agglomération est définie comme l'association de particules par formation de liaisons physiques créant un ensemble qui se comporte comme une particule unique. La formation d'un agglomérat s'effectue en plusieurs étapes. Dans un premier temps, sous l'effet du mouvement Brownien ou de la turbulence, les particules se rapprochent. Lorsqu'elles entrent en collision, les forces électrostatiques de faible portée conduisent à la formation d'agrégats, qui sont des structures fragiles dont les éléments constitutifs sont facilement redispersables sous l'effet de l'agitation. Seules les collisions binaires sont considérées, les collisions entre trois particules ou plus ayant une probabilité quasi nulle. Les forces à l'origine de l'agrégation sont des forces attractives de type Van der Waals et des forces répulsives dues à l'existence d'une double couche électrique autour des particules. Si le temps de contact et la sursaturation sont suffisants, des ponts cristallins se forment entre les particules créant un agglomérat.

Dans la théorie de Smoluchowski [1917], la vitesse d'agglomération est reliée aux fonctions de distributions de tailles de particules par l'intermédiaire d'un noyau d'agglomération. Cedernier contient l'ensemble des phénomènes physico-chimiques associés au processus d'agglomération. Il constitue une mesure de la fréquence des collisions efficaces, i.e. celles menant effectivement à la formation d'un agglomérat. Fonction des conditions opératoires (agitation, température, concentration d'électrolytes...), des propriétés propres au solide (morphologie, propriétés des surfaces, capacité d'adhésion...) et de la taille des cristaux mis en contact, il peut s'écrire comme le produit de plusieurs contributions :

$$\beta = \beta_{sub}(T^{\circ}, S, H^{+}, \text{ force ionique}) \times \beta_{hydro}(\text{conditions hydrodynamiques}) \times \beta_{geo}(L_i, L_j)$$
 (III.48)

avec :  $\beta_{sub}$  : la loi cinétique propre à la substance qui précipite, qui traduit la création du pont cristallin entre les deux particules mises en contact et qui dépend des conditions physico-chimiques du système;

 $\beta_{hydro}$  : la loi de collision entre deux particules qui dépend des conditions hydrodynamiques dans le réacteur;

 $\beta_{geo}(\lambda_i, \lambda_j)$ : fonction qui traduit l'influence de la taille des particules  $L_i$  et  $L_j$  sur le processus d'agglomération.

Nous avons choisi d'exprimer ce noyau selon une formule empirique faisant apparaître de manière explicite les paramètres influençant l'agglomération :

$$\beta = \beta_0 \cdot I^m \cdot (S-1)^n \cdot \dot{\gamma}^p \cdot f(L,\lambda) \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$
(III.49)

où  $\beta_0$  est une constante propre à la substance étudiée, I la force ionique, S le rapport de sursaturation,  $\dot{\gamma}$  le taux de cisaillement moyen dans le réacteur, f(L,  $\lambda$ ) une fonction de la taille des particules qui s'agglomèrent, T la température et E<sub>a</sub> l'énergie d'activation.

Dans le cadre de la thèse de S. Lalleman, sur la base de techniques décrites dans la littérature, nous avons développé une méthode de détermination des cinétiques d'agglomération dans un réacteur supposé parfaitement agité, adaptée à différentes formes de noyaux [5. S. Lalleman *et al.* J. Cryst. Growth 2011 - 24. S. Lalleman *et al.* Cristal 6 2010 - 45. S. Lalleman et al. SFGP 2013]. Cette méthode repose sur la connaissance des lois cinétiques de croissance G et de nucléation  $R_N$ , ainsi que sur les distributions granulométriques expérimentales. L'originalité de cette approche provient de la distinction du comportement des agglomérats de celui des monocristaux en considérant deux populations cristallines différentes  $\varphi'(L,t)$  pour les

monocristaux et  $\varphi(L,t)$  pour les agglomérats. Il s'agit donc de résoudre deux bilans de population distincts : celui sur les monocristaux permet de calculer dans un premier temps la sursaturation et celui sur les agglomérats permet d'accéder à une estimation du noyau d'agglomération.

## III.1 Comparaison des agglomérats obtenus en régime continu et batch

Intéressons-nous tout d'abord aux régimes ouvert et fermé puisque, comme nous l'avons vu en introduction de ce chapitre, les méthodes en régime continu n'étant pas adaptées à la manipulation de radioéléments, il est préférable de développer des approches instationnaires.

Afin de comparer les deux régimes, des expériences de précipitation d'oxalate de néodyme III et d'oxalate d'uranium IV ont été menées en parallèle dans des réacteurs fonctionnant en régime continu et en batch, avec des conditions chimiques et hydrodynamiques identiques.

Les agglomérats obtenus dans chacun des cas présentent des caractéristiques très éloignées en termes de taille, de morphologie ou de porosité. Les observations au MEB, présentées sur les Figures III.23 et III.24, montrent clairement cette forte influence du régime de fonctionnement sur les mécanismes d'agglomération. Dans le cas de l'oxalate néodyme III, le régime continu conduit à des agglomérats très ouverts, composés de particules élémentaires présentant la forme de bâtonnets de tailles hétérogènes, tandis que le régime discontinu conduit à des structures très compactes en forme de roses des sables. De même pour l'oxalate d'uranium IV, le régime continu conduit à des agglomérats relativement ouverts, tandis qu'en batch le taux d'agglomération est très faible.



Figure III.23 : Cristaux d'oxalate de néodyme III obtenus en réacteur continu à gauche (LEMA) et en batch à droite (LMAC)

Les procédés de précipitation dans l'industrie nucléaire : études phénoménologiques et hydrodynamiques





Figure III.24 : Cristaux d'oxalate d'uranium IV obtenus en réacteur continu à gauche (SDTC/LMAC) et en batch à droite (SGCS/LMAC) [Thèse de S. Lalleman 2012]

Ces différences peuvent s'expliquer par des conditions de précipitation distinctes entre les deux régimes de fonctionnement. En régime continu, le noyau d'agglomération reste constant tandis qu'en réacteur batch, il varie fortement impliquant des phénomènes d'agglomération qui évoluent au cours de la précipitation. Il en de même pour la sursaturation, la force ionique ou le potentiel zêta qui influent sur les conditions d'approche des particules.

Selon la théorie DLVO, la stabilité des particules en suspension aqueuse est régie par une compétition entre les forces d'attraction de van der Waals et les forces électriques de répulsion à la surface des particules :

 lorsque l'attraction est faible et la répulsion est significative : le régime d'agrégation est lent et forme des structures très compactes contenant peu de solvant emprisonné,

– lorsque l'attraction est forte et la répulsion faible : le régime d'agrégation est rapide et conduit à des structures volumineuses et poreuses, contenant une quantité importante de solvant.

Ces résultats montrent qu'il est impératif d'étudier le phénomène d'agglomération en cohérence avec la configuration du procédé.

## **III.2** Traitement mathématique : résolution de deux bilans de population

Dans la littérature, on distingue deux types d'agglomérats : ouverts ou compacts. Lorsque les agglomérats sont ouverts, la solution est en contact avec tous les monocristaux constitutifs des agglomérats, qui peuvent donc croître de manière indépendante, de la même façon que s'ils évoluaient librement dans la suspension. A l'inverse, lorsque les agglomérats sont compacts, la solution est uniquement en contact avec leur surface externe et ne peut pas pénétrer à l'intérieur des agglomérats. D'après les observations MEB, la précipitation en continu des oxalates conduit à la formation d'agglomérats ouverts. Dans ces conditions, le comportement des monocristaux peut être dissocié de celui des agglomérats et deux bilans de population peuvent être considérés :

- un bilan sur les monocristaux qui naissent et croissent,

- un bilan exprimant l'agglomération de cette population de monocristaux.

## III.2.1 Ecriture du bilan de population des monocristaux

En supposant une cinétique de croissance indépendante de la taille cristalline, le bilan de population en régime permanent pour les monocristaux s'écrit :

$$G\frac{d\phi'(L)}{dL} + \frac{\phi'(L)}{\tau} = R_{N}\delta(L - L_{c})$$
(III.50)

avec pour condition  $\int_{0}^{+\infty} \varphi'(L) dL = R_{N} \cdot \tau$  (III.51)

avec L : la taille cristalline,  $\varphi'(L)$  la densité de population des monocristaux, G et R<sub>n</sub> les cinétiques de croissance et de nucléation,  $\tau$  le temps de passage dans le réacteur, L<sub>c</sub> la taille critique des germes supposée nulle et  $\delta$  la fonction de Dirac.

L'équation (III.50) a pour solution analytique :

$$\varphi'(L) = \frac{R_{N}}{G} \exp\left(\frac{L - L_{C}}{G\tau}\right) \approx \frac{R_{N}}{G} \exp\left(\frac{L}{G\tau}\right)$$
(III.52)

et les moments associés à la distribution se calculent selon :

$$m'_{k}(t) = \frac{R_{N}}{G} k! (G\tau)^{k+1}$$
(III.53)

avec 
$$R_{N} = A \cdot exp\left(-\frac{B}{(\ln S)^{2}}\right)$$
 et  $G = k_{g} \cdot s^{g}$  (III.54)

où A, B,  $K_S$ ,  $k_g$  et g sont les paramètres cinétiques de nucléation et de croissance, supposés connus.

## III.2.2 Ecriture du bilan de population des agglomérats

Le second bilan exprime l'agglomération des monocristaux entre eux. Le bilan de population des agglomérats écrit en termes de moments dans un réacteur parfaitement mélangé est :

$$\frac{\mathbf{m}_{k}}{\tau} = \frac{\mathbf{m}_{k}}{\tau} + \int_{0}^{+\infty} \int_{0}^{+\infty} \left[ \frac{1}{2} \left( \mathbf{L}^{3} + \lambda^{3} \right)^{k/3} - \mathbf{L}^{k} \right] \beta(\mathbf{L}, \lambda) \mathbf{n}(\mathbf{L}) \mathbf{n}(\lambda) d\mathbf{L} d\lambda$$
(III.55)

Le noyau d'agglomération est supposé être une fonction symétrique de la taille des particules. Les distributions expérimentales permettent d'estimer les moments  $m_k$ :

$$m_{k} = \int_{0}^{+\infty} L^{k} \varphi(L) dL \approx \sum_{i=1}^{n} L^{k}_{i} n(L_{i}) \Delta L_{i}$$
(III.56)

$$\varphi(L_{i}) = \frac{C_{c} M_{c}}{\phi_{v} \rho_{c}} \cdot \frac{g(L_{i})}{L_{i}^{3}} = \frac{C_{c} M_{c}}{\phi_{v} \rho_{c}} \cdot \frac{1}{L_{i}^{3}} \cdot \frac{(\Delta M/M)_{i}}{\Delta L_{i}}$$
(III.57)

avec L<sub>i</sub> la taille moyenne en volume de la i-ème classe de taille,  $\Delta L_i$  l'intervalle de la classe i, g(L) la distribution de taille en masse des agglomérats et ( $\Delta M/M$ )i la fraction massique de particules de la classe i.



L'équation (III.58) obtenue est de type :  $Y = \beta_0 \cdot X$ , les grandeurs X et Y pouvant être calculées à partir des données expérimentales.

Cette méthode, simple et rapide, présente l'avantage d'avoir un seul paramètre libre à estimer à partir des données expérimentales. Adaptée à tout type de noyau d'agglomération, elle implique la connaissance des lois cinétiques de nucléation et de croissance cristalline ainsi que la formation d'agglomérats ouverts.

## **III.3** Exemples d'application

La précision de la méthode a été estimée à 22 % sur le noyau d'agglomération (test de Student avec un niveau de confiance de 95%).

L'exploitation des résultats expérimentaux consiste dans un premier temps à tester différents types de noyau afin d'étudier l'influence de la taille des particules.

La Figure III.25 montre un exemple de traitement des données dans le cas de la précipitation de l'oxalate de néodyme III. Log(Y) est tracé en fonction de log(X) en considérant un noyau constant. Le noyau expérimental mesuré a pour valeur  $10^{-13,9}$  m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup> avec un coefficient de corrélation r<sup>2</sup> de 0,999.



Figure III.25 : Exemple de noyau d'agglomération obtenu avec un noyau indépendant de la taille des particules – cas de l'oxalate de Nd [Thèse de S. Lalleman 2012]

L'agglomération de l'oxalate de néodyme peut donc être représentée par un noyau constant indépendant de la taille des particules qui suit la loi empirique suivante [5. S. Lalleman *et al.* J. Cryst. Growth 2011] :

$$\beta = 2,55 \times 10^{-7} \,\mathrm{I}^{-0.7} (\mathrm{S} - 1) \,\gamma^{-0.24} \exp\left(-\frac{40,9 \times 10^3}{\mathrm{RT}}\right) \tag{III.59}$$

Bien qu'il s'agisse d'un noyau empirique, le noyau indépendant de la taille est fréquemment observé dans la littérature. Il peut être considéré comme la résultante de l'influence de différents mécanismes et phénomènes que la théorie de l'agglomération ne prévoit pas tels que :

- le passage des agglomérats dans des zones de sursaturation et de caractéristiques hydrodynamiques différentes,
- le réarrangement possible des agglomérats au cours du temps,
- le remplissage des pores des gros agglomérats par de plus petites particules sans variation du volume global de l'agglomérat ...

Revenons sur la loi (III.58) déterminée pour le noyau d'agglomération de l'oxalate de néodyme III. La vitesse d'agglomération est directement proportionnelle à la sursaturation, donc à la vitesse de croissance cristalline. Elle est limitée par le taux de cisaillement et la force ionique.

Du point de vue hydrodynamique, l'augmentation de l'agitation aurait pour conséquence de réduire les temps de contact entre les particules, qui deviendrait insuffisant pour permettre la construction de ponts cristallins. Quant à la force ionique, la tendance observée pourrait provenir d'une modification de la charge électrique en surface des particules élémentaires. Des expériences complémentaires ont été menées afin d'étudier l'influence de la force ionique sur l'agglomération des cristaux d'oxalate de néodyme en ajoutant un inerte, tel que le nitrate de sodium (thèse de S. Lalleman). Les distributions expérimentales montrent effectivement une baisse de la taille des agglomérats lorsque la force ionique augmente en cohérence avec la loi (III.59). Cependant, ces premiers résultats nécessitent d'être consolidés et il serait intéressant de poursuivre par des mesures de potentiel zêta.

Dans le cas de l'oxalate d'uranium IV, nous avons trouvé une agglomération de type orthocinétique [45. S. Lalleman *et al.* SFGP 2013] :

$$\beta = \underbrace{3,35 \times 10^{1} I^{-0.81} (S-1) \exp\left(-\frac{23.6 \times 10^{3}}{RT}\right)}_{\Psi} \times \underbrace{\frac{\overline{\dot{\gamma}}}{6} (L+\lambda)^{3}}_{\beta_{coll}}$$
(III.60)

De même que pour le néodyme III, la vitesse d'agglomération est directement proportionnelle à la sursaturation, donc à la vitesse de croissance cristalline.

Les noyaux calculés par les deux lois proposées sont comparés aux noyaux déterminés expérimentalement sur la Figure III.26.



Figure III.26 : Comparaison entre les noyaux calculés et expérimentaux pour les oxalates de Nd(III) (à gauche) et d'U(IV) (à droite) [Thèse de S. Lalleman 2012]

Dans la littérature, les auteurs abordent fréquemment la question de l'extrapolation des résultats d'agglomération obtenus au laboratoire à l'échelle industrielle. Les essais de laboratoire sur les actinides se font sur de très petits volumes ( $\leq 50$  mL) et nous avons vérifié que la loi proposée pour le noyau d'agglomération était extrapolable à des volumes plus importants, à partir d'une étude menées sur trois volumes distincts : 50 mL, 200 mL et 800 mL soit un facteur 16 entre la plus petite et la plus grande échelle. Les réacteurs respectent la similitude géométrique et la vitesse a été extrapolée à taux de cisaillement constant, puisque c'est le paramètre hydrodynamique qui intervient directement dans la loi du noyau d'agglomération.

L'article [10. S. Lalleman *et al.* Procedia Chem. 2012] montre que compte-tenu de l'incertitude sur les mesures expérimentales, les valeurs de noyaux obtenues sont équivalentes aux trois échelles étudiées. Dans des conditions hydrodynamiques et chimiques identiques, le noyau d'agglomération obtenu à petite échelle peut donc s'appliquer à de plus grandes échelles, sachant que, dans l'industrie nucléaire, les procédés de précipitation associés aux actinides mettent en jeu des volumes bien plus faibles que ceux classiquement rencontrés dans les autres industries pour des raisons de criticité.

## **IV Conclusions – Perspectives**

Nous avons proposé de nouvelles méthodes et de nouveaux formalismes pour étudier selon une approche phénoménologique les cinétiques de nucléation, croissance cristalline et agglomération. Ces méthodes, publiées, sont applicables dans des environnements variés (tels que les boîtes-à-gants) et sont appropriées aux matières onéreuses ou nécessitant des conditions particulières de manipulation.

Du point de vue des solutions solides, ces méthodes nécessitent quelques adaptations du fait de la variation de la composition de la phase solide, ce qui a déjà été commencé dans le cadre de la thèse de D. Parmentier. En particulier au cours de la croissance cristalline, se pose la question de la composition exacte des particules depuis leur cœur jusqu'en surface. De même, pour l'agglomération, quelle est la composition des cristallites constitutives des agglomérats?

La poursuite de ces études phénoménologiques concerne plusieurs aspects. D'autres mécanismes sont présents dans les procédés étudiés, notamment la nucléation secondaire et la brisure. Ainsi, deux nouvelles thèses ont démarré sur ces thématiques.

La première (thèse d'Alexandra Gutierrez-Chavida) consiste à identifier les lois cinétiques de nucléation secondaire au cours de la précipitation oxalique des actinides et des lanthanides et de voir si une loi de croissance d'ordre deux peut également être déterminée. La démarche se rapproche de celle appliquée lors de l'étude de l'agglomération avec des acquisitions expérimentales à très faibles sursaturations dans un réacteur parfaitement agité en continu et l'exploitation des résultats à partir du bilan de population. Il s'agit d'observer la nucléation secondaire dite « vraie », i.e. de surface et de collision.

Dans le cas des précipitations en lit fluidisé, des mécanismes de brisure et d'attrition peuvent avoir lieu de façon significative. Il est prévu, au cours de la thèse de Luz-Adriana Mojica-Rodriguez, d'aborder ces mécanismes lors de la confrontation modèle/expérimentation.

Un autre aspect particulièrement important concerne l'impact de la présence d'impuretés sur les processus élémentaires et les propriétés finales des poudres. Les impuretés présentent dans les solutions industrielles peuvent être de natures diverses, solides, organiques ou aqueuses. Elles peuvent influencer significativement la thermodynamique ainsi que la cinétique par catalyse ou au contraire freinage des mécanismes (phénomènes d'adsorption surfacique...).

Cet aspect est particulièrement vrai dans le cadre de l'extraction de l'uranium des mines où de nombreux éléments sont solubilisés et entrainés dans le flux d'uranium à traiter. Même à très faible teneur, ils peuvent impacter la précipitation du peroxyde d'uranium.

Parmi les différentes impuretés, les études doivent préalablement identifier celles qui ont effectivement une influence notable afin d'enclencher des études à la fois thermodynamiques et cinétiques pour compléter les lois déterminées.

Toutes ces études menées sur la compréhension des processus élémentaires mis en jeu au cours des réactions de précipitation nécessitent de pouvoir caractériser les cristaux formés, du point de vue morphologie, tailles, nature... Différents outils d'analyse sont disponibles, tels que les granulomètres (laser ou compteurs de particules) qui permettent d'accéder aux distributions granulométriques ou les microscopes électroniques à balayage qui fournissent des photos très précises des particules après préparation. Ces deux technologies complémentaires doivent être combinées pour accéder aux différentes informations d'intérêt. En collaboration avec une équipe d'analyse du CEA, le Laboratoire de Métallographie et d'Analyses Chimiques, nous avons déposé un brevet concernant le développement d'une méthode de mesure dimensionnelle et morphologique par analyse d'images couplée à la microscopie électronique à balayage. Cette méthode permet d'obtenir simultanément des informations clef sur la granulométrie, la morphologie et la forme des particules [16. E. Brackx *et al.* Brevet 2012].

Les deux articles joints ci-après présentent les études expérimentales et le traitement mathématiques des résultats ayant conduit aux lois cinétiques de nucléation et de croissance cristalline de l'oxalate d'uranium IV ainsi qu'au noyau d'agglomération :

3. M. Bertrand-Andrieu, E. Plasari, P. Baron

Determination of nucleation and crystal growth kinetics in hostile environment – Application to the tetravalent uranium oxalate U(C2O4)2,6H2O The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol 82, Issue 5, pp 930-938, 2004

5. S. Lalleman, M. Bertrand, E. Plasari

Physical simulation of precipitation of radioactive element oxalates by using the harmless neodymium oxalate for studying the agglomeration phenomena Journal of Crystal Growth, vol 342, pp 42-49, 2011



# Determination of Nucleation and Crystal Growth Kinetics in Hostile Environment – Application to the Tetravalent Uranium Oxalate $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$

# Murielle Bertrand-Andrieu\*, Edouard Plasari<sup>1</sup> and Pascal Baron

Commissariat à l'Énergie Atomique, C.E.A Valrhô, SCPS, Bâtiment Atalante 166, BP 171, 30207 Bagnols-sur-Cèze, France <sup>1</sup>Laboratoire des Sciences du Génie Chimique - CNRS, École Nationale Supérieure des Industries Chimiques - INPL, 1 rue Grandville, B.P. 451, 54001 Nancy Cedex, France

uring a precipitation operation, nucleation and crystal growth are fundamental steps since they determine the final specific properties such as the morphology and the crystal size distribution. Therefore, the precipitator design and simulation require the knowledge of their mechanisms and kinetics, obtained from a ystal sample. Numerous methods, based on batch and/or steady state experiments, have been devised (Garside et al., 1990) in order to obtain the kinetic parameters. Most of these methods allow the determination of nucleation and crystal growth kinetics simultaneously. In steady state, experiments consume time and materials, but the mathematical treatment of data is relatively easy. On the contrary, batch experiments are carried out within a relatively short time, but the experimental result exploitation is complicated by the time variation of both supersaturation and crystal population. Consequently, experimental ease is partly offset by computational complexity. Steady state experiments, implying important material quantities, are not adapted to the study of compounds that are very harmful to the health such as radioactive and toxic substances. For this reason, we have developed methods, which determine individually nucleation and crystal growth rates, combining the experimental flexibility of batch systems with a simple data mathematical treatment. These methods are particularly appropriate for hostile environments, due to the simplicity and the experimental set up compactness. The application of these methods is illustrated in this paper by a significant example: the determination of the hexahydrated tetravalent uranium oxalate U(C2O4)2.6H2O precipitation kinetics, for

hich no data are available in the literature. The precipitation of this salt performed, under industrial conditions by mixing an uranium nitrate, nitric acid and hydrazine solution with an oxalic acid solution.

## Theoretical Background Nucleation

According to the classical nucleation theory (Volmer and Weber, 1926), the primary nucleation rate can be expressed as follows:

$$R_N = A_N \exp\left[-\frac{B_N}{(\ln S)^2}\right]$$
(1)

\* Author to whom correspondence may be addressed. E-mail address: murielle.bertand@cea.fr A specific apparatus and an original batch method are developed for, respectively, nucleation and crystal growth rate measurements in a hostile environment, such as glove box. Primary nucleation and crystal growth kinetic rates for uranium oxalate are measured over a wide range of temperatures and solution concentrations. The nucleation rate obeys the Volmer-Weber equation, with activation energies of 182 kJ.mol<sup>-1</sup> for the homogeneous nucleation and 102 kJ.mol<sup>-1</sup> for the heterogeneous one. The crystal growth rate is first order with respect to the supersaturation and controlled by a surface integration mechanism, characterized by a 29 kJ.mol<sup>-1</sup> activation energy.

Un appareil spécifique et une méthode originale en réacteur fermé ont été développés afin de déterminer les cinétiques de nucléation et de croissance cristalline de substances toxiques et/ou radioactives. Ces méthodes ont été appliquées à l'étude de la précipitation de l'oxalate d'uranium(IV). La cinétique de nucléation primaire vérifie la théorie de Volmer-Weber et présente des énergies d'activation pour les processus homogène et hétérogène, respectivement, de 182 kJ.mol<sup>-1</sup> et 102 kJ.mol<sup>-1</sup>. La loi de croissance cristalline est du premier ordre par rapport à la sursaturation. Elle est contrôlée par l'étape d'intégration au réseau cristallin, avec une énergie d'activation de 29 kJ.mol<sup>-1</sup>.

Keywords: uranium oxalate, precipitation, kinetics, nucleation, crystal growth.

where  $R_N$  represents the number of nuclei formed per unit volume and time,  $A_N$  and  $B_N$  are the nucleation kinetic parameters to be determined and S is the supersaturation ratio defined as follows:

$$S = 3 \sqrt{\frac{a_{U^{4+}} \times a_{C_2 O_4^{2-}}^2}{a_{U^{4+},eq} \times a_{C_2 O_4^{2-},eq}^2}}$$
(2)

Regarding the chemistry of uranium nitrate, nitric acid

The Canadian Journal of Chemical Engineering, Volume 82, October 2004

S w ar in th sto

al c is

Ir

γ<sub>st</sub> 19 be

is be sup de wit ho the pri pra wh lov nu pro in t tot R<sub>N</sub>

wh tim to sup par

> Cry For ago for equ

and oxalic acid solutions involving many protonation and complex formation equilibria, the free ion activity determination is very complicated and no data are available in the literature. In this case, activities can be expressed using the mean stoichiometric activity coefficient and the total concentrations of species ( Reardon, 1975, Charrin et al., 1999, Kappunstein et al., 2003):

$$S = 3 \frac{\gamma_{st} \left[ U(IV) \right] \times \left[ C_2 O_4 \right]^2}{\gamma_{st,eq} \left[ U(IV) \right]_{eq} \times \left[ C_2 O_4 \right]_{eq}^2}$$
(3)

where [U(IV)] and  $[C_2O_4]$  are the concentrations of uranium and oxalate constitutive ions, i.e. the total concentrations in solution without taking into account the distribution of these ions in different complexes;  $\gamma_{st}$  and  $\gamma_{st,eq}$  are the mean stoichiometric activity coefficients of uranium oxalate in the solution and at the equilibrium, respectively.

As shown below, the uranium oxalate precipitation is experimentally performed in the presence of a non-reacting electrolyte, nitric acid, at a concentration far in excess (> 1000 times) of that for the reacting ionic species. Under these conditions, the ionic strength is controlled by the nitric acid concentration and the stoichiometric activity coefficient ratio  $\gamma_{st}/\gamma_{st,eq}$  can be taken as equal to unity (Martell and Motekaitis, 122, J. Rydberg et al., 1992). So, the supersaturation ratio can  $\mu_{c}$  expressed by the following formula:

$$S = \sqrt[3]{\frac{\left[U(IV)\right] \times \left[C_2 O_4\right]^2}{\left[U(IV)\right]_{eq} \times \left[C_2 O_4\right]_{eq}^2}}$$
(4)

As primary nucleation occurs very rapidly, this process is very sensitive to the state of mixing. The reactants must be mixed very quickly to obtain a spatially homogeneous supersaturation. For this reason, an original apparatus is developed and used for nucleation measurements in accordance with the Nielsen's method (1969). Two reactive solutions are homogeneously and rapidly mixed in a small tube, in which the created supersaturation is high enough to establish primary nucleation. After the nucleation step, the solution is practically instantaneously diluted into a stirred water volume, where nuclei can grow to reach a detectable size range. The low supersaturation in the dilution volume avoids additional nucleation. Assuming that nucleation is not a mass consuming process (Nielsen, 1969), the supersaturation remains constant he tube and the nucleation rate is easily calculated from the

total number of nuclei formed:

$$R_N = \frac{N}{V_t t_t} \tag{5}$$

where  $V_t$  is the tube volume,  $t_t$  is the nucleation process time and N is the total nuclei number. Equation (1) is used to fit the experimental nucleation rate obtained for different supersaturation ratio values in order to estimate the kinetic parameters  $A_N$  and  $B_N$ .

#### **Crystal Growth**

For a perfectly mixed batch reactor, in which nucleation, agglomeration and breakage phenomena are negligible and for a size independent growth rate, the population balance equation is (Randolph and Larson, 1988):

$$\frac{\partial n(L,t)}{\partial t} + G(t)\frac{\partial n(L,t)}{\partial L} = 0$$
(6)

where L is the characteristic particle size, n(L,t) is the number particle size distribution and G(t) represents the linear growth rate. Equation (6) can be easily transformed to moment equations multiplying each term by  $L^k$  and integrating over L from 0 to infinity:

$$\frac{d m_k(t)}{d t} = k G(t)m_{k-1}(t)$$
(7)

The solid phase concentration is linked to the size distribution as follows:

$$C_{s}(t) = \frac{\phi_{v} \rho_{c}}{M_{c}} \int_{0}^{\infty} L^{3} n(L,t) dL = \frac{\phi_{v} \rho_{c}}{M_{c}} m_{3}(t)$$
(8)

where  $C_s(t)$  represents the solid concentration in the suspension,  $\phi_v$  is the volume shape factor,  $\rho_c$  and  $M_c$  are the density and the molar mass of crystals, respectively.

Knowing that:

$$n(L,t) = \frac{C_s(t) M_c}{\varphi_v \rho_c} \frac{g(L,t)}{L^3}$$
(9)

the second order moment can be obtained:

$$m_{2}(t) = \int_{0}^{\infty} L^{2} n(L,t) dL = \frac{C_{s}(t)M_{c}}{\phi_{v} \rho_{c}} I(t)$$
(10)

with:

$$I(t) = \int_{0}^{\infty} \frac{g(L,t)}{L} dL$$
(11)

Deriving Equation (8) and using Equation (7) for k = 3 and Equation (10) yields:

$$\frac{dC_s(t)}{dt} = 3 Cs(t) I(t) G(t)$$
(12)

The conservation equation for uranium ion is:

$$V_{L}([U(IV)]_{0}-[U(IV)]) = V_{S}(C_{\underline{S}} - C_{50})$$
(13)

where  $V_L$  and  $V_s$  are, respectively, the liquid and the suspension volume in the crystalliser,  $[U(IV)]_0$  and  $C_{s0}$  correspond to the initial concentrations.

After the derivation of Equation (13) and substitution in Equation (12), the following relation can be obtained:

$$-\frac{d [U(IV)]}{d t} = 3 \frac{n_s(t) I(t)}{V_t} G(t)$$
(14)

where  $n_s(t) = V_s C_s(t)$  is the solid particle mole number in the suspension.

The crystal growth rate G is generally linked to the driving force by a power law:

$$G(t) = k_a s(t)^g \tag{15}$$

where  $k_g$  and g are the growth process kinetic constants to be determined and s is the absolute supersaturation defined as follows:

$$S = \left(a_{U^{4*}} \times a_{C_2O_4^{2-}}^2\right)^{1/3} \cdot \left(a_{U^{4*},eq} \times a_{C_2O_4^{2-},eq}^2\right)^{1/3}$$
(16)

As for nucleation, the absolute supersaturation can be expressed using constitutive ions and mean stoichiometric activity coefficients:

$$s = \gamma st \left( [U(IV)] \times [C_2O_4]^2 \right)^{1/3} - \gamma_{st,eq} \left( [U(IV)]_{eq} \times [C_2O_4]_{eq}^2 \right)^{1/3} (17)$$

The ionic strength being controlled by the high nitric acid concentration, the stoichiometric activity coefficient in solution can be considered as equal to the stoichiometric activity coefficient at equilibrium. Therefore, the supersaturation is given by the following formula:

$$s = \gamma_{st,eq} \left[ \left( [U(IV)] \times [C_2 O_4]^2 \right)^{1/3} \cdot \left( [U(IV)]_{eq} \times [C_2 O_4]_{eq}^2 \right)^{1/3} \right] (18)$$

Under stoichiometric conditions, the molar balance gives  $[C_2O_4] = 2[U(IV)]$ , thus the crystal growth rate can be simply expressed by:

$$G = 4^{g/3} K_q ([U(IV] - [U(IV)]_{eq})^g$$
<sup>(19)</sup>

where  $K_g$  is the overall kinetic constant defined as follows:

$$K_g = k_g \gamma_{st}^g \tag{20}$$

The originality of the proposed method for measuring the crystal growth rate consists in using a large amount of seed charge in relation to the precipitated substance amount. We recommend that the precipitated substance mass must not exceed 5% of the seed mass. Under this condition, the precipitation surface area remains practically unchanged. Therefore, the second order moment can be considered as constant during the experimental run and the variation of the term  $n_s(t)/(t)$  in Equation (14) can be negligible:

$$n_{s}(t)l(t) = n_{s0}l_{0} \tag{21}$$

where  $n_{s0}$  and  $l_0$  are the initial mole number and the initial integral value of the seed charge, respectively.

Finally, the uranium concentration variation in solution against time, in a batch crystallizer, can be expressed by a relatively simple equation obtained from the substitution of Equation (19) to Equation (14):

$$-\frac{d[U(IV)]}{dt} = = K \left( [U(IV)] - [U(IV)]_{eq} \right)^{g}$$
(22)

where K is linked to the overall kinetic constant as follows:

$$K = 4^{g/3} \frac{3 k_g \gamma_{st}^g n_{50} l_0}{V_L} = K_g 4^{g/3} \frac{3 n_{50} l_0}{V_L}$$
(23)

Equation (22) is an ordinary differential equation having simple analytical solutions depending on the exponent g (g = 1 or  $g \neq 1$ ).

For g = 1, the solution is:

$$\ln \frac{[U(IV)] - [U(IV)]_{eq}}{[U(IV)]_0 - [U(IV)]_{eq}} = -Kt$$
(24)

and for  $g \neq 1$ :

$$\frac{1}{\left(\left[U(IV)\right] - \left[U(IV)\right]_{eq}\right)^{g-1}} - \frac{1}{\left(\left[U(IV)\right]_{0} - \left[U(IV)\right]_{eq}\right)^{g-1}} = (g-1) \ K \ t$$
(25)

These analytical solutions allow the obtaining of the constant K and the exponent g from the experimental data by fitting. Knowing K, the overall kinetic constant  $K_g$  can be easily calculated from Equation (23).

For non-stoichiometric conditions, the mathematical expressions are more complex. From the molar balance, we have  $[C_2O_4] = [C_2O_4]_0 - 2$  ( $[U(IV)]_0 - [U(IV)]$ ) and, after some algebraic operations, Equation (22) is transformed to:

$$\frac{-d[U(IV)]}{dt} = \kappa \left\{ [U(IV)]^{1/3} (0.5 [C_2 O_4]_0 - [U(IV)]_0 + [U(IV)])^{2/3} - [U(IV)]_{eq}^{1/3} (0.5 [C_2 O_4]_0 - [U(IV)]_0 + [U(IV)]_{eq})^{2/3} \right\}^g (26)$$

Finally, the constant K and the exponent g can be obtained by a non-linear regression procedure after the numerical integration of Equation (26) :

$$\frac{|u||v||}{||u||v||^{1/3}(0.5|C_2O_4]_0 - |U||v||_0 + |U||v||_1^{2/3} - |U||v||_{l_0}^{1/3}(0.5|C_2O_4]_0 - |U||v||_0 + |U||v||_{e_0}^{2/3}|^9} = Kt (27)$$

Generally, the existing methods for the crystal growth rate determination need the knowledge of the volume shape factor. In reality, the preliminary parameter determination is an inaccurate operation. The mathematical development described above shows that after the operations with Equations (8) and (10) the volume shape factor  $\phi_v$  is simplified. Thus, a great advantage of our method consists in excluding the use of the volume shape factor for the crystal growth kinetic constant determination. Muhr et al. (1997) have proposed an equation similar to Equation (22) to study the aluminum hydroxide precipitation characterized by very low crystal growth rates. In our case, we will try to prove that the generalized methodology can be successfully applied for high crystal growth rates.

#### Experimental Materials

IULIVIL

Uranium (IV) oxalate precipitation is performed by the chemical reaction in aqueous solution between uranium (IV) nitrate and oxalic acid:

$$U^{4+} + 2C_2O_4^{2-} \to U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O \quad (28)$$

The uranium (IV) nitrate solutions are purified on anionic resins in order to separate uranium (IV) from uranium (VI). In this way, pure solutions containing 99% uranium (IV) are obtained. Uranium (IV) ions can be oxidized by nitrous acid ( $HNO_2$ ), which is present in small quantities in nitric acid media. For this reason, a known quantity of hydrazine is added to the solution to stabilize the uranium (IV) ions for several months.

A preliminary study is carried out for the determination of uranium oxalate solubilities under different conditions. The results obtained by X-rays fluorescence spectrometry show that the uranium oxalate solubility increases with

The Canadian Journal of Chemical Engineering, Volume 82, October 2004



**Figure 1.** Schematic diagram of the experimental set-up for nucleation studies.

both nitric acid concentration and temperature, whereas hydrazine concentration has no noticeable effects. These data presented elsewhere (Andrieu, 1999) are used to calculate the supersaturation. In the work reported here, for all nucleation and crystal growth experiments, the nitric acid and hydrazine concentrations are kept constant 1.5 and 0.1 mol.L<sup>-1</sup>, respectively.

#### Nucleation

## Ap atus and Experimental Conditions

A compact apparatus of a specific construction is developed by CEA (Commissariat à l'Energie Atomique) at Marcoule and the Chemical Engineering Science Laboratory at Nancy, France, for the nucleation rate determination in hostile environment. The basic operating principle is schematically shown in Figure 1. A particular attention is accorded to the safe use properties of this apparatus installed in a glove box (no unintentional release, all stainless steel materials, small solution volumes). Generally, in the systems described in the literature, the pistons are rapidly noved using compressed gas combined with a complex high pressure system. However, these kinds of systems being not uitable for glove box work, so an original compact apparatus, based on a crossbow mechanism , is developed to ensure the nstantaneous reactant mixing. Two optical detectors linked to in electronic system allows to measure the nucleation process ime in the tube (t, in Equation 4). A small screen is fixed to the siston system. The switch on and the switch off of the electronic ystem is controlled by the screen coming down during the viston movement. A typical nucleation time is about 0.4 s.

Once the desired temperature is reached, the two reactant olu is (uranium (IV) and oxalic acid), initially contained into he thermostated chambers, are simultaneously forced into ne nucleation tube via two pistons. The solutions are rapidly nixed at the tube inlet; the high created supersaturation llows the primary nucleation process. The mixture is rapidly iluted at the tube outlet by quenching in a 1 L vessel, stirred y a standard Rushton turbine, equipped with four baffles and nitially filled with a nitric acid and hydrazine solution to stop urther nucleation (Figure 1). As recommended by Nielsen, ome gelatin (2 g.L<sup>-1</sup>) is introduced into the dilution volume o reduce agglomeration effects. The particle growth time is pout 10 min.

A preliminary study on induction time (Andrieu, 1999), stimated visually, confirms that only nucleation takes place the tube, as the residence time (10 ms) is lower than the duction period (higher than 250 ms in our conditions).



Figure 2. Scanning electronic microscopy micrographs of uranium (IV) oxalate crystals at the end of nucleation experiments.



Figure 3. Example of the crystal size distribution measured at the end of a nucleation experiment.

Scanning electron microscopy micrographs (see Figure 2) show that the particles formed during the experiments are single particles and not aggregates. The crystal size distributions measured at the end of experiments indicate a monodisperse population centered on about 2.6 µm (Figure 3). Furthermore, induction period measurements in the presence of gelatin show that gelatin not only influences agglomeration process, but also nucleation process, as induction times are three times higher than those obtained without gelatin. Consequently, gelatin acts as an impurity which slows down both nucleation and agglomeration phenomena. In conclusion, growth process in the dilution volume takes practically place without aggregation, breakage and nucleation; so the counted nuclei number corresponds to the number of nuclei formed into the nucleation tube.

After the nuclei growth, the crystal size distribution is measured by a laser diffraction instrument (Schimadzu). Knowing the mass concentration of produced particles and using the mass density and the shape factor determined from scanning electronic microscopy, the total number of nuclei formed in the tube is estimated by the integration of Equation (9). For all experiments, the nuclei number retained corresponds to an average between 3 analyzed samples. The studied supersaturation ratio varies from 60 to 4000. The temperature influence on nucleation kinetic parameters is observed between 20°C and 50°C.



Figure 4. Schematic diagram of the experimental apparatus used for crystal growth rate studies.



Figure 5. Crystal size distribution of the seed charge.

#### **Mixing Characteristics**

The state of mixing in the nucleation tube is qualified at both molecular and reactor scale. Tests are carried out in order to reveal the mixing properties of two tee mixing devices of this apparatus: Y or T-shaped mixers. Mixing is observed, in steady-state, by using transparent tubes and the neutralization test reaction between sodium hydroxide and hydrochloric acid in the presence of bromothymol blue as indicator.

n decolorization observations, the unmixed volumes are estimated to be about 20% of the total volume for the Y-tube and 15% for the T-tube. Micromixing is characterized by the iodide-iodate method which is well described for practical use by Guichardon and Falk (2000) and Guichardon et al. (2000). The results are interpreted by applying the incorporation model to calculate micromixing times. This apparatus has been shown to achieve very efficient micromixing with a high degree of precision and reproducibility. The Y and T-tube lead respectively to 2.2 ms and 1.8 ms micromixing times. So, the T-tube, which is characterized by a more rapid mixing of reactants, is used in our experiments.

The rapid quenching of reacting solutions into the dilution vessel is another important condition for the nucleation rate measurement. The micromixing time in this vessel is calculated using the formula proposed by Baldyga and Bourne (1988) and



**Figure 6.** Primary nucleation kinetics as a function of supersaturation ratio ( $T = 20^{\circ}$ C).

the distribution field of specific energy input given by Franke and Mersmann (1995). For a 1500 min<sup>-1</sup> rotation speed, the micromixing time is about 2 ms. The addition of the residence time in the nucleation tube and the dilution time lead to a time (12 ms) lower than induction period (250 ms). Furthermore, we can notice that the micromixing times at the tube inlet and in the dilution volume are both about 2 ms. Consequently, these phenomena compensate each other: the time initially lost by mixing the two reactants is balanced by the dilution time.

#### Crystal Growth Apparatus

Experiments are carried out in a batch precipitator shown schematically in Figure 4. The apparatus consists of a 300 mL thermostated glass reactor stirred by a marine-type propeller and fitted with a recycling system in which the solution flows by a volumetric pump. A 100 mm spectrophotometric cell allows to measure continuously the time evolution of uranium concentration. A filter with a 2  $\mu$ m porosity, coupled with a vibration system in order to avoid its plugging, stops crystals from entering the recycling loop. It has been checked that vibrations did not affect crystals in the solution. The liquid volume in the recycling loop is about 9 mL.

## Experimental Method

The initial uranium (IV) solution containing nitric acid and hydrazine (150 mL) is charged with a known amount of uranium oxalate crystals. Figure 5 shows the volume particle size distribution of the seed charge. The precipitation is initiated by the rapid addition of a calculated volume of oxalic acid solution. The uranium concentration is immediately followed by spectrophotometry using a Princeton spectrometer at a wave length of 657 nm. A spectrum is recorded every second until the end of the experiment. Runs are performed for a period of approximately 1 minute.

Temperature in the precipitator is controlled by water circulation in the heating jacket. The study is conducted over the temperature range from 20°C to 50°C. The stirring speed in the vessel is about 800 rpm and the flow rate in the recycling loop is 8 L.h<sup>-1</sup>.

Particle size distributions, before and after experimental runs, confirm that there are effectively no agglomeration and no breakage and that the integral l(t) variation (Eq. 11) is negligible (lower than 10 %). Assumptions being satisfied, Equations (22)

Figure

lo(R<sub>N</sub>)

Tabl

tions

and (2

param ratio is

#### Resu Nucle

Stoich Volme data o 6, nu straigh equiva smalle mecha becom experi and 0

For hc

kinetic

A<sub>N,hom</sub> For he

A<sub>N,hete</sub>.

Five condit result

The Cana



igure 7. Influence of non stoichiometric conditions on homogeneous rimary nucleation ( $T = 20^{\circ}$ C).

nd (26) can be used to determine the crystal growth kinetic arameters. During the experiments, the initial supersaturation itio is varied from 4 to 18.

## esults and Discussion ucleation toichiometric Conditions

olmer and Weber Equation (1) is used to fit the experimental ita obtained for different initial concentrations. In Figure nucleation rate is plotted against  $1/(\ln S)^2$ , giving two raight lines. At low supersaturation ratio  $(1/(\ln S)^2 > 0.035)$ juivalent to S < 210), the points lie on a curve with a naller slope, corresponding to the heterogeneous nucleation ecl sm. At higher supersaturation ratio, the nucleation comes homogeneous. The mathematical treatment of the perimental data obtained at 20°C for 1.5 mol.L<sup>-1</sup> nitric acid d 0.1 mol.L<sup>-1</sup> hydrazine concentrations gives the following netic parameters:

r homogeneous nucleation:

$$_{homo} = (1.2 \pm 0.4) \ 10^{19} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ and } B_{N,homo} = 85 \pm 14.2$$
 (29)

<sup>-</sup> heterogeneous nucleation:

$$_{hetero} = (2.0 \pm 0.6) \ 10^{18} \text{ m}^{-3} \text{.s}^{-1} \text{ and } B_{N,hetero} = 33.4 \pm 6.6$$
 (30)

e identical experiments performed under the same aditions lead to a relative error of 30%, which is a fairly good ult for nucleation kinetic measurements, compared with



Figure 8. Comparison between experimental and calculated nucleation rate values.

important variations observed in the literature for a given salt. For instance, Aoun et al (1999) point out that barium sulfate nucleation rates proposed by several authors are varied from  $10^8$  to  $10^{22}$  m<sup>-3</sup>.s<sup>-1</sup>!

#### Non Stoichiometric Conditions

For non equimolar concentrations, a stoichiometric ratio is defined as follows:

$$R_{\rm S} = 2 \frac{[U(IV)]}{[C_2 O_4]} \tag{31}$$

 $R_s$  is equal to unity for stoichiometric conditions. Different stoichiometric ratios, reported in Table 1, are studied. Figure 7 shows that experimental nucleation rates are in agreement with kinetic law obtained under stoichiometric conditions, indicating the good definition of the supersaturation in the studied system. We can conclude that the proposed law is also valid for any initial stoichiometric ratio.

## Temperature Influence

Nucleation is sensitive to temperature effects. Experiments performed at 50°C for different supersaturation values lead to the following primary nucleation kinetic parameters:

$$A_{N,homo} = (2.8 \pm 1.2) \ 10^{22} \ \mathrm{m}^{-3} . \mathrm{s}^{-1} \ \mathrm{and} \ B_{N,homo} = 77 \pm 11$$
 (32)

It can be remarked that  $A_{N,homo}$  at 50°C is sensibly higher than  $A_{N,homo}$  at 20°C, whereas the value of  $B_{N,homo}$  changes little with temperature. According to Volmer and Weber (1926), the parameter  $B_{N,homo}$  is equal to:

$$B_{N,\text{hom}o} = -\frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3 v^2}{(k_B T)^3}$$
(33)

where  $\gamma$  is the interfacial tension,  $\nu$  is the molecular volume and  $k_B$  is the Boltzmann's constant. The interfacial tension is proportional to  $k_BT$  (Mersmann, 1990), so the parameter  $B_{N,homo}$  expressed by Equation (26) does not depend on temperature. A similar conclusion can be obtained for  $B_{N,hetero}$ knowing that  $B_{N,hetero} = f B_{N,homo'}$ , where f is the wetting factor. Based on these theoretical considerations, we can assume, that for temperature variations between 20 and 50°C, the kinetic parameters  $B_{N,homo}$  and  $B_{N,hetero}$  are practically temperature independent. Therefore, the variation of the nucleation kinetics



**Figure 9.** Example showing the decrease of uranium (IV) concentration during a growth test ( $T = 20^{\circ}$ C).



**Figure 10.** Time supersaturation evolution during a growth test ( $T = 20^{\circ}$ C).

with temperature is principally due to the pre-exponential factor variation. According to this assumption, we propose the following overall laws for homogeneous and heterogeneous primary nucleation rates:

$$R_{N,\text{hom}o} = A_{0,\text{hom}o} \exp\left[-\frac{E_{\text{hom}o}}{RT}\right] \exp\left[-\frac{B_{N,\text{hom}o}}{(\ln S)^2}\right]$$
(34)

$$R_{N,hetero} = A_{0,hetero} \exp\left[-\frac{E_{hetero}}{RT}\right] \exp\left[-\frac{B_{N,hetero}}{(\ln S)^2}\right]$$
(35)

The regression analysis used for the determination of free parameters of Equations (34) and (35) taking simultaneously into account all experimental data for temperatures from 20°C to 50°C, gives:

$$A_{0,homo} = 4 .10^{51} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ and } A_{0,hetero} = 3 .10^{36} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$$
  
 $E_{homo} = 182 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ and } E_{hetero} = 102 \text{ kJ.mol}^{-1}$   
 $B_{N,homo} = 90.9 \text{ and } B_{N,hetero} = 31.9$ 

The good agreement between the experimental data and the calculated values obtained from Equations (34) and (35)



Figure 11. Temperature influence on crystal growth kinetics.

is shown in Figure 8, the correlation index values being 0.96 for homogeneous nucleation and 0.98 for heterogeneous one. Figure 8 points out the large validity field of the proposed kinetic laws as the nucleation rate is varied from  $10^{17}$  to  $10^{22}$  m<sup>-3</sup>.s<sup>-1</sup>.

## Crystal Growth

## Stoichiometric Conditions

The decrease of uranium (IV) concentration in solution is followed by spectrophotometry and a typical curve is shown in Figure 9. The experimental data treatment according to Equations (24) and (25) shows that the growth rate is first order with respect to the supersaturation. Under stoichiometric conditions, a straight line is obtained in all cases when  $ln([U(IV)] - [U(IV)]_{eq})$  is plotted against time as shown in Figure 10. At 20°C, for 1.5 mol.L<sup>-1</sup> nitric acid and 0.1 mol.L<sup>-1</sup> concentrations, the following growth kinetic law is derived:

$$K_g = (7.3 \pm 1.4) \cdot 10^{-9} \text{ and } G = (11.6 \pm 2.2) \cdot 10^{-9} ([U(IV)] - [U(IV)]_{eq})$$
 (36)

where the uranium concentration is given in mol.m<sup>-3</sup> and the crystal growth rate G in m.s<sup>-1</sup>. From five identical experimental runs performed under the same conditions, the method accuracy can be estimated to be about 80%, with a 95% confidence level.

Experimentally, the overall kinetic constant  $K_g$  is observed not to depend on the impeller speed. A more profound analysis shows that the effectiveness factor calculated according to Garside (1971) varies from 0.98 to 1.0, confirming that practically the growth process is controlled by the surface integration into the crystal lattice. Under these conditions, the first order kinetics imply a screw dislocation mechanism (Burton et al., 1951).

#### Non Stoichiometric Conditions

Under non stoichiometric conditions, the constant K is determined from experimental data by numerical integration of Equation (27) and a least squares technique. The overall kinetic constant  $K_g$  can be easily calculated from Equation (23). Different stoichiometric ratio values are studied. Results, reported in Table 2, show that growth kinetic law is not modified. Therefore, as for nucleation study, the supersaturation definition according to Equation (18) is adapted to the system.

#### Temperature Influence

Temperature studies point out that the crystal growth kinetic

Rs	$K_q \times 10^9 ({\rm m}^4.{ m mol}^{-1}.{ m s}^{-1})$	9
1/3	6.3	1
/2	6.7	1
1	7.3	1
2	6.3	1
3	5.9	. 1

prder remains equal to 1 and the kinetic constant variation with temperature can be well expressed using an Arrheniusype equation. Figure 11 shows the Arrhenius plot where  $\ln K_g$ s reported against 1/T for temperatures varying from 20°C to i0°C. From these data, the following expression is obtained:

$$\zeta_g = 6.5 \cdot 10^{-4} \exp\left(-\frac{28550}{RT}\right)$$
(37)

he crystal growth activation energy of uranium oxalate is bout 28.6 kJ.mol^-1.

## conclusion

he hods presented here have notable advantages. First, cperimental set-ups are simple and compact, experiments are isy to carry out and need only small solution volumes. The athematical treatment of the experimental data is simple and pid. The nucleation apparatus allows the mixing state control. or the crystal growth, the method requires no information bout the volume shape factor, which increases the accuracy the kinetic constant determination. No models containing initial differential equations (as in several existing methods) e needed. In addition, experiments with uranium oxalate are ccessfully carried out in a glove box. All these advantages get e methods particularly suitable to study the nucleation and owth kinetics of expensive and/or toxic compounds in normal d/or hostile environments with a satisfactory accuracy.

## omenclature

t)

activity, (mol.m<sup>-3</sup>)

frequency factor of the pre-exponential nucleation kinetic parameter, (m<sup>-3</sup>.s<sup>-1</sup>) pre-exponential nucleation kinetic parameter, (m<sup>-3</sup>.s<sup>-1</sup>) exponential kinetic parameter of homogeneous primary nucleation solid concentration, (mol.m<sup>-3</sup>) activation energy, (kJ.mol<sup>-1</sup>) mass (or volume) particle size distribution, (m<sup>-1</sup>) kinetic order of crystal growth rate linear crystal growth rate, (m.s<sup>-1</sup>) integral, Equation (10), (m<sup>-1</sup>) constant, (s<sup>-1</sup>) overall kinetic growth rate constant, (s<sup>-1</sup>) integer Boltzmann's constant, (J.K<sup>-1</sup>) kinetic growth rate constant, (m<sup>4</sup>.mol<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>) particle size, (m) molar mass of crystals, (kg.mol<sup>-1</sup>) kth order moment of the population density distribution, (m<sup>k-3</sup>) total number of nuclei formed mole number of solid particles, (mol) population density of solid particles, (m-4)

R <sub>N</sub>	nucleation rate, (m <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup> )
Rs	stoichiometric ratio
S	absolute supersaturation, (mol.m <sup>-3</sup> )
S	supersaturation ratio
t	time, (s)
$t_t$	nucleation process time, (s)
Т	absolute temperature, (K)
$V_s$	volume of suspension, (m <sup>3</sup> )
$V_L$	volume of solution, $(m^3)$
$V_t$	volume of nucleation tube, (m <sup>3</sup> )
[X]	concentration of ion X, (mol.m $^{-3}$ )
Cural	C. 1.1

ideal gas constant. ( Lmol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)

#### Greek Symbols

R

γ

ν

- interfacial tension, (J.m<sup>-2</sup>)
- γ<sub>st</sub> mean stoichiometric activity coefficient
  - molecular volume, (m<sup>3</sup>)
- ρ<sub>c</sub> crystal density, (kg.m<sup>-3</sup>)
- $\phi_v$  volume shape factor
- Subscripts

	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
0	initial conditions
eq	at equilibrium

- *eq* at equilibrium *homo* homogeneous
- hetero heterogeneous
- st stoichiometric

## References

- Andrieu M., "Etude cinétique de la nucléation et de la croissance cristalline au cours de la précipitation oxalique dans l'industrie nucléaire", PhD Dissertation, National Polytechnic Institute of Lorraine, Nancy, France (1999).
- Aoun M., E. Plasari, R. David and J. Villermaux, "A Simultaneous Determination of Nucleation and Crystal Growth Rates from Batch Spontaneous Precipitation", Chem. Eng. Sci. 54, 1161–1180 (1999).
- Baldyga J.J. and J.R. Bourne, "Calculation of Micromixing in Homogeneous Stirred Tank Reactors", Chem. Eng. Res. Des. 66, 33–38 (1988).
- Burton W.K., N. Cabrera and F.C. Franck, "The Growth of Crystals and the Equilibrium Structure of Their Surfaces", Phil. Tran. Royal Soc. of London **243**, 299–358 (1951).
- Charrin N., Ph. Moisy, S. Garcia-Argote and P. Blanc, "Thermodynamic Study of the Ternary System Th(NO3)4/HNO3/ H<sub>2</sub>O", Radiochim. Acta **86**, 143–149 (1999).
- Franke J. and A. Mersmann, "The Influence of Operational Conditions on the Precipitation Process", Chem. Eng. Sci. **50**, 1737–1753 (1995).
- Garside J., "The Concept of Effectiveness Factors in Crystal Growth", Chem. Eng. Sci. 26, 1425–1431 (1971).
- Garside J., A. Mersmann, J. Nyvlt, M. Kind and J. Pohlisch, "Methods of Growth Rate Measurement" in "Measurement of Crystal Growth Rates", J. Garside, A. Mersmann and J. Nyvlt, Eds., Published by European Federation of Chemical Engineering, Working Party on Crystallization, Munich Germany (1990), pp. 67–167.
- Guichardon P. and L. Falk, "Characterisation of Micromixing Efficiency by the lodide – lodate Reaction System. Part I: Experimental Procedure", Chem. Eng. Sci. 55, 4233-4243 (2000).
- Guichardon P., L. Falk and J. Villermaux, "Characterisation of Micromixing Efficiency by the Iodide – Iodate Reaction System. Part II: Kinetic Study", Chem. Eng. Sci. 55, 4245–4253 (2000).
- Kappunstein-Gregoire A.C., Ph. Moisy, G. Cote and P. Blanc, "Determination of binary data for neptunium(V) nitrate", Radiochimica Acta **91**(7), 371–378 (2003).
- Martell A.E. and R.J. Motekaitis, "Determination and Use of Stability Constants", VCH Publishers, Inc., New York, NY (1992), pp. 7–10.
- Mersmann A., "Calculation of Interfacial Tensions", J. Cryst. Growth **102**, 841–847 (1990).

Muhr H., J. P. Leclerc, E. Plasari and F. Novel-Cattin , "A Rapid Method for the Determination of Growth Rate Kinetic Constants: Application to the Precipitation of Aluminium Trihydroxyde", Ind. Eng. Chem. Res. **37**, 675–681 (1997).

- Nielsen A.E., "Nucleation and Growth of Crystals at High Supersaturations", Kristall und Technik 4, 17–38 (1969). Randolph A.D and M.A. Larson, "Theory of Particulate Processes",
- (Second Edition), Academic Press, New York, NY (1988). Reardon E.J., "Dissociation Constants of Some Monovalent Sulfate
- Ion Pairs at 25°C from Stoichiometric Activity Coefficients", J. of Phys. Chem. **79**(5), 422–425 (1975)

Ryddberg J., C. Musikas and G.R. Choppin, "Principles and Practices of Solvent Extraction", Marcel Dekker, New York, NY (1992).
Volmer M. and A. Weber, "Keimbildung in ûbersâttingen gebilden", Zeitschrift für Phyikalische Chemie 119, 277–301 (1926).

Manuscript received February 19, 2003; revised manuscript received January 20, 2004; accepted for publication August 12, 2004.

Provided for non-commercial research and education use. Not for reproduction, distribution or commercial use.



This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

http://www.elsevier.com/copyright

Journal of Crystal Growth 342 (2012) 42-49

Contents lists available at ScienceDirect



# Journal of Crystal Growth

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jcrysgro

# Physical simulation of precipitation of radioactive element oxalates by using the harmless neodymium oxalate for studying the agglomeration phenomena

Sophie Lalleman<sup>a</sup>, Murielle Bertrand<sup>a,\*</sup>, Edouard Plasari<sup>b</sup>

<sup>a</sup> CEA, Nuclear Energy Division, RadioChemistry & Processes Department, SCPS, LMPR, F-30207 Bagnols sur Cèze, France <sup>b</sup> Laboratoire Réacteurs et Génie des Procédés, CNRS, Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, INPL, 1, rue Grandville, BP 451, 54001 Nancy Cedex, France

#### ARTICLE INFO

Available online 2 February 2011

Keywords: A1. Precipitation A1. Agglomeration A1. Kinetics B1. Neodymium oxalate

#### ABSTRACT

Oxalic precipitation is usually applied in nuclear industry to process radioactive wastes or to recover actinides from a multicomponent solution. This paper deals with the development of methods adapted to a nuclear environment in order to study the agglomeration phenomena during actinide oxalic precipitation. These methods are previously setup with harmless elements that simulate the actinide behaviour: the lanthanides. A parametric study is carried out to quantify the influence of operating parameters on the agglomeration kernel and to determine a kinetic law for this mechanism. The experimental study is performed in a continuous-MSMPR precipitator at steady-state. The method is based on the resolution of two population balances using the moment approach, one for elementary crystals and the other for agglomerates. Provided that the kinetic rates of nucleation and growth are known, the agglomeration kernel can be obtained from a mathematical treatment of the experimental particle size distributions. Results point out that experimental crystal sizes are consistent with an independent kernel. It appears that the agglomeration kernel is directly proportional to supersaturation, increases with temperature but is limited by ionic strength and shear rate.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

**CRYSTAL** GROWTH

#### 1. Introduction

Oxalic precipitation is usually applied in nuclear industry to process radioactive wastes or to recover actinides from a multicomponent solution. Agglomeration phenomena play a great role during oxalic precipitation as the small oxalate crystals are characterised by high sticky properties. Thus experimental population densities of actinide oxalates obtained in a MSMPR (mixed suspension mixed product removal) cannot be adequately represented by taking into account only nucleation and crystal growth rates. A previous experimental study has been performed in order to reach the nucleation and growth kinetics [1] and this paper is concerned with the study of the mechanisms involved in oxalate agglomerate formation. Specifically, the objective is to determine a kinetic law for the agglomeration kernel adapted over a wide range of experimental conditions. Due to costs and effluents, the methods are beforehand developed and tested on harmless elements such as lanthanides. In this study, the precipitation of neodymium oxalate achieved by mixing solutions of neodymium nitrate and oxalic acid according to

\* Corresponding author.

the precipitation reaction (1) is chosen as working system:

$$2Nd(NO_3)_3 + 3H_2C_2O_4 \xrightarrow{H_2O} Nd_2(C_2O_4)_3, 10H_2O + 6HNO_3$$
 (1)

Agglomeration phenomenon is highly complex due to the contribution of many physico-chemical and hydrodynamic factors to the agglomerate formation. This mechanism results from two steps [2–4]. First, a binary collision involving short-range forces: attractive Van der Walls interactions and repulsive forces due to the existence of an electrical double-layer around each particle. Then, if the contact time and the supersaturation are high enough, a crystalline bridge can be build between the particles which collide. The agglomeration rate is usually characterised by an agglomeration kernel  $\beta$  which is a measure of the efficient collisions frequency between particles, i.e. collisions actually leading to the formation of an agglomerate. This kernel can be written as the product of several contributions:

$$\beta = \beta_{\text{subs}} \times \beta_{\text{S}} \times \beta_{\text{geo}} \times \beta_{\text{hydro}} \times \beta_{\text{phy}}$$
(2)

where  $\beta_{subs}$  depends on the compound characteristics (sticky properties, crystallites shape, etc.).  $\beta_s$ ,  $\beta_{geo}$  and  $\beta_{hydro}$  are respectively functions of the supersaturation, the particle size and the hydrodynamic shear rate. Last,  $\beta_{phy}$  takes into account the effects of temperature and ionic strength.

E-mail address: murielle.bertrand@cea.fr (M. Bertrand).

<sup>0022-0248/\$ -</sup> see front matter  $\circledcirc$  2011 Elsevier B.V. All rights reserved. doi:10.1016/j.jcrysgro.2011.01.079

S. Lalleman et al. / Journal of Crystal Growth 342 (2012) 42-49

#### Nomenclature

а	constant, defined in Eq. (34) (dimensionless)
$a_i$	ion <i>i</i> activity (mol m <sup>-3</sup> )
$a_{i, \acute{e}q}$	ion <i>i</i> activity under equilibrium conditions (mol $m^{-3}$ )
$A_{\gamma}$	the Debye-Hückel constant for activity coefficient
	equal to 0.511 kg $^{1/2}$ mol $^{-1/2}$ at 25 °C
b	constant, defined in Eq. (34) (dimensionless)
В	a constant per salt— $B_+$ for a cation, $B$ for an anion
	(dimensionless)
B(L)	birth function in terms of size $(m^{-4} s^{-1})$
B'(v)	birth function in terms of volume $(m^{-4} s^{-1})$
С	constant, defined in Eq. (34) (dimensionless)
$C_{\rm C}$	solid concentration in the suspension (mol $m^{-3}$ )
$C_i$	ion <i>i</i> concentration in the suspension (mol $m^{-3}$ )
$C_{i,0}$	ion <i>i</i> concentration in the reactor before precipitation
-, -	$(\text{mol } \text{m}^{-3})$
D	stirrer diameter (m)
D(L)	death function in terms of size $(m^{-4} s^{-1})$
D'(v)	death function in terms of volume $(m^{-4} s^{-1})$
G	growth rate (m s <sup><math>-1</math></sup> )
g(L)	mass particle size distribution $(m^{-1})$
Ī	ionic strength (mol $m^{-3}$ )
$k_{g}$	growth constant $(m^4 mol^{-1} s^{-1})$
Ľ	particle size (m)
Li	class <i>i</i> mean size (m)
L <sub>C</sub>	nuclei critical size (m)
L <sub>43</sub>	volume mean size (m)
$M_C$	crystals molar mass (kg mol $^{-1}$ )
$m_i$	ion <i>i</i> molality (mol kg <sup>-1</sup> )
$m_k$	<i>k</i> th moment of the global particle size distribution
	(m <sup>k</sup> )
$L \\ L_i \\ L_C \\ L_{43} \\ M_C \\ m_i \\ m_k$	particle size (m) class <i>i</i> mean size (m) nuclei critical size (m) volume mean size (m) crystals molar mass (kg mol <sup>-1</sup> ) ion <i>i</i> molality (mol kg <sup>-1</sup> ) <i>k</i> th moment of the global particle size distribution (m <sup>k</sup> )

Agglomerate formation is assumed to be achieved by the collision of two particles with the conservation of the total volume. The agglomeration process can be represented by birth (B) and death (D) functions as [5]:

$$R_{\text{agglo}} = B'(v) - D'(v), \tag{3}$$

$$B'(v,t) = \frac{1}{2} \int_0^v \beta'(v-v',v') n(v-v',t) n(v',t) dv',$$
(4)

$$D'(v,t) = \int_{v}^{\infty} \beta'(v,v') n(v,t) n(v',t) dv'$$
(5)

where n(v,t) is the agglomerate population density.

However the birth and death functions are used to being written in terms of particle size:

$$R_{\text{agglo}} = B(L) - D(L),\tag{6}$$

$$B(L) = \frac{L^2}{2} \int_0^L \frac{\beta((L^3 - \lambda^3)^{1/3}, \lambda)n((L^3 - \lambda^3)^{1/3}, t)n(\lambda, t)d\lambda}{(L^3 - \lambda^3)^{2/3}},$$
(7)

$$D(L) = n(L,t) \int_0^\infty \beta(L,\lambda) n(\lambda,t) d\lambda$$
(8)

where  $\beta(L,\lambda)$  is a measure of the frequency of the collisions between particles of sizes *L* and  $\lambda$  that are successful in producing a particle of size  $L^3 + \lambda^3$ .

Different approaches are available in the literature in order to determine the agglomeration kernel:

• The agglomeration rate can be determined at the same time as the nucleation and growth rates from experimental particle

$m_{k'}$	kth moment of the crystallites particle size distribu-
	tion (m <sup>k</sup> )
Ν	stirring rate (s <sup>-1</sup> )
n(L)	agglomerate number density $(m^{-4})$
n'(L)	crystallites number density $(m^{-4})$
$N_P$	power number of the stirrer (dimensionless)
$P_S$	solubility product $(mol^5 m^{-15})$
R	ideal gas constant (J mol <sup>-1</sup> $K^{-1}$ )
R <sub>agglo</sub>	agglomeration rate $(m^{-4} s^{-1})$
$R_N$	nucleation rate $(m^{-3} s^{-1})$
S	supersaturation ratio (dimensionless)
Т	temperature (K)
Т	reactor diameter (m)
V	suspension volume (m <sup>3</sup> )
Ζ	charge number (dimensionless)
Z <sub>ij</sub>	arithmetic average charge number of cation <i>i</i> and
	anion j (dimensionless)
β	agglomeration kernel ( $m^3 s^{-1}$ )
$\gamma_{\pm}$	mean activity coefficient (dimensionless)
γ̈́	shear rate $(s^{-1})$
$\delta$	constant per ion— $\delta_+$ for a cation, and $\delta$ for an anion
	(dimensionless)
$\delta$	Dirac's delta function $(m^{-1})$
$\Delta M/M_i$	class <i>i</i> mass fraction (dimensionless)
3	mean kinetic energy dissipation rate (W kg $^{-1}$ )
λ	particle size (m)
v	kinematic viscosity $(m^2 s^{-1})$
$\rho_{C}$	crystals density (kg m $^{-3}$ )
τ	mean residence time (s)
$\phi_V$	volume shape factor (dimensionless)

size distributions. However such a technique requires the simultaneous optimisation of many kinetic parameters [6–12].

• The agglomeration rate can also be deduced from the population balance and experimental particle size distributions, provided the nucleation and growth rates are known [13,14].

Calcium oxalate agglomeration was studied in a batch precipitator by Hounslow et al. [11] and Collier and Hounslow [12], and in a continuous system at steady-state by Zauner and Jones [13]. Using known nucleation and crystal growth rates, the authors proposed respectively the following kernels:

$$\beta_0 = 8.95\Delta C$$
  

$$\beta_0 = 0.24N^{-1.48}G \text{ where } G = (1.28 \pm 0.1)10^{-10}(S-1)^2$$
  

$$\beta_0 = 5.431 \times 10^{-17}(1+2.296\varepsilon^{1/2}-2.429\varepsilon)S^{2.15}$$
(9)

Doss et al. [14] proposed to distinguish between the behaviour of elementary crystals (crystallites) from the agglomerates' behaviour. The aim was to analyse the influence of crystal size, reagents concentrations and mixing device on the agglomeration kernel of barium carbonate particles in a well-mixed precipitator. Using this approach, we have developed an original method to determine the global agglomeration kinetic law based on the resolution of two population balances. On the one hand elementary crystals, which lead to the determination of the supersaturation ratio and the crystallites distribution's moments. On the other hand agglomerates, which lead to an estimation of the experimental agglomeration kernel. This method can be adapted to any kind of kernel. It requires the nucleation and crystal growth rates to be known in addition to experimental particle size distributions. In this paper, the method is applied to oxalate systems to reach the agglomeration kernel over a wide range of operating conditions.

#### 2. Theory

The population balance resolution requires the value of the supersaturation as it appears in the expression of the kinetics rates of nucleation, growth and, a priori, agglomeration. The supersaturation ratio of neodymium oxalate is linked to the ionic activities as follows:

$$S = \left(\frac{a_{\mathrm{Nd}^{3+}}^2 a_{\mathrm{C_2O_4^{2-}}}^3}{a_{\mathrm{Nd}^{3+},\mathrm{eq}}^2 a_{\mathrm{C_2O_4^{2-},\mathrm{eq}}}^2}\right)^{1/5} = \left(\frac{a_{\mathrm{Nd}^{3+}}^2 a_{\mathrm{C_2O_4^{2-}}}^3}{P_{\mathrm{S}}}\right)^{1/5} \tag{10}$$

where  $a_i$  is the activity of the ionic specie *i*,  $a_{i,eq}$  is the activity of the ionic specie *i* under equilibrium conditions, while  $P_S$  is the solubility product.

Generally, there are two kinds of agglomerates, loose (open) and compact. When agglomerates are loose, the solution is in contact with all elementary crystals forming the agglomerate (no internal diffusion effects), so that they can grow in the same way as free elementary crystals in the suspension. On the contrary, when agglomerates are compact, the solution is in contact only with their external surface and does not penetrate inside the agglomerate particles. According to microscopic observations, lanthanide and actinide oxalate precipitations used to lead to the formation of loose agglomerates. That is why two population balances can be considered: one for the crystallites which can be born and grow, another one for the agglomerates created by the crystallites' collision and sticking.

#### 2.1. Population balance for crystallites

Assuming a size-independent growth rate, the population balance at steady-state for crystallites is written as follows:

$$G\frac{dn'(L)}{dL} + \frac{n'(L)}{\tau} = R_N \delta(L - L_C)$$
(11)

where *L* is the crystal size, n'(L) is the crystallites population density, *G* the crystal growth rate,  $R_N$  the nucleation rate,  $\tau$  the mean residence time in the reactor,  $\delta$  the Dirac's delta function and  $L_C$  the nuclei critical size assumed to be equal to zero.

With the condition 
$$\int_{L_C}^{+\infty} n'(L) dL = R_N \tau$$
,  $(L_C \approx 0)$  (12)

Eq. (11) leads to the following crystallites population density:

$$n'(L) = \frac{R_N}{G} \exp\left(-\frac{L-L_C}{G\tau}\right) \approx \frac{R_N}{G} \exp\left(-\frac{L}{G\tau}\right)$$
(13)

having the distribution moments expressed by Eq. (14):

$$m'_{k}(t) = \frac{R_{N}}{G} k! (G\tau)^{k+1}$$
(14)

The primary nucleation and crystal growth kinetics of neodymium oxalate have been previously determined by an experimental study based on the method described in [1] over a wide range of concentration and temperature values. The homogeneous nucleation rate is very well expressed by the classical theory proposed by Volmer and Weber [15]:

$$R_{N,\text{hom}} = A_{0,\text{hom}} \exp\left[-\frac{E_{a\text{hom}}}{RT}\right] \exp\left[-\frac{B_{N,\text{hom}}}{(\ln S)^2}\right]$$
(15)

where  $A_{0,hom}$  and  $B_{N,hom}$  are the primary nucleation kinetic parameters,  $E_{a,hom}$  the activation energy, *T* the temperature and

*R* the ideal gas constant. For temperatures from 20 to 60 °C:

$$A_{0,\text{hom}} = 3 \times 10^{31} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$$
  
 $E_{a,\text{hom}} = 67.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  
 $B_{N,\text{hom}} = 187$ 

 $B_{N,\text{hom}}$  was experimentally found and theoretically justified to be independent from temperature in the studied range [1].

The crystal growth rate *G* is expressed as a function of the driving force as:

$$G = k_g (P_S)^{1/5} (S-1)$$
 with  $k_g = 2.9 \times 10^{-6} \exp\left(-\frac{14,000}{RT}\right)$  (16)

where  $k_g$  is the growth kinetic parameter.

According to Eq. (10) and the definition of the mean activity coefficient, the supersaturation ratio *S* has the following expression:

$$S = \gamma_{\pm} \left( \frac{C_{\text{Nd}^{3+}}^2 C_{204^{2-}}^3}{P_S} \right)^{1/5}$$
(17)

where  $C_i$  is ion *i* concentration and  $\gamma_{\pm}$  the mean activity coefficient.

Under stoichiometric conditions, the supersaturation becomes:

$$S = \gamma_{\pm} \left(\frac{3}{2}\right)^{3/5} \frac{1}{P_{S}^{1/5}} C_{Nd^{3+}} = \gamma_{\pm} \left(\frac{3}{2}\right)^{3/5} \frac{1}{P_{S}^{1/5}} \left[C_{Nd,0} - 2C_{C}\right]$$
(18)

with  $C_{\text{Nd},0}$  the initial neodymium concentration after the reagent mixing and  $C_c$  the solid concentration in the suspension.

The solid concentration  $C_C$  is linked to the crystallites' 3rd moment as follows:

$$C_C = \frac{\phi_V \rho_C}{M_C} m'_3 \tag{19}$$

where  $\phi_V$  is the crystallites volume shape factor (0.06),  $\rho_C$  the crystallites density (2420 kg m<sup>-3</sup>) and  $M_C$  is the solid molar mass.

Thus, combining Eqs. (14), (18) and (19), one finally gets the expression of the supersaturation ratio:

$$S = \gamma_{\pm} \left(\frac{3}{2}\right)^{3/5} \frac{1}{P_{S}^{1/5}} \left[ C_{\text{Nd},0} - 12 \frac{\phi_{V} \rho_{C}}{M_{C}} \frac{R_{N}}{G} (G\tau)^{4} \right]$$
(20)

The mean activity coefficient  $\gamma_{\pm}$  of an electrolyte  $M_1X_2$  can be evaluated using the relation proposed by Bromley [16] for a salt mixture:

$$\log \gamma_{12} = -A_{\gamma} |z_{+}z_{-}| \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + \frac{|z_{+}z_{-}|}{|z_{+}|+|z_{-}|} \left[ \frac{F_{1}}{|z_{+}|} + \frac{F_{2}}{|z_{-}|} \right]$$
(21)

with

$$\begin{split} F_{1} &= \sum_{j} \dot{B}_{1j} \overline{Z}_{1j}^{2} m_{j}. \\ F_{2} &= \sum_{i} \dot{B}_{i2} \overline{Z}_{i2}^{2} m_{i}, \\ \dot{B}_{ij} &= \frac{(0.06 + 0.6B_{ij})I |z_{+}z_{-}|}{(1 + (1.5/|z_{+}z_{-}|)I)^{2}} + B_{ij} I \\ B_{ij} &= B_{+} + B_{-} + \delta_{+} \delta_{-}, \\ \overline{Z}_{ij} &= \frac{|z_{+}| + |z_{-}|}{2} \end{split}$$

where  $A_{\gamma}$  is the Debye–Hückel constant for activity coefficient,  $m_i$  is ion *i* molality,  $z_+$  (resp.  $z_-$ ) is the cation (resp. anion) charge number, *I* is the ionic strength, *B* and  $\delta$  are constants specific to an ion.

For the perfectly stirred tank reactor, the ionic strength *I* is calculated in relation to the outflow conditions i.e. after precipitation. The solubility of neodymium oxalate is extremely low, so

under these conditions, assuming neodymium oxalate in the solution negligible, the ionic strength is only due to the nitric acid formed inside the reactor (see Eq. (1)). It can be evaluated according to the following equation:

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 = \frac{1}{2} \left( \left[ \mathbf{H}^+ \right] + \left[ \mathbf{NO}_3^- \right] \right)$$
(22)

Eventually, Eq. (20) is a single unknown (S) implicit equation whose resolution gives the value of the supersaturation ratio S. Once the value of S is known, the nucleation and growth rates can be evaluated from Eqs. (15) and (16). This finally leads to the moments of the crystallites' distribution from Eq. (14).

#### 2.2. Population balance for agglomerates

Nucleation and growth phenomena are taken into account in the crystallites population balance. The second balance expresses the collision and the sticking of this population. Thus, the agglomerates population balance written in terms of moments in a continuous-flow MSMPR at steady-state is:

$$\frac{m_k}{\tau} = \frac{m'_k}{\tau} + \int_0^{+\infty} \int_0^{+\infty} \left[\frac{1}{2}(L^3 + \lambda^3)^{k/3} - L^k\right] \beta(L,\lambda) n(L) n(\lambda) dL d\lambda$$
(23)

where  $\beta(L,\lambda)$  is the agglomeration kernel in case of a collision between two particles whose respective sizes are *L* and  $\lambda$ .

This equation is based on the hypothesis that the agglomeration kernel is a symmetric one, which means that its value remains constant when the two size variables L and  $\lambda$  are permuted.

The agglomeration kernel (2) may be written as:

$$\beta = \beta_0 \times f(L,\lambda) \tag{24}$$

where  $f(L,\lambda) = \beta_{\text{geo}}$ , while  $\beta_0$  includes all other constants depending on the compound characteristics and the operating conditions. Many expressions of  $f(L,\lambda)$  are proposed in the literature [17] and are gathered in Table 1.

Breakage phenomena inside the precipitator have been experimentally checked to be negligible during the precipitation process. Indeed, the agglomerate crystal size distribution remains constant for 4 h when reagent supplies are stopped.

The moments  $m_k$  are estimated from the experimental mass distributions:

$$m_k = \int_0^{+\infty} L^k n(L) dL \approx \sum_{i=1}^n L_i^k n(L_i) \Delta L_i$$
(25)

and

$$n(L_i) = \frac{C_C M_C}{\Phi_V \rho_C} \frac{g(L_i)}{L_i^3} = \frac{C_C M_C}{\Phi_V \rho_C} \frac{1}{L_i^3} \frac{(\Delta M/M)_i}{\Delta L_i}$$
(26)

where  $\phi_V$  is the agglomerates volume shape factor,  $\rho_C$  the agglomerates density,  $M_C$  the solid molar mass,  $L_i$  the mean size of *i*-th class,  $\Delta L_i$  the *i*-th interval size, g(L) the mass distribution of agglomerates and  $(\Delta M/M)_i$  the mass fraction of class *i*.

#### Table 1

Main agglomeration kernels proposed in the literature [17].

Mechanism	$\beta_0 \times f(L,\lambda)$
Size-independent Brownian motion Gravitational Shear Particle inertia Thompson kernel, empirical	$ \begin{array}{c} \beta_{0} \\ \beta_{0} (L+\lambda)(L^{-1}+\lambda^{-1}) \\ \beta_{0} (L+\lambda)^{2} L-\lambda  \\ \beta_{0} (L+\lambda)^{3} \\ \beta_{0} (L+\lambda)^{2} L^{2}-\lambda^{2}  \\ \beta_{0} (L^{3}-\lambda^{3})^{2}/(L^{3}+\lambda^{3}) \end{array} $

For 
$$k=3$$
, one may notice from Eq. (23) that

$$\frac{m_3}{\tau} = \frac{m_3}{\tau} \tag{27}$$

Besides, the total mass of particles is conserved during agglomeration, i.e.

$$(\Phi_V \rho_C)_{\text{agglomerate}} m_3 = (\Phi_V \rho_C)_{\text{crystallite}} m'_3$$
(28)

Eqs. (27) and (28) then imply that the product ( $\Phi_V \rho_C$ ) remains constant during agglomeration.

The population balance (23) becomes:

$$\frac{\frac{1}{\tau} \left( \sum_{i=1}^{n} L_{i}^{k-3} \left( \frac{\Delta M}{M} \right)_{i} - k! \frac{R_{N}}{G} (G\tau)^{k+1} \right) \right)}{\sum_{Y} \left( \sum_{i=1}^{N} \left[ \sum_{j=1}^{n} \left( \frac{1}{2} \left( L_{i}^{3} + \lambda_{j}^{3} \right)^{k/3} - L_{i}^{k} \right) f(L,\lambda) \frac{(\Delta M/M)_{j}}{\lambda_{j}^{3}} \right] \frac{(\Delta M/M)_{i}}{L_{i}^{3}} \right]}{X}$$

$$(29)$$

This equation can be adapted to any kind of kernel. Thus, in Eq. (29),  $Y = \beta_0 X$ , where X and Y can be calculated from the experimental data according to expressions presented in Eq. (29). Due to the high gap between the orders of magnitude of quantities X and Y (from  $10^{-10}$  to  $10^{30}$  for X and from  $10^{-20}$  to  $10^{20}$  for Y) a mathematical treatment using Eq. (29) in the logarithmic scale (log  $Y = \log \beta_0 + \log X$ ) allows to give the same weight to each moment's value and leads to more accurate results. The advantage of the method presented here is that it has only one free unknown parameter to be obtained from the experimental data. In addition, it can be easily and quickly implemented. However, this method can be used only when nucleation and growth kinetic parameters are known, as well as when loose agglomerates are formed.

#### 3. Experimental procedure

All experimental runs are carried out in a steady-state continuous-MSMPR precipitator. This latter consists of a 200 mL cylindrical glass tank reactor, equipped with a heating jacket and four stainless steel baffles, as shown in Fig. 1. It is stirred by a stainless steel four 45° pitched blade turbine. The ratio between the tank diameter *T*, the impeller diameter *D*, the height *h* and the baffles' width b are as follows: H=T, D=T/3, h=T/3, b=T/10.

Precipitation experiments are performed by mixing a neodymium nitrate solution with an oxalic acid solution in stoichiometric conditions according to Eq. (1). Neodymium nitrate hexahydrate (99.9%, Alfa Aesar, Germany), oxalic acid dihydrate NORMAPUR (>99.5%, VWR BDH Prolabo) and deionised water are used in all experiments.

The mean residence time is about one minute in order to reach high supersaturation ratio values from 60 to 260. The stirring rate varies from 250 to 2000 rpm leading respectively to impeller Reynolds numbers from 1666 to 13,333. The temperature influence on the agglomeration process is investigated between 20 and 60 °C.

The steady-state is reached after approximately 15 residence times. Slurry samples are then collected at the precipitator outflow and at once analysed using a laser diffraction granulometer (Malvern Mastersizer) to get the steady-state particle size distributions. For all experiments, the data processing is based on the analysis of three different samples. The agglomerate size distributions are relatively narrow with a coefficient of variation between 0.4 and 0.5 and volume mean sizes  $L_{43}$  ranging between 45 and 70 µm. Microscopic observations point out the formation of S. Lalleman et al. / Journal of Crystal Growth 342 (2012) 42-49





Fig. 1. Continuous-flow precipitator.



Fig. 2. Neodymium oxalate agglomerate (confocal microscope).

"loose agglomerates" (see Fig. 2), so the method for the determination of the agglomeration kernel described above can be applied to the neodymium oxalate precipitation.

#### 4. Results

#### 4.1. Influence of particle size

Two kernels are tested to study the influence of particle size:

- the constant kernel independent of the particle size:  $\beta = \beta_0$ ,
- the shear or hydrodynamic kernel proportional to the volume of the created agglomerate:  $\beta = \beta_0 (L+\lambda)^3$  with *L* and  $\lambda$  being the sizes of the two agglomerated particles.

The following data result from experiments carried out at 20 °C, in stoichiometric conditions, at stirring rate of 1000 rpm and for initial concentrations of neodymium and oxalate of 153 and 231 mol  $m^{-3}$ , respectively.

#### 4.1.1. Hypothesis of constant kernel $\beta = \beta_0$

According to Eq. (29) the mathematical processing of experimental distributions gives 6 pairs ( $\log X_k, \log Y_k$ ), with  $k \in \{0,1,2,4,5,6\}$ , that are supposed to line up. The log *Y*-intercept equal to  $\log \beta_0$  is calculated from the least square method. Fig. 3, in which  $\log Y_k$  is plotted against  $\log X_k$ , points out a good fitting of the experimental points to a straight-line. The value of the experimental kernel is  $10^{-13.6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  with an excellent  $r^2 = 0.999$ .

#### 4.1.2. Hypothesis of shear kernel $\beta = \beta_0 (L + \lambda)^3$

The second kernel is expressed as the product of a  $\beta_0$  constant and a function of the particle size:

$$\beta = \beta_0 \times \beta_{\text{geo}} \text{ where } \beta_{\text{geo}} = (L + \lambda)^3$$
 (30)

The experimental data plotted in Fig. 4 lead to a  $\beta_0$  constant term of  $10^{-0.37}$  s<sup>-1</sup> and a  $r^2$ =0.979.

As shown in Figs. 3 and 4, experimental data are much more successfully fitted by using a constant kernel. Thus, a size-independent kernel should be used to represent the agglomeration phenomenon. Even if it is not a theoretical kernel, it is frequently observed in other studies [11,12,14,17–19]. The constant kernel can be considered as the resultant of the influence on the agglomerate formation of many mechanisms and random
S. Lalleman et al. / Journal of Crystal Growth 342 (2012) 42-49



**Fig. 3.** Experimental agglomeration kernel of neodymium oxalate in case of a constant kernel  $\beta = \beta_0$  ( $C_{Nd,0} = 153 \text{ mol m}^{-3}$ ,  $C_{OX,0} = 231 \text{ mol m}^{-3}$ ,  $\tau = 70 \text{ s}$ , T = 20 °C, and N = 1000 rpm).



**Fig. 4.** Experimental agglomeration kernel of neodymium oxalate in case of a shear kernel  $\beta = \beta_0 (L + \lambda)^3 (C_{\text{Nd}0} = 153 \text{ mol m}^{-3}, C_{\text{Ox},0} = 231 \text{ mol m}^{-3}, \tau = 70 \text{ s}, T = 20 \text{ °C}, \text{ and } N = 1000 \text{ rpm}$ ).

phenomena some of which are listed below:

- during the residence time in the reactor, the agglomerates circulate in flow field zones characterised by extremely different hydrodynamic characteristics;
- in each reactor point, in the case of the turbulent regime, the hydrodynamic parameter fluctuations against time are very high;
- under the influence of external (for example, the hydrodynamic parameters) and internal factors the elementary particles can be reorganised inside the agglomerates leading to the formation of smaller agglomerates;
- the pores of bigger agglomerates can be filled by smaller or elementary solid particles without the observable change of the global agglomerate volume.

All volume particle size distributions obtained in our experiments can be very well fitted by the lognormal distribution; one of them is presented in Fig. 5. According to Lyapunov's central limit theorem, when many parameters slightly influence on a physical random variable, the distribution of this variable converges to a



**Fig. 5.** Comparison between an experimental particle size distribution (dots) and the lognormal law (line).

Table 2Experimental conditions of the reference experiments.

Initial neodymium concentration after mixing $C_{Nd,0}$ (mol m <sup>-3</sup> )	Supersaturation S (dimensionless)	Temperature T (K)	Agglomera- tion kernel log $\beta_0$
153	217	293	-13.8
144	208	293	-13.9
145	214	293	-14.1
142	219	293	-13.9
145	228	293	- 14.0

standard normal distribution. According to Kolmogorov [20], in the case of particulate materials the physical variable is log(L), so the agglomerate lognormal experimental distributions obtained in our case are the most likely due to the influence of many (known and unknown by us) factors on the agglomerate formation. No factor outweighs all others. As mentioned above, the influence of many factors on the agglomerate formation can result in an apparent constant kernel. For this reason, if an experimental agglomerate distribution approaches the lognormal distribution, the most probable kernel characterising the agglomeration process seems to be the constant kernel.

#### 4.2. Data accuracy

The method accuracy is estimated from five identical experimental runs performed under the same operational conditions described in Table 2. According to the Student law with a 95% confidence level, the constant kernel is computed:

$$\log \beta_0 = -13.9 \pm 0.1 \text{ or } \beta_0 = (1.29 \pm 0.29) \times 10^{-14}$$
 (31)

So, the relative error is  $\pm 0.7\%$  in relation to log  $\beta_0$  and in this range, 22% in relation to  $\beta_0$ . These values indicate that the method is characterised by a good accuracy.

#### 4.3. Influence of initial concentration

Different initial feeding concentrations are tested for the same residence time of 70 s. The operating conditions and the agglomeration kernels obtained are presented in Table 3.

According to these experimental values (log  $\beta_0$  variation from -13.7 to -14.1), it seems that supersaturation has a sensible influence on the agglomeration kernel. We can notice that the

S. Lalleman et al. / Journal of Crystal Growth 342 (2012) 42-49

#### Table 3

Influence of supersaturation on the $\beta_0$ constant agglomeration kernel.	

Initial neodymium concentration after mixing $C_{Nd,0}$ (mol m <sup>-3</sup> )	Supersaturation S (dimensionless)	lonic strength <i>I</i> (mol m <sup>-3</sup> )	Mean size L <sub>43</sub> (μm)	Agglom- eration kernel log $\beta_0$
62	197	198	45	-13.7
145	235	459	58	-13.9
145	248	457	56	-13.9
202	245	635	53	-14.1
285	262	877	59	-14.1

#### Table 4

Influence of shear rate on the constant agglomeration kernel  $\beta_0$ .

Stirring rate N (rpm)	Shear rate $\dot{\gamma}$ (s <sup>-1</sup> )	Mean size L <sub>43</sub> (µm)	Agglomeration kernel log $\beta_0$
250	45	66	-13.8
500	128	63	-13.8
1000	362	58	-13.9
1500	665	47	-14.0
2000	1024	41	-14.1

variation of the initial concentrations implies a variation of the ionic strength. This latter might have an influence on the agglomeration kernel and can be taken into account in the global law.

#### 4.4. Influence of shear rate

In this section, five different stirrer speeds are tested to investigate the influence of shear rate on the agglomeration kernel. All other operating conditions are identical for each experiment:  $C_{\rm Nd,0}=142$  mol m<sup>-3</sup>,  $C_{\rm ox,0}=214$  mol m<sup>-3</sup>,  $\tau=70$  s, and T=20 °C. The shear rate is supposed to be constant in the reactor and its mean value can be estimated using the rate of kinetic energy dissipation as follows:

$$\overline{\dot{\gamma}} = \sqrt{\frac{\bar{\varepsilon}}{\nu}},\tag{32}$$

$$\overline{\varepsilon} = N_P \frac{N^3 D^5}{V} \tag{33}$$

where  $\overline{\epsilon}$  is the mean kinetic energy dissipation rate,  $\nu$  is the kinematic viscosity,  $N_P$  is the power number (1.5 for a four 45° pitched blade turbine), N is the stirrer speed, D is the stirrer diameter and V is the suspension volume. Experimental data are gathered in Table 4.

Table 4 shows that the shear rate seems to have a slight influence on the agglomeration kernel: indeed a 20 times increase in shear rate gives only 40% decrease in mean agglomerate size. Fig. 6 indicates that the mean particle size can be directly linked to the shear rate by an empirical linear equation, whose low slope of -0.026 proves the slight influence of the shear rate on the agglomeration formation.

#### 4.5. Influence of temperature

Five experiments are performed under the same conditions of concentrations, stirring rate and residence time, but under different temperature values ranging from 20 to 60 °C:  $C_{\rm Nd,0}$ = 144 mol m<sup>-3</sup>,  $C_{\rm ox,0}$ =219 mol m<sup>-3</sup>,  $\tau$ =70 s, and *N*=1000 rpm. The saturated solutions in which samples are diluted for granulometric analysis, as well as feeding solutions, are previously heated



**Fig. 6.** Mean particle size  $L_{43}$  versus shear rate  $(C_{Nd,0}=142 \text{ mol m}^{-3}, C_{0x,0}=214 \text{ mol m}^{-3}, \tau=70 \text{ s}, \text{ and } T=20 \text{ °C}).$ 

 Table 5

 Influence of temperature on the constant agglomeration kernel.

Temperature T (K)	Supersaturation S (dimensionless)	Mean size L <sub>43</sub> (µm)	Agglomeration kernel log $\beta_0$
293	248	56	- 13.9
303	189	55	- 13.8
313	132	54	- 13.8
323	108	60	- 13.6
333	61	68	- 13.6

to reach each fixed temperature value. Experimental data are gathered in Table 5.

#### 5. Discussion

In this section, all experimental data are processed simultaneously to obtain an empirical global equation expressing the agglomeration kernel as a function of all parameters which were varied in this study. The proposed empirical equation is:

$$\beta = \beta_0 I^a (S-1)^b \dot{\gamma}^c \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$
(34)

with  $\beta$  the agglomeration kernel,  $\beta_0$  a constant, *I* the ionic strength, *S* the supersaturation ratio,  $\dot{\gamma}$  the shear rate,  $E_a$  the activation energy, *R* the ideal gas constant and *T* the temperature.

The parameters  $\beta_0$ , *a*, *b*, *c* and  $E_a$  are determined to minimise the sum of square errors (SSE) between the calculated and experimental kernels:

$$SSE = \min\left(\sum_{i=1}^{n_{exp}} (\log\beta_{calc} - \log\beta_{exp})^2\right)$$
(35)

where  $n_{exp}$  is the total number of experiments (in our study  $n_{exp} = 14$ ).

From the mathematical treatment the following expression for the neodymium oxalate agglomeration kernel is obtained:

$$\beta = 2.55 \times 10^{-7} I^{-0.70} (S-1) \dot{\gamma}^{-0.24} \exp\left(-\frac{40.9 \times 10^3}{RT}\right)$$
(36)

#### Fig. 7 compares the experimental and calculated kernels.

Eq. (36) confirms the experimental observations noted above. Specifically, it shows that the agglomeration kernel depends significantly on supersaturation and slightly on shear rate.



**Fig. 7.** Comparison between experimental and calculated values of  $\log \beta$ .

Besides, an order relative to supersaturation equal to one suggests that the agglomeration kinetic law is directly proportional to the growth one. This is an expected result since the agglomerates formation can be seen as the result of crystalline bridges building up between particles [4]. Moreover, this is in accordance with the results of Zauner and Jones [13], and those of Collier and Hounslow [12].

The formula proposed by Smoluchowski [21] predicts an agglomeration kernel proportional to the shear rate:

$$\beta_{\text{shear}} = \frac{\gamma}{6} (L + \lambda)^3 \tag{37}$$

Our result with  $\beta$  proportional to  $\dot{\gamma}^{-0.24}$  proves once again that this kernel cannot characterize the neodymium oxalate agglomeration. The order for the shear rate is low and negative which is consistent with the results of Section 4.3: indeed no significant influence of the hydrodynamics on the agglomeration kernel is pointed out and the mean particle size decreases as the shear rate increases. This behaviour may result from a too short time contact between particles so that crystalline bridges building up cannot occur. Collier and Hounslow [12], such as Bramley et al. [22], also found the respective agglomeration kernels of calcium oxalate monohydrate and calcium carbonate to decrease as the agitation rate increased. Bramley et al. [22] concluded that there must be a loss of collision efficiency associated with an increase in the agitation rate.

Finally, the agglomeration kernel is proportional to  $I^{-0.7}$  with I the ionic strength. This unexpected result can be principally explained by the fact that the ionic strength value is equal to the concentration of the hydronium ion, which sensibly influences the electrical surface charge of elementary particles. Indeed, Tontrup et al. [23] have measured the zeta potential variation of titanium dioxide particles against pH for different values of ionic strength I: an increase of the zeta potential was observed when pH decreased. This high potential would then be responsible for the existence of short-range interparticles repulsive forces which would slow aggregation. For this reason, complementary experiments are scheduled to investigate the ionic strength influence by adding an inert compound in the solution, like NaNO<sub>3</sub>, during the neodymium oxalate precipitation.

#### 6. Conclusion

This paper describes a new method using a MSMPR precipitator to determine an agglomeration kinetic law. This approach is successfully applied to the precipitation of neodymium oxalate which is often used to simulate actinide behaviour. The method has only one free parameter and can be easily applied to determine the agglomeration kernel. From all experimental results a global empirical formula is obtained expressing the influence of physico-chemical and operational conditions on the agglomeration kernel. According to this formula, the agglomeration rate sensibly increases with supersaturation and temperature. On the contrary, it is negatively affected by the ionic strength and in a smaller scale by the shear rate. The method developed will be applied to the agglomeration study of actinide oxalates.

#### Acknowledgement

The authors thank AREVA NC for its financial support.

#### References

- [1] M. Bertrand-Andrieu, E. Plasari, P. Baron, Determination of nucleation and crystal growth kinetics in hostile environment—Application to the tetravalent uranium oxalate U(C2O4)2, 6 H2O, Can. J. Chem. Eng. 82 (2004) 930-938.
- R. Hartel, B. Gottung, A. Randolph, Mechanisms and kinetic modelling of calcium oxalate crystal aggregation in an urine like liquor, AIChE J. 32 (1986) 1176-1185.
- J.C. Masy, M. Cournil, Using a turbidimetric method to study the kinetics of agglomeration of potassium sulphate in a liquid medium, Chem. Eng. Sci. 46 (1991) 693 - 701.
- R. David, P. Marchal, J.P. Klein, J. Villermaux, Crystallization and precipitation engineering-III. A discrete formulation of the agglomeration rate of crystals in a crystallization process, Chem. Eng. Sci. 46 (1991) 205–213.
- [5] H. Hulburt, S. Katz, Some problems in particle technology: a statistical mechanical formulation, Chem. Eng. Sci. 19 (1964) 555-574.
- [6] P. Liao, H. Hulburt, Agglomeration process in suspension crystallization, in: Proceedings of 69th Annual Meeting, 1976, American Institute of Chemical Engineers.
- [7] M.J. Hounslow, Nucleation, growth and aggregation rates from steady-state experimental data, AIChE J. 36 (1990) 1748-1752.
- [8] S. Rohani, Nucleation, growth and aggregation kinetics of potassium chloride from a continuous mixed-suspension mixed-product removal cooling crystallizer. Sep. Technol. 3 (1993) 99-105.
- N. Tavare, M. Shah, J. Garside, Crystallization and agglomeration kinetics [9] of nickel ammonium sulphate in a MSMPR crystallizer, Powder Technol. 44 (1985) 13-18.
- [10] J. Hostomsky, A. Jones, Calcium carbonate crystallization, agglomeration and form during continuous precipitation from solution, J. Phys. D.: Appl. Phys. 24 (1991) 165-170
- [11] M.J. Hounslow, R.L. Ryall, V.R. Marshall, A discretized population balance for nucleation, growth and aggregation, AIChE J. 34 (1988) 1821-1832.
- [12] A.P. Collier, M.J. Hounslow, Growth and aggregation rates for calcite and calcium oxalate monohydrate, AIChE J. 45 (1999) 2298-2305.
- [13] R. Zauner, A. Jones, Determination of nucleation, growth, agglomeration and disruption kinetics from experimental precipitation data: the calcium oxalate system, Chem. Eng. Sci. 55 (2000) 4219-4232.
- [14] N. Doss, H. Muhr, E. Plasari, Influence du mode de mise en contact des fluides réactifs sur la qualité des précipités. Cas du carbonate du baryum, Récents Progrès en Génie des Procédés 92 (2005) 444 paper.
- [15] M. Volmer, A. Weber, Keimbildung in tibersättingen gebilden, Zeitschrift für physikalische Chemie 119 (1926) 277–301. [16] L.A. Bromley, Thermodynamic properties of strong electrolytes in aqueous
- solutions, AIChE J. 19 (1973) 313-320.
- [17] A.S. Bramley, M.J. Hounslow, R.L. Ryall, Aggregation during precipitation from solution: a method for extracting rates from experimental data, J. Colloid Interf. Sci. 183 (1996) 155-165.
- [18] D. Ilieski, E.T. White, Agglomeration during precipitation: agglomeration mechanism identification for Al(OH)<sub>3</sub> crystals in stirred caustic aluminate solutions, Chem. Eng. Sci. 19 (1994) 3227-3239.
- [19] T.S. Li, I. Livk, D. Ilievski, The influence of crystalliser configuration on the accuracy and precision of gibbsite crystallisation kinetics estimates, Chem. Eng. Sci. 56 (2001) 2511-2519.
- A.N. Kolmogorov, DAN URSS 31 (2) (1941) 99-107.
- [21] M.V. Smoluchowski, Mathematical theory of the kinetics of the coagulation of colloidal solutions, Z. Phys. Chem. 92 (1917) 129-168.
- [22] A.S. Bramley, M.J. Hounslow, R.L. Ryall, Aggregation during precipitation from solution. Kinetics for calcium oxalate monohydrate, Chem. Eng. Sci. 52 (1997) 747-757.
- [23] C. Tontrup, F. Gruy, M. Cournil, Turbulent aggregation of titania in water, J. Colloid Interf. Sci. 229 (2000) 511-525.

# **CHAPITRE IV**

# Ecoulement et précipitation : du macro au micromélange

La connaissance des propriétés thermodynamiques et physiques de la substance qui précipite et des lois cinétiques des différents mécanismes n'est pas suffisante pour appréhender un procédé de précipitation dans sa globalité. En effet, les écoulements au sein du précipitateur jouent un rôle fondamental dans la mesure où ce sont eux qui gouvernent les phénomènes de mélange et donc l'état de sursaturation de la solution. L'étude hydrodynamique renseigne sur le comportement des phases à la fois liquide et solide et permet d'établir les profils de sursaturation ainsi que les gradients de vitesses locaux à l'origine du cisaillement qui accroît les contacts entre particules.

Différent niveaux de modélisations peuvent être développés pour décrire l'hydrodynamique d'un précipitateur. Ce dernier peut être étudié expérimentalement du point de vue de ses performances de mélange afin de quantifier les échanges internes et de proposer des schémas d'écoulement sur la base de combinaison de zones idéales (réacteur parfaitement agité ou de type piston). Le précipitateur est alors décrit par l'association de réacteurs élémentaires idéaux au moyen de courants appropriés. Le maillage, adapté aux inhomogénéités spatiales du champ de concentration indépendamment des champs de vitesse et de la turbulence, est optimisé vis-à-vis de la réaction chimique. Cette approche lagrangienne reste adaptée aux écoulements réactifs turbulents tant que la chimie présente une cinétique lente vis-à-vis des processus de mise en contact des réactifs. En revanche, elle ne permet pas de prendre en compte les phénomènes de micromélange et ne renseigne pas sur les propriétés hydrodynamiques telles que le taux de cisaillement qui entre dans le calcul du noyau d'agglomération ou les interactions avec une phase dispersée (portance, coefficient de traînée...) qui permettent de prédire des phénomènes d'encrassement ou d'identifier des zones mortes.

L'approche par Mécanique des Fluides Numérique (CFD = Computational Fluid Dynamic) permet, en revanche, d'accéder à l'hydrodynamique complète développée au sein du précipitateur. Le maillage n'est plus imposé par la chimie, mais par l'hydrodynamique, puisqu'il est optimisé vis-à-vis des gradients locaux de vitesse et de turbulence. En régime turbulent, nous pouvons accéder soit à l'écoulement moyenné dans le temps par approche statistique de la turbulence, soit à l'ensemble des propriétés de l'écoulement à chaque instant.

Ce chapitre s'attache à présenter des études hydrodynamiques à la fois expérimentales et numériques, en insistant sur l'importance des choix des modèles pour garantir la fiabilité des résultats. Il s'articule autour de deux parties principales.

La première présente la modélisation hydrodynamique par CFD d'un précipitateur industriel mis en œuvre dans les usines de retraitement du combustible irradié. Il s'agit, à notre connaissance, de l'une des premières tentatives d'application de la Simulation des Grandes Echelles (SGE ou en anglais LES Large Eddy Simulation) à un écoulement turbulent à surface libre en présence d'un mobile tournant. Nous décrivons les méthodes de simulation mises en place avec les modèles retenus et les données expérimentales qui ont servi à la validation des calculs.

La deuxième partie présente les modèles sous-maille que nous avons développés afin de prendre en compte les phénomènes de micromélange dans une simulation par approche LES. En effet, la littérature ne propose pas (à notre connaissance) de méthodes pour traiter le cas des réactions « instantanées » par simulation LES.

Ces études hydrodynamiques des écoulements turbulents réactifs ont été menées en étroite collaboration avec les équipes du Service de Simulation en ThermoHydraulique du CEA Grenoble au travers de deux post-doctorats (B. Zoppé et N. Lamarque). Il y a eu également les stages ingénieurs/Master2 de M. Helmreich (ENSIC) et S. Pageot (Université Claude Bernard de Lyon).

L'ensemble de ces travaux ont conduit aux publications et communications suivantes :

**2.** P. Guichardon *et al.* Chem. Eng. Res. Des. 2001

**4.** N. Lamarque *et al.* Chem. Eng. Sci. 2010

7. M. Bertrand *et al.* Inter. J. Chem. Eng. 2012

18. M. Bertrand et al. EC Mixing 2006

- **19.** B. Zoppé *et al.* SFGP 2007
- 20. B. Zoppé et al. Atalante 2008
- 21. M. Bertrand et al. ISIC 17 2008
- 22. N. Lamarque et al. ICONE17 2009
- 26. N. Lamarque et al. ICMF 2010
- 33. M. Bertrand et al. EUROMAT 2011

# I Modélisation par LES d'un réacteur à effet vortex

#### I.1 Description du réacteur à effet vortex

En raison des contraintes liées à la manipulation de matières radioactives à grande échelle, l'industrie du nucléaire met en œuvre des réacteurs de configuration non classique du point de vue du génie des procédés. Les agitateurs, par exemple, ne sont pas les agitateurs standards, les aspects sûreté et maintenance l'emportant sur les performances de mélange. Ainsi, industriellement, l'opération de précipitation de l'oxalate de plutonium IV se déroule dans un réacteur à effet vortex *[Auchapt et Ferlay 1981]*. Il s'agit d'une cuve cylindrique sans contre-pales agitée par un barreau magnétique en rotation au fond de la cuve (cf. Figure IV.1). Le mouvement du barreau entraîne la formation d'un vortex qui mélange les réactifs dans le réacteur.



Figure IV.1 : Schéma du réacteur à effet vortex

En fonctionnement industriel, l'écoulement au sein du précipitateur est pleinement turbulent puisqu'il est caractérisé par un nombre de Reynolds d'agitation supérieur à  $10^4$ :

$$\operatorname{Re}_{a} = \frac{\operatorname{N} \operatorname{D}^{2}}{v} = 7,310^{4}$$
 (IV.1)

avec N la vitesse d'agitation, D le diamètre de l'agitateur et v la viscosité cinématique.

Très peu de données sont disponibles dans la littérature concernant les réacteurs sans chicanes et encore moins lorsqu'ils sont agités par un barreau magnétique. Ces derniers sont souvent utilisés à l'échelle du laboratoire, mais très rarement à l'échelle industrielle en raison de performances de mélange nettement inférieures à celles des agitateurs classiques, tels que les turbines ou des hélices.

D'après la description du vortex combiné de Rankine et la théorie de Nagata [1975], l'hydrodynamique des réacteurs sans chicanes est caractérisée par l'existence de deux zones de macromélange nettement distinctes : une zone centrale de vortex forcé associée à de mauvais échanges et une zone concentrique de vortex libre (cf. Figure IV.2).



Figure IV.2 : Description du macromélange dans un réacteur à effet vortex

Cette configuration impacte fortement sur la distribution de concentrations des réactifs et donc la qualité de la poudre produite comme l'illustre la Figure IV.3. Pour des paramètres procédé et des conditions chimiques identiques, des cristaux d'oxalate de néodyme de morphologie différente peuvent être obtenus en fonction des points d'alimentation des réactifs [**21.** M. Bertrand *et al.* ISIC 17 2008 - **33.** M. Bertrand *et al.* EUROMAT 2011].



Figure IV.3 : Cristaux d'oxalate de néodyme III obtenus pour des alimentations situées dans le vortex libre (gauche) et dans le vortex forcé (droite) [21. M. Bertrand et al. ISIC 17 2008]

En l'absence de données dans la littérature sur ce type de configuration très spécifique, nous avons développé des modélisations par Mécanique des Fluides Numérique, renseignant sur les champs de vitesse et de turbulence en tout point du réacteur.

Une campagne de mesures de champs de vitesses locales par Anémométrie Laser Doppler (LDV) a été entreprise, en collaboration avec le Laboratoire d'Instrumentation et de Thermohydraulique Accidentelle du CEA Grenoble, dans le but de valider et qualifier les modélisations mises en place (cf. Figure IV.4) [4. Lamarque et *al*. Chem. Eng. Sci. 2010]. Des mesures expérimentales ont été également réalisées pour capturer la déformée de la surface libre.



Figure IV.4 : Mesures expérimentales des déformées de la surface libre et mesures de vitesses par anémométrie laser Doppler (LDV) dans le réacteur vortex [CEA Grenoble LITA Y. Dolias]

# I.2 Pourquoi une modélisation LES ?

#### I.2.1 Modélisation des effets de la turbulence

Du fait de la présence d'un agitateur et de l'absence de chicane, le réacteur à effet vortex présente un écoulement turbulent anisotrope caractérisé par des zones de recirculation et la formation d'un vortex. Du point de vue de la mécanique des fluides, la problématique correspond à la modélisation d'un système turbulent diphasique (gaz-liquide) en présence d'une surface libre créée par un obstacle mobile.

En simulation hydrodynamique, trois méthodes sont disponibles pour prendre en compte les effets de la turbulence ; elles sont schématiquement représentées sur la Figure IV.5 :



Figure IV.5 : Comparaison entre simulation numérique directe (DNS), résolution des équations moyennées (RANS) et simulations aux grandes échelles (LES). À gauche, évolution temporelle d'un signal de température. À droite, représentation spectrale où k<sub>c</sub> est le nombre d'onde de coupure entre parties résolue et modélisée [Post-doctorat B. Zoppé 2008]

- La méthode RANS (Reynolds-Averaged Navier-Stokes equation) consiste à calculer l'écoulement moyen. C'est la méthode la plus couramment utilisée, notamment en génie chimique, car elle ne nécessite pas de gros moyens de calcul.
- À l'opposé, la simulation numérique directe DNS (Direct Numerical Simulation ou SND en français) consiste à calculer toutes les structures de l'écoulement, jusqu'aux plus petites échelles spatiales et temporelles. Cette méthode étant très coûteuse en puissance de calcul, elle reste pour l'instant destinée à l'étude de cas fondamentaux et géométriquement très limités. Une rapide estimation du nombre de mailles nécessaire à un calcul type DNS du réacteur conduit à une discrétisation composée d'environ 10<sup>13</sup> éléments, ce qui est évidemment inenvisageable à l'heure actuelle. Ce résultat est basé sur un découpage du volume du réacteur à l'échelle caractéristique de Kolmogorov.
- La Simulation des Grandes Échelles (SGE ou en anglais LES Large Eddy Simulation) permet de simuler par un calcul tridimensionnel et instationnaire les mouvements des grands tourbillons turbulents (en bleu sur la Figure IV.6) tandis que les structures fines (en rouge sur la Figure IV.6), d'échelle inférieure à la maille de calcul et dont les caractéristiques sont plus universelles, sont modélisées. Cette méthode apparaît comme un compromis entre les deux dernières méthodes. Elle donne accès à un écoulement instationnaire comme la DNS tout en incluant l'effet des plus petites structures de l'écoulement sans atteindre des temps de calcul exorbitants.



Figure IV.6 : Représentation schématique des structures calculées et modélisées en LES [Post-doc B. Zoppé 2008]

Dans le cas du réacteur vortex, caractérisé par une turbulence anisotrope, la LES s'impose comme l'approche la plus adaptée. Néanmoins, dans une démarche de simplification et de gain de temps de calcul, nous avons engagé dans un premier temps une modélisation bidimensionnelle basée sur l'hypothèse d'axisymétrie et sur une représentation statistique de la turbulence selon l'approche de Reynolds conduisant à une vision de l'écoulement moyen en régime permanent.

#### I.2.2 <u>Tentatives de calcul de l'écoulement moyenné temporellement par approche statistique</u>

Des calculs ont été réalisés à l'aide du code commercial de dynamique des fluides Fluent (version 6.1) basé sur la méthode des volumes finis. Le domaine de calcul est divisé en volumes élémentaires, permettant ainsi de discrétiser les équations différentielles, par intégration volumique sur chaque cellule, en un jeu d'équations algébriques [Gosman et al. 1969]. Les équations sont résolues au centre de chaque cellule, chaque variable étant reliée aux cellules voisines.

Stratégiquement, le calcul du réacteur à effet vortex s'effectue en deux étapes. La première consiste à obtenir la surface libre à l'aide d'un modèle diphasique liquide-gaz (calcul de la surface libre). Une fois la surface libre captée, la deuxième étape consiste à calculer l'hydrodynamique, en monophasique pour atteindre les champs de vitesses au sein du réacteur à effet vortex (calcul hydrodynamique).

# I.2.2.1 Modèle de turbulence

La résolution de la turbulence se fait selon une approche statistique RANS (Reynolds Averaged Navier-Stokes) conduisant au champ moyen de la turbulence. L'effet du champ fluctuant sur le champ moyen est modélisé à l'aide d'une viscosité turbulente (hypothèse de Boussinesq) par analogie à la contrainte de frottement tangentielle. Parmi les différents modèles de type RANS, le modèle standard "k- $\varepsilon$ ", largement employé dans la littérature, repose sur la résolution des équations de transport pour l'énergie cinétique turbulente k et pour le taux de dissipation  $\varepsilon$  (modèle à deux équations). Cependant, en raison de l'anisotropie de la viscosité turbulente au sein du précipitateur (absence de chicane), il est nécessaire de faire appel à un modèle statistique plus élaboré : le modèle à contrainte de Reynolds (modèle RSM Reynolds Stress Model) qui résout les équations de transport pour les six composantes des contraintes de Reynolds et pour le taux de dissipation de l'énergie cinétique  $\varepsilon$ . L'objectif de l'étude est de vérifier les potentialités de cette approche pour décrire un écoulement anisotrope.

# I.2.2.2 Géométrie et maillages

L'écoulement est résolu en deux dimensions avec l'hypothèse d'axisymétrie à partir d'un maillage structuré d'environ 14000 cellules, affiné au niveau de la surface libre, de la zone d'agitation et des parois du réacteur. Les cellules présentent des tailles comprises entre 0,5 et 2 mm. Les facteurs d'aplatissement et de croissance des cellules restent, respectivement, inférieurs à 0,6 et à 20 %, garantissant une bonne qualité du maillage. Le maillage est donné sur la Figure .7.

Les propriétés des fluides sont assimilées à celles de l'eau liquide et de l'air.

Un calcul réalisé sur un maillage plus dense (taille des cellules de 1 mm au lieu de 2 mm) a permis de vérifier l'indépendance de la solution vis-à-vis du maillage.



Figure IV.7 : Maillage du précipitateur industriel en axisymétrique avec surface libre imposée – Étude hydrodynamique

# I.2.2.3 Modèles physiques

La surface libre est calculée, selon une approche lagrangienne, à l'aide du modèle diphasique volume de fluide (VOF Volume Of Fluid), adapté aux fluides immiscibles. Le modèle VOF résout l'équation de continuité des fractions de volumes de chacune des phases. Les deux phases partagent le même champ de vitesse et les mêmes propriétés du fluide, masse volumique et viscosité sont calculées à partir des propriétés de chacune des phases au prorata de leur présence dans la cellule. La fraction volumique locale permet de déterminer la position de la surface libre. Pour assurer un calcul des flux des phases à travers les faces des éléments, il est indispensable de bien reconstituer l'interface.

La zone fluide balayée par le barreau magnétique est identifiée comme une source de quantité de mouvement.

Le traitement à la paroi est basé sur la fonction de paroi améliorée, associant l'approche classique de Prandtl à des fonctions pariétales spécifiques *[Kader 1993]*. Une condition aux limites de non glissement est imposée au niveau de la surface libre.

À l'instant initial, le liquide est supposé au repos et le barreau est instantanément mis en mouvement à la vitesse de rotation étudiée.

# I.2.2.4 <u>Résultats et mise en évidence d'écarts</u>

La convergence du calcul est obtenue après cinq jours sur une station de travail de 2,8 GHz, ce qui correspond à 16 s de temps physique simulé.

Les différents modèles statistiques de complexité croissante ont été testés : k- $\epsilon$  standard, RNG (Reynolds Renormalization Group) et RSM. Ceux-ci conduisent à des écoulements totalement différents, comme l'indique la Figure . Du point de vue du mélange, le modèle RNG apparaît comme le plus optimiste. Conformément à la théorie de Nagata, à

l'écoulement prédominant de rotation du fluide autour de l'axe d'agitation, se superpose un écoulement secondaire de plus faible intensité dû au courant de déchargement issu du barreau. Seul le modèle RSM conduit à une bonne prédiction de la surface libre (cf. Figure IV.9). Le modèle "k- $\varepsilon$ " standard calcule une surface libre de type "bol tournant" avec un vortex moins creusé et un maximum situé plus haut (le critère de conservation du volume de fluide a été vérifié tout au long des calculs).



Figure IV.8 : Influence du modèle de turbulence sur l'hydrodynamique calculée dans le réacteur à effet vortex à 400 tr/min

Contours of Stream Function (kg/s) (Time=1.5992e+01) Oct 08, 2003 FLUENT 6.1 (axi, swirl, dp. segregated, RSM, unsteady)



Figure IV.9 : Comparaison du profil de la surface libre calculé à la théorie de Nagata et aux données expérimentales

Ces résultats confirment l'importance du modèle de turbulence pour décrire l'hydrodynamique du réacteur à effet vortex. L'existence d'écoulements secondaires forts n'autorise pas les modèles classiquement utilisés dans la littérature (de type k-ɛ standard). Seul le modèle à contrainte de Reynolds peut être appliqué.

Le modèle statistique RSM est connu pour sa plus grande précision, surtout dans le cas des écoulements fortement tourbillonnaires. Il convient, cependant, de préciser qu'il est très peu utilisé en raison d'un manque de validation et de problèmes sévères de convergence [*Aubin et al. 2004 - C. Xuereb et al. 2006*].

La modélisation est qualitativement en accord avec la représentation classique du vortex combiné de Rankine et la théorie de Nagata [1975], à savoir :

- le profil de vitesse tangentielle reste indépendant de la position axiale ;
- la vitesse tangentielle augmente linéairement avec le rayon dans la zone de vortex forcé ;
- dans la zone de vortex libre, la vitesse tangentielle est inversement proportionnelle à la racine du rayon.

En revanche, elle conduit à des résultats quantitativement inexacts (rayon critique sousestimé, vitesse de rotation solide surestimée, profils de vitesse non cohérents avec les mesures LDV). A titre d'exemple, le Tableau IV.1 compare le rayon critique de changement de zone (vortex libre – vortex forcé) calculé à ceux obtenus expérimentalement, soit par mesure directe, soit par la théorie de Nagata.

Tableau IV.1 : Comparaison du R<sub>c</sub> calculé par CFD aux R<sub>c</sub> déterminés expérimentalement

	CFD 2D	Nagata	Expérimental
R <sub>c</sub>	0,27	0,54	0,54

Les approches de type RANS classiquement employées en génie des procédés ne permettent pas une représentation précise des écoulements à surface libre en présence d'un mobile tournant. Des améliorations de la modélisation que nous avons mise en place pourraient être envisagées, mais elles augmenteraient significativement les temps de calcul, ce qui annihilerait l'avantage de l'approche RANS vis-à-vis d'une modélisation LES.

#### I.3 Calcul de l'écoulement instantané par LES

Les post-doctorats de B. Zoppé et N. Lamarque ont eu pour objectifs de mettre en place et de valider la modélisation tridimensionnelle par LES du réacteur à effet vortex à l'aide du code Trio\_U développé au CEA Grenoble et basé sur la méthode des Volumes Éléments Finis (VEF).

#### I.3.1 Procédure de simulation et choix des modèles physiques

#### I.3.1.1 Modèle de turbulence

La vitesse est décomposée en une partie filtrée 
$$\bar{u}$$
 et une partie non filtrée u' :  
 $u = \bar{u} + u'$  (IV.2)

La partie résolue sur le maillage correspond à une quantité filtrée spatialement ; le filtre spatial implicite correspond au maillage volumique. La partie sous-maille, non résolue par la discrétisation, correspond aux fluctuations spatiales sous-maille, qui doivent être prises en compte aux travers de modèles. Dans le cas des simulations numériques directes, toutes les échelles de l'écoulement sont résolues et aucune partie sous-maille ne subsiste.

Les équations de Navier-Stokes dites filtrées ainsi obtenues font apparaître le tenseur sousmaille  $\tau_{ij}$  représentant les effets des échelles non résolues (en sommation d'Einstein) :

$$\frac{\partial \overline{u_i}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \overline{u_i} \ \overline{u_j} \right) = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \overline{p} + \frac{2}{3} \rho \ \overline{k} \delta_{ij} \right) + \nu \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \frac{\partial \overline{u_i}}{\partial x_j} + \frac{\partial \overline{u_j}}{\partial x_i} \right) - \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_j}$$
(IV.3)

avec i: selon la convention de la sommation d'Einstein, quand l'indice d'une variable apparaît deux fois dans un terme, on sous-entend la sommation sur toutes les valeurs que peut prendre cet indice (i = 1, 2, 3).

 $u_i$ : les composantes de la vitesse eulérienne d'une particule fluide (m.s<sup>-1</sup>)

x<sub>i</sub> : les coordonnées spatiales cartésiennes (m),

- t : le temps (s),
- p : la pression (Pa),
- $\rho$ : la masse volumique du fluide (kg.m<sup>-3</sup>)
- $\overline{k}$ : l'énergie cinétique sous-maille (m<sup>2</sup>.s<sup>-2</sup>),
- v : la viscosité cinématique  $(m^2.s^{-1})$

 $\delta_{ij}$  le symbole de Kronecker.

De manière analogue aux modèles statistiques, il est nécessaire de disposer d'une loi de fermeture pour ce tenseur sous-maille. Le rôle des échelles sous-maille étant principalement de dissiper de l'énergie cinétique turbulente, les modèles de fermeture courants consistent à évaluer une viscosité turbulente ( $v_t \sim \lambda * u$ , avec  $\lambda$  le libre parcours moyen) selon l'hypothèse de Boussinesq (par analogie avec le tenseur des contraintes visqueuses qui fait intervenir la viscosité moléculaire). Le tenseur sous-maille est exprimé à partir de la viscosité turbulente  $v_t$ :

*Les procédés de précipitation dans l'industrie nucléaire : études phénoménologiques et hydrodynamiques* 

$$-\overline{u_i'u_j'} = 2v_t \overline{S_{ij}} - \frac{2}{3}\overline{k}\delta_{ij} = v_t \left(\frac{\partial \overline{u_i}}{\partial x_j} + \frac{\partial \overline{u_j}}{\partial x_i}\right) - \frac{2}{3}\overline{k}\delta_{ij} \text{ avec } \overline{k} = \frac{1}{2}\overline{u_i'u_i'}$$
(IV.4)

avec  $S_{ij}$  : tenseur des taux de déformation et u' : la composante fluctuante de la vitesse. L'équation (IV.3) devient alors :

$$\frac{\partial \overline{u_i}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \overline{u_i} \ \overline{u_j} \right) = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \overline{p} + \frac{2}{3} \overline{k} \ \rho \ \delta_{ij} \right) + \left( v + v_t \right) \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \frac{\partial \overline{u_i}}{\partial x_j} + \frac{\partial \overline{u_j}}{\partial x_i} \right)$$
(IV.5)

Le modèle le plus courant en LES est le modèle de Smagorinsky [1963]. Le code Trio\_U est basé sur le modèle de WALE [Nicoud et Ducros 1999] qui améliore celui de Smagorinsky en garantissant une relaxation naturelle vers une valeur nulle de la viscosité turbulente en cas d'absence de turbulence sous-maille (*i.e.*, en régime laminaire) ainsi qu'un comportement asymptotique correct en approche de la paroi.

$$v_t = (C_s \overline{\Delta})^2 |\overline{S}| \tag{IV.6}$$

$$v_{t} = \left(C_{w}\overline{\Delta}\right)^{2} \frac{\left(s_{ij}^{d}s_{ij}^{d}\right)^{3/2}}{\left(\overline{S_{ij}}\overline{S_{ij}}\right)^{5/2} + \left(s_{ij}^{d}s_{ij}^{d}\right)^{5/4}}$$
(IV.7)  
$$s_{ii}^{d} = \overline{S_{ik}}\overline{S_{ki}} + \overline{\Omega_{ik}}\overline{\Omega_{ki}} - \frac{1}{2}\delta_{ii}\left[\overline{S_{mn}}\overline{S_{mn}} + \overline{\Omega_{mn}}\overline{\Omega_{mn}}\right]$$

avec

 $\overline{s_{ii}^d}$ : déviateur du carré du gradient de la vitesse

C<sub>s</sub> : constante de Smagorinsky

 $|\overline{S}|$ : norme du tenseur des taux de déformation ( $|\overline{S}| = \sqrt{2 \overline{S} \cdot \overline{S}}$ )

C<sub>w</sub> : constante de WALE

 $\overline{\Omega_{ii}}$ : tenseur des taux de rotation

 $\overline{\Delta}$ : taille caractéristique du filtre LES

#### I.3.1.2 Géométrie et maillage

Le réacteur est discrétisé à l'aide de 967 000 éléments tétraédriques. Le maillage est entièrement non structuré, aucune cohérence géométrique n'est observable dans l'assemblage des éléments. La dimension moyenne des arêtes de ces éléments est de 5,5 mm (cf. Figure IV.10). La qualité du maillage est contrôlée au travers de deux critères classiques que sont le rapport d'aspect des tétraèdres (qui doivent se rapprocher de tétraèdres à faces équilatérales) et la taille des plus petites mailles. Le rapport entre la longueur des cellules  $\Delta x$  et le diamètre du réacteur correspond à  $\Delta x = T/40$ . *Les procédés de précipitation dans l'industrie nucléaire : études phénoménologiques et hydrodynamiques* 

Chapitre IV - Ecoulement et précipitation : du macro au micromélange HDR - M. Bertrand - 2014



Figure IV.10 : Maillage 3 D du réacteur en éléments tétraédriques [Post-doctorat de N. Lamarque 2009]

#### I.3.1.3 <u>Représentation du mobile d'agitation</u>

La représentation du barreau magnétique repose sur un maillage construit à partir de l'isovaleur d'une fonction selon la méthode d'IBC par frontière immergée (IBC Immersed Boundary Condition). Le mouvement du mobile d'agitation est introduit comme une vitesse imposée. Le mouvement est transmis au fluide par un terme de forçage en imposant les vitesses hydrodynamiques des mailles internes à la surface décrivant le mobile. Il s'agit d'un déplacement solide, par conséquent aucun remaillage n'est effectué : la forme de l'agitateur est conservée tout au long du calcul. Dans cette approche, la simulation est réalisée en ne considérant qu'un seul référentiel et le maillage du barreau est glissant (approche instationnaire).

#### I.3.1.4 Modèle diphasique gaz/liquide

L'écoulement diphasique est simulé grâce à la méthode de Front Tracking Discontinu (FTD) *[Mathieu 2004]*. La surface libre est représentée par un maillage mobile lagrangien, composé de triangles et inscrit dans le maillage fixe eulérien du réacteur. À l'instar de la méthode VOF, un unique champ de vitesse et un unique champ de pression sont partagés par les deux phases et représentés sur un maillage eulérien (fixe). La fonction indicatrice de phase (0 dans une phase, 1 dans l'autre) et les échanges interfaciaux sont reconstruits sur le maillage eulérien à l'aide des informations portées par le maillage lagrangien.

#### I.3.1.5 Conditions aux limites et conditions initiales

Les conditions aux limites sont des conditions de parois fixes pour le fond et la surface latérale du réacteur et une condition de sortie libre à pression atmosphérique pour le sommet du réacteur.

Le liquide est assimilé à de l'eau et le gaz à de l'air.

À l'état initial, le fluide est au repos : l'interface gaz-liquide est horizontale, plane et placée de façon à simuler la hauteur de liquide initiale désirée dans le réacteur. Le mobile d'agitation est porté instantanément à sa vitesse de rotation nominale.

#### I.3.2 Principaux résultats

Le temps d'un calcul est typiquement de 30h CPU sur 24 processeurs (cluster) pour 1 seconde de temps physique. Les résultats sont publiés dans les articles [4. N. Lamarque *et al.* Chem. Eng. Sci. 2010 - 7. M. Bertrand *et al.* Inter. J. Chem. Eng., 2012].

#### I.3.2.1 Mise en mouvement de l'écoulement

Sous l'effet de l'écoulement, la surface libre se déforme et prend l'aspect d'un vortex (cf. Figure IV.11). La modélisation par Simulation des Grandes Echelles associée à la méthode du Front Tracking Discontinu permet de simuler parfaitement le comportement du vortex en fonction du mouvement du barreau contrairement à l'approche statistique dans laquelle la surface libre est considérée comme figée (paroi solide) et associée à une condition aux limites de paroi sans frottement. Le calcul met en avant un mouvement de précession du vortex autour de l'axe du réacteur auquel se superpose un mouvement d'oscillation verticale du creux du vortex (cf. Figure IV.12). Ces deux mouvements sont également observés expérimentalement : des variations d'environ 13 % ont pu être mesurées sur la hauteur du vortex.



Figure IV.11 : Formation du vortex [19. B. Zoppé et al. SFGP 2007]



Figure IV.12 : Interface gaz-liquide à deux instants différents avec écoulement stabilisé [Post-doctorat de B. Zoppé 2008]

# I.3.2.2 <u>Champs de vitesse instantanés</u>

En accord avec la théorie de Nagata, l'écoulement principal est constitué par la rotation du fluide autour de l'axe de symétrie de la cuve, la composante tangentielle de la vitesse étant prépondérante. Cependant, la vitesse tangentielle présente une norme qui varie spatialement et temporellement en fonction de la position du barreau (cf. Figure ). La simulation LES permet d'observer périodiquement le refoulement radial du fluide par le barreau et la formation de structures tourbillonnaires superposées les unes sur les autres, sur toute la hauteur du réacteur. Ces structures mobiles varient de façon approximativement synchrone avec le mouvement du barreau. La visualisation du champ de vecteurs vitesse dans un plan médian du réacteur pour des temps différents met en évidence le déplacement de ces structures.

Schématiquement, le fluide s'écoule, en moyenne, du centre de la cuve vers la paroi uniquement dans la zone du mobile d'agitation en fond de cuve. Dans le reste de la cuve l'écoulement est inversé et le fluide se dirige toujours vers le centre de la cuve.



Figure IV.13 : Champ de vecteur et norme de vitesse à trois instants successifs sur le plan médian du réacteur [Post-doctorat de N. Lamarque 2009]

# I.3.2.3 Etude de la structure de la turbulence

Le calcul LES résout les fluctuations turbulentes supérieures au maillage et permet d'estimer le tenseur de Reynolds dans chaque volume de contrôle. La structure de la turbulence peut être ainsi mise en évidence de manière explicite à l'aide du triangle de Lumley qui représente la première et la seconde valeur du tenseur (s,t), et des isovaleurs du critère Q qui correspond à une combinaison des parties symétrique et antisymétrique du tenseur [7. M. Bertrand *et al.* Inter. J. Chem. Eng. 2012 - 22. N. Lamarque *et al.* ICONE17 2009]

Les triangles de Lumley obtenus dans le vortex forcé et dans le vortex libre sont présentés sur la Figure IV.14. Ils mettent clairement en évidence la forte anisotropie de la turbulence dans l'ensemble du réacteur à effet vortex puisque les points se trouvent éloignés de l'origine.



Figure IV.14 : Valeurs (s,t) du triangle de Lumley dans le vortex forcé (à gauche) et dans le vortex libre (à droite) [22. N. Lamarque *et al.* ICONE17 2009]

Le critère Q est généralement considéré comme un très bon indicateur des structures turbulentes [Jeong et al. 1995]. Il est défini par :

$$Q = \frac{1}{2} \left( \Omega_{ij}^2 - S_{ij}^2 \right)$$

avec  $\Omega_{ii}^2$  parties symétrique du tenseur des gradients de vitesse (IV.8)

*et*  $S_{ii}^2$  parties antisymétrique du tenseur des gradients de vitesse

Conformément aux observations expérimentales, la Figure IV.15 montre une structure centrale importante, qui correspond au vortex forcé. À l'intérieur du vortex forcé, le fluide présente quasiment un mouvement de rotation solide autour de l'axe du réacteur. Des structures secondaires de diamètre moins important s'enroulent autour de cette structure principale selon un mouvement ascendant hélicoïdal. Elles se forment au niveau du mobile d'agitation et se dissipent au niveau de l'interface gaz-liquide.





Figure IV.15 : Visualisation des structures turbulentes de l'écoulement par une isovaleur du critère Q [7.M. Bertrand *et al.* Inter. J. Chem. Eng. 2012]

# I.3.3 Validation de la modélisation par comparaison aux résultats expérimentaux

Les résultats calculés présentent de bons accords avec les acquisitions expérimentales. La surface libre est correctement simulée comme l'illustre la Figure IV.16.



Figure IV.16 : Comparaison des profils de surface libre moyens obtenus numériquement et expérimentalement à Re = 7,3 10<sup>4</sup> [M. Bertrand *et al.* Inter. J. Chem. Eng. 2012]

La Figure IV.17 compare les profils tangentiel, radial et axial obtenu par LES à ceux mesurés expérimentalement [4. N. Lamarque *et al.* Chem. Eng. Sci. 2010 - 26. N. Lamarque *et al.* ICMF 2010]. Les vitesses sont adimensionnalisées par la vitesse de référence  $V_{\theta} = \pi ND$  et leur évolution est suivie en fonction du rayon adimensionnel r\* pour une hauteur h\* = Z/H = 0,35 :

$$u_i^* = \frac{u_i}{\pi ND}$$
  $r^* = \frac{2r}{D}$  (IV.9) et (IV.10)

avec r le rayon et u le vecteur vitesse.



Figure IV.17 : Moyenne ( $\overline{u}$ ) et partie fluctuante (u') du vecteur vitesse à une hauteur z\*=0,35 ligne : résultats LES, points bleus : acquisitions expérimentales par LDV [4. N. Lamarque *et al.* Chem. Eng. Sci. 2010]

Nous pouvons noter des fluctuations intenses pour toutes les composantes, en particulier au niveau de la surface libre puisque les vitesses moyennes et fluctuantes apparaissent du même ordre de grandeur. Dans le cas des vitesses radiales, la composante fluctuante est même plus importante que la moyenne, à l'exception de la zone autours du barreau. Ces résultats mettent en avant la forte instationnarité de l'écoulement. Les simulations donnent des résultats présentant un bon accord avec l'expérience.

#### I.3.4 Discussion sur l'apport de la LES : comparaison des profils moyen et instantané

La comparaison des cartographies des vitesses de l'écoulement moyenné et de l'écoulement instantané illustre l'apport de précision de la LES (cf. Figures IV.18, IV.19, IV.20). La moyenne des profils est réalisée sur 15 s de temps physique calculé, ce qui correspond à 88 révolutions du barreau magnétique. L'écoulement moyenné met en évidence une seule recirculation de l'écoulement du haut vers le bas, tandis que la LES fait apparaître de nombreuses structures secondaires. D'autre part, en termes d'intensité, les valeurs moyennes des vitesses ne dépassent pas 0,15 m.s<sup>-1</sup> alors que des valeurs locales supérieures à 0,45 m.s<sup>-1</sup> peuvent être rencontrées. Une influence sensible sur le macromélange est prévisible. Ces dernières ont des conséquences sur le mélangeage des réactifs, et donc sur la distribution des cristaux au sein du réacteur.

Cette étude permet d'illustrer le fait que, d'une manière générale, en résolvant des phénomènes instationnaires que les méthodes statistiques ne modélisent pas, la LES permet l'obtention de champs moyens plus précis et plus fidèles à la réalité, notamment quand la topologie de l'écoulement est complexe, comme c'est le cas dans le réacteur à effet vortex.



Figure IV.18 : Champ de vitesse radiale instantané (gauche) et moyenné (droite) [Post-doctorat de B. Zoppé 2008]



Figure IV.19 : Champ de vitesse axiale instantané (gauche) et moyenné (droite) [Post-doctorat de B. Zoppé 2008]



Figure IV.20 : Champ de vitesse tangentiel instantané (gauche) et moyenné (droite) [Post-doctorat de B. Zoppé 2008]

#### I.3.5 Application de la modélisation au suivi d'un traceur

La modélisation mise en place dans Trio\_U a été appliquée au suivi de l'évolution de la concentration d'un traceur par ajout de la résolution d'une équation de transport de scalaire (concentration) [7. M. Bertrand *et al.* Inter. J. Chem. Eng. 2012 - 21. M. Bertrand *et al.* ISIC 17 2008 - 33. M. Bertrand *et al.* EUROMAT 2011].

Le scalaire est dit passif, ce qui signifie qu'il n'a aucune influence sur l'écoulement du fluide. L'injection de ces traceurs est réalisée à l'aide de termes sources. Dans un premier temps, trois positions ont été retenues pour ces sources : au centre du réacteur dans le vortex

forcé, proche des parois dans le vortex libre et à la limite des vortex forcé et libre mais toujours dans le vortex libre.

Lorsque l'injection s'effectue au centre du réacteur dans le vortex forcé (cf. Figure IV.21), le traceur reste confiné dans le vortex forcé et descend rapidement jusqu'au barreau. À ce niveau le refoulement de fluide dû au mouvement du barreau magnétique l'entraîne dans le vortex libre. Il remonte ensuite vers l'interface tout en ayant un mouvement de rotation autour du vortex forcé. Si l'injection est réalisée dans le vortex libre proche de la paroi du réacteur (cf. Figure IV.22), le traceur tourne autour du vortex formé et descend en fond de cuve beaucoup plus lentement que dans le cas précédent. Peu de traceur passe dans le vortex forcé. Dans le cas où le traceur est introduit à la limite des deux vortex mais toujours dans le vortex libre, on observe le même phénomène que dans le cas de l'injection dans le vortex libre en proche paroi, à ceci près que le traceur descend beaucoup plus rapidement en fond de cuve.



Figure IV.21 : Injection continue de traceur au centre du vortex forcé [Post-doctorat de B. Zoppé 2008]



Figure IV.22 : Injection continue du traceur dans le vortex libre en proche paroi du réacteur [Postdoctorat de B. Zoppé 2008]

Ces résultats sont cohérents avec les observations expérimentales, illustrées sur la Figure IV.23, et permettent d'expliquer la différence de caractéristiques des cristaux en modifiant simplement la position des alimentations au sein du réacteur.





Figure IV.23 : Visualisation expérimentale de la structure tourbillonnaire centrale principale [7. M. Bertrand *et al.* Inter. J. Chem. Eng. 2012]

# II Micromélange : acquisitions expérimentales et modélisation par LES

Lorsque mélange et réaction chimique ont lieu non pas consécutivement mais simultanément, les conditions de mise en contact des réactifs influent fortement sur la qualité du produit final. La nucléation est connue pour être un phénomène très rapide, étant donné que les temps caractéristiques réactionnels sont généralement du même ordre de grandeur que le temps de mélange à l'échelle moléculaire et son étude expérimentale nécessite une bonne maîtrise du micromélange des réactifs. C'est pourquoi, nous nous sommes intéressés aux mélangeurs rapides de type « jets d'impact » connus dans la littérature pour leurs performances afin d'équiper le dispositif de mesure des cinétiques de nucléation primaire présenté au chapitre III. Nous avons étudié ces mélangeurs à jets d'impact d'un point de vue à la fois expérimental, en adaptant des réactions tests [**18.** M. Bertrand *et al.* EC Mixing 2006], et numérique, en développant des modèles compatibles avec une approche LES.

#### II.1 Comparaison des performances de mélangeurs rapides à jets d'impact

Le micromélange concerne les phénomènes qui concourent à mettre en contact les éléments d'un mélange à l'échelle microscopique. Il se caractérise par l'échelle de ségrégation, qui correspond à la taille des agrégats du fluide en cours de mélange, par l'intensité de ségrégation qui représente la qualité du mélange et par le temps de décroissance de la ségrégation. La ségrégation est totale lorsque les molécules restent groupées en agrégats qui gardent leur identité et n'échangent pas de matière entre eux. Inversement, la ségrégation est nulle et le mélange parfait lorsque l'échange de matière entre les agrégats est instantané.

Les mélangeurs on été étudiés expérimentalement du point de vue de leur performance de mélange selon deux approches : tests de micromélange et réaction de neutralisation [**18.** M. Bertrand *et al.* EC Mixing 2006].

#### II.1.1 Descriptions des mélangeurs

La Figure IV.24 représente les trois configurations de mélangeur à jets d'impact que nous avons étudiées :

- $\mathbb{G}$  le tube en Y avec un angle à 90°
- $\mathbb{G}$  le tube en T avec un angle à 180°
- ✤ la configuration "Hartridge-Roughton"



Figure IV.24 : Mélangeurs à jets d'impact [18. M. Bertrand *et al.* EC Mixing 2006]

Pour toutes ces configurations, le tube central est caractérisé par un diamètre de 2 mm et les tubes d'entrée par un diamètre d'1 mm.

#### II.1.2 Réactions test de micromélange

Les méthodes développées pour caractériser le micromélange utilisent des réactions tests qui agissent comme de véritables sondes moléculaires "gardant en mémoire" une trace des effets de mélange. Une des méthodes couramment appliquées aujourd'hui est la méthode "iodure/iodate" mise au point au Laboratoire Réaction et Génie des Procédés [Guichardon et Falk 2000]. Elle offre à la fois simplicité, rapidité et sensibilité. Au cours de mon DEA, j'ai eu l'opportunité de participer au développement de cette nouvelle méthode et mes travaux ont conduit à une publication comparant le test iodure-iodate à un test plus ancien mis au point par une équipe suisse, le test de Bourne [2. P. Guichardon *et al.* Chem. Eng. Res. Des. 2001].

Cette méthode est basée sur un système de deux réactions parallèles compétitives, l'une instantanée et l'autre rapide. La première réaction est une neutralisation acido-basique utilisant un acide faible; la deuxième est la réaction d'oxydo-réduction de Dushman faisant intervenir un mélange stœchiométrique d'ions iodure et iodate :

$H_2BO_3^- + H^+ \longrightarrow H_3BO_3$	réaction quasi-instantanée	(IV.11)
$5I^{-} + IO3^{-} + 6H^{+} \longrightarrow 3I_{2} + 3H$	$I_2O$ reaction très rapide	(IV.12)
$I^- + I_2 \longrightarrow I_3^-$	réaction quasi-instantanée	(IV.13)

Le test consiste à ajouter en défaut stœchiométrique un acide fort, l'acide sulfurique, à un mélange d'ions iodure, iodate et borate. L'acide est totalement consommé à la fin de la réaction. Le couplage de ces deux réactions permet de détecter une inhomogénéité de concentration à l'échelle moléculaire par mesure de l'iode formé par la réaction (IV.12). En effet, si le micromélange est parfait, les protons injectés sont totalement et instantanément consommés par la réaction (IV.11), qui est beaucoup plus rapide que la réaction (IV.12). Ainsi il n'y a pas de formation d'iode. Inversement, si le fluide est ségrégé, le micromélange est très lent par rapport aux deux réactions, qui apparaissent alors comme instantanées et la consommation d'acide se fait dans le rapport stœchiométrique des concentrations initiales présentes dans le milieu. La sélectivité en iode constitue donc une mesure de l'intensité de la ségrégation.

L'iode formé par la réaction (IV.12) réagit avec les ions iodure pour conduire aux ions triodure selon l'équilibre (IV.13). Une mesure spectrophotométrique à 353 nm donne la concentration en ions triiodure en fin de réaction. A partir de celle-ci, il est possible de calculer un indice de ségrégation :

$$X_{s} = \frac{n_{I_{2}} + n_{I_{3}}}{n_{H^{+},0}} \left[ 2 + \frac{n_{H_{2}BO_{3}^{-},0}}{3 n_{IO_{3}^{-},0}} \right]$$
(IV.14)

avec  $n_I = le$  nombre de mole et 0 correspond aux conditions initiales

X<sub>S</sub> varie entre 0, pour un micromélange parfait, et 1 pour un état de ségrégation totale.

L'indice de ségrégation n'est pas une valeur absolue, puisqu'il dépend des concentrations initiales en réactifs ou du choix de la réaction test... Ainsi, pour des conditions identiques d'expérience, le rapport de micromélange permet de comparer directement l'efficacité de mélangeurs. Par contre, pour des conditions différentes, la comparaison quantitative n'est plus

possible et il est alors nécessaire de faire appel à un modèle descriptif du couplage mélange/réaction.

D'après Baldyga et Bourne [1989] pour un nombre de Schmidt inférieur à 4000, l'étape du micromélange est l'étape d'engouffrement. Nos conditions opératoires conduisant à un nombre de Schmidt de l'ordre de 1000, nous interprétons nos résultats à l'aide du Modèle d'Incorporation [Villermaux et Falk 1994], selon lequel, les agrégats d'acide, dispersés dans un grand volume d'ions iodure, iodate et borate, grossissent progressivement par incorporation du milieu environnant, pour devenir le siège des réactions chimiques. Le temps caractéristique de diffusion est négligeable par rapport à celui du processus d'incorporation, de sorte que le mélange est instantané et parfait au sein des agrégats. On considère une fonction d'incorporation exponentielle :

$$V(t) = V_0 \exp\left(\frac{t}{t_m}\right)$$
(IV.14)

avec V(t) le volume de l'agrégat au temps t et V<sub>0</sub> le volume initial de l'agrégat.

L'hypothèse d'un volume environnant important par rapport au volume d'acide permet de supposer les agrégats indépendants les uns des autres. Or, nos conditions nous imposent de travailler avec des débits volumiques des réactifs égaux. Pour nous rapprocher de cette hypothèse, nous avons adapté la méthode à l'aide des recommandations des auteurs, en utilisant une faible concentration d'acide de façon à "noyer" les moles d'acide injectées dans un grand volume environnant. Les essais sont réalisés dans l'appareil de nucléation décrit dans la partie III avec les concentrations suivantes :

$$[I_{2}]_{ini} = 3 [IO_{3}]_{ini} = \frac{3}{5} [I^{-}]_{ini} = 21 \ 10^{-3} \ \text{mol.L}^{-1}$$
  

$$[H_{3}BO_{3}] = 0,5 \ \text{mol.L}^{-1} \ \text{et} \ [\text{NaOH}] = 0,25 \ \text{mol.L}^{-1}$$
  

$$[H_{3}BO_{3}] = [H_{2}BO_{3}^{-}] = 0,25 \ \text{mol.L}^{-1}$$
  

$$[H_{2}SO_{4}] = 0,05 \ \text{mol.L}^{-1}$$

Les 3 configurations ont été testées dans les mêmes conditions expérimentales de façon à pouvoir comparer les performances de mélange avec des nombres de Reynolds allant de  $15.10^3$  à  $40.10^4$  et des vitesses d'alimentation de 8 à 20 m.s<sup>-1</sup>.

#### II.1.3 Réaction de neutralisation

L'état de mélange global dans le tube est visualisé par une réaction de neutralisation instantanée entre l'acide chlorhydrique HCl et la soude NaOH, en présence de bleu de bromothymol. Celui-ci, bleu en milieu basique, devient jaune en milieu acide. Cette décoloration rend compte de la qualité du mélange, sur les plans microscopique et macroscopique. Les tests sont réalisés, en continu, dans des tubes transparents, reliés à deux réservoirs contenant l'acide et la base. La circulation des réactifs est assurée par deux pompes, avec un débit de l'ordre de 25 mL.s<sup>-1</sup>. Les concentrations utilisées correspondent à un excès d'acide de 5 %.

Une modélisation cinétique de la diminution du volume ségrégé permet d'estimer la fraction de volume non mélangée correspondant à la longueur  $L_M$  nécessaire à l'obtention d'un bon mélange, c'est à dire la longueur à partir de laquelle nous ne distinguons plus de zones bleues. Pour cela, nous considérons une décroissance exponentielle du volume des agrégats de fluide entrant dans le tube :

Les procédés de précipitation dans l'industrie nucléaire : études phénoménologiques et hydrodynamiques

$$V_{B}(t) = V_{B0} \exp\left(\frac{t}{t_{m}}\right)$$
(IV.15)

où t<sub>m</sub> est le temps caractéristique de micromélange.

Au temps de décoloration  $t_{dec}$ , le nombre de moles d'acide incorporé est égal au nombre de moles de base initialement présent dans l'agrégat et le volume de celui-ci a augmenté :

$$V_{B}(t_{dec}) = V_{B0} \left( 1 + \frac{C_{B0}}{C_{A0}} \right)$$
(IV.16)

Des deux équations précédentes, il vient :

$$t_{m} = \frac{t_{dec}}{\ln\left(1 + \frac{C_{B0}}{C_{A0}}\right)}$$
(IV.17)

Sachant que  $C_{B0}/C_{A0} \approx 1$ , nous aboutissons à une relation simple entre les deux temps caractéristiques :

$$t_{\rm m} \approx 1.44 t_{\rm dec} \tag{IV.18}$$

Le temps de décoloration peut être relié à la longueur visuelle de ségrégation :

$$t_{dec} = \frac{L_{dec}}{u}$$
(IV.19)

u étant la vitesse dans le tube et  $L_{dec}$  la longueur nécessaire pour atteindre la neutralisation, ie. la longueur bleue  $L_{dec}$ .

Ainsi, connaissant le débit dans le tube et mesurant visuellement la longueur de mélange, il est possible d'estimer le temps de micromélange.

#### II.1.4 <u>Résultats</u>

Les expériences montrent une bonne répétabilité avec une précision de 15% pour le test iodure/iodate et de 20 % pour les tests de neutralisation.

Le tableau compare les temps de micromélange obtenus selon les deux méthodes ; les résultats sont très proches. Les tubes en T et Y présentent des comportements proches tandis que le tube Hartridge-Roughton montre des performances supérieures. C'est pourquoi, nous recommandons d'utiliser cette configuration de mise en contact pour des jets d'impact et c'est la configuration retenue pour l'étude des cinétiques de nucléation.

	-			
Mélangeur	Méthode i	odure/iodate	Tests de r	neutralisation
_	$Xs x 10^3$	t <sub>m</sub> (ms)	$t_{dec}$ (ms)	$t_{m}$ (ms)
Tube en T	1,8 ± 0,2	$3,3 \pm 0,4$	$2,0 \pm 0,4$	$3,0 \pm 0,6$
Y-tube en Y	$2,4 \pm 0,2$	$4,9 \pm 0,7$	$2,9 \pm 0,6$	$4,3 \pm 0,8$
Mélangeur Hartridge-Roughton	$0,9 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,2$	$0,8 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,2$

Table IV.2 : Temps de micromélange déterminés par les deux méthodes pour une vitesse d'entrée dans le<br/>tube central de 8 m.s<sup>-1</sup> [18. M. Bertrand *et al.* EC Mixing 2006]

D'autre part, la Figure IV.25 rassemble l'évolution des temps de micromélange avec les débits d'alimentation. Les résultats sont en bon accord avec le modèle d'incorporation qui prévoit :

$$t_{\rm m} = 17.2 \sqrt{\frac{\nu}{\epsilon}}$$
 (IV.20)

En effet, sachant que le taux de dissipation énergétique dans un tube lisse est proportionnel à  $u^3$ , le temps de micromélange varie en fonction de  $Q^{-3/2}$ . Seul le tube en Y ne vérifie pas cette relation.



Figure IV.25 : Temps de micromélange en fonction du débit – échelle log [18. M. Bertrand *et al.* EC Mixing 2006]

Nous pouvons constater que, contrairement à ce que l'on peut lire parfois dans la littérature ou dans des documents techniques industriels, le tube en Y apparait comme la configuration la moins performante vis-à-vis du mélange.

# II.2 Modélisation du micromélange selon l'approche LES

L'objectif est de modéliser par CFD une réaction instantanée, de type neutralisation acide/base :

$$A + B \rightarrow P \tag{IV.21}$$

avec A l'acide, B la base et P le produit.

Il s'agit d'une réaction infiniment rapide, i.e. les réactifs réagissent dès qu'ils sont en contact au niveau moléculaire. La réaction commence avant le mélange complet des réactifs et le degré de ségrégation de la solution au cours de la réaction influe sur les produits formés. Des informations de mélange jusqu'à l'échelle de Kolmogorov sont nécessaires pour estimer correctement la zone réactionnelle ainsi que le rendement. Seule la Simulation Numérique Directe (DNS : Direct Numerical Simulation) permet d'accéder aux informations à l'échelle moléculaire. Dans tous les autre cas, les cellules du maillage sont supposées uniformes et il est nécessaire de modéliser les fluctuations au sein de la maille pour calculer le taux de réaction. Dans cet objectif, nous avons développé des modèles adaptés à la Simulation des Grandes Echelles (LES) permettant de décrire l'inhomogénéité des champs de concentration locaux.

Des modèles sous-maille sont proposés dans la littérature pour décrire l'état local de ségrégation (EDC, Probability Density Function models ...). Le point de départ de ces modèles est le modèle EDC (Eddy Dissipation Concept) proposé par Magnussen and Hjertager [1976]. Il est issu d'une théorie des réactions turbulentes de combustion en phase gazeuse. Selon ce modèle, l'échelle de temps de la réaction en phase gaz peut être reliée à l'échelle de temps de la dissipation des agrégats turbulents contenant les réactifs et les produits. Pour étendre ce concept à des nombres de Schmidt plus élevés, les auteurs ont modifié leur modèle initial en supposant que dans le cas des réactions infiniment rapides, le taux de mélange est proportionnel à la dissipation des scalaires (EDC-SDT, EDC-MTS) [Hjertager et al. 2000 – Hjertager et al. 2002]. Ces nouveaux modèles ont été appliqués dans le cas d'approche statistique de la turbulence (modèle de type RANS Reynold-Averaged Navier Stokes) et n'ont pas conduit à des résultats satisfaisants, par comparaison avec l'expérimental, en particulier lorsque la turbulence n'est pas isotropique dans l'ensemble du domaine de calcul ou en présence de fortes boucles de recirculation. En effet, les simulations tendent à surestimer le mélange et conduisent à des zones réactionnelles plus courtes que celles observées expérimentalement. Les auteurs en concluent que les prédictions du modèle EDC pourraient être largement améliorées en tenant compte dans les calculs des concentrations instantanées plutôt que des concentrations moyennées comme c'est le cas avec l'approche RANS [Hjertager et al. 2002]. Nous avons donc cherché à appliquer le modèle EDS aux calculs LES pour décrire des réactions infiniment rapides en phase liquide.

#### II.2.1 Quel temps de micromélange en LES ?

Dans l'approche LES, l'équation de transport filtrée de l'espèce k s'écrit :

$$\frac{\partial C_{k}}{\partial t} + \overline{u} \cdot \nabla \overline{C_{k}} = \nabla \cdot \left( (D + D_{t}) \cdot \nabla \overline{C_{k}} \right) + \overline{\omega_{k}}$$
(IV.22)

avec  $\overline{C}_k$  la concentration filtrée en LES, u la vitesse filtrée, D la diffusivité moléculaire, D<sub>t</sub> la diffusivité turbulente et  $\overline{\omega}_k$  le taux de conversion que l'on cherche à modéliser.

Le modèle EDC considère une réaction turbulente de combustion irréversible en phase gazeuse [Magnussen and Hjertager 1976] :

$$F + s O \rightarrow (1+s) P$$
 (IV.23)

Le taux de réaction moyen  $\omega$  est donné par :

$$\omega = \frac{\alpha}{\tau_{R}} \min(Y_{F}, \frac{Y_{O}}{s}, \beta \frac{Y_{P}}{1+s})$$
(IV.24)

avec  $\alpha$  et  $\beta$  des constantes de valeur respective 4 et 0.5, Y<sub>i</sub> la fraction massique de l'espèce i et  $\tau_R$  le temps caractéristique de mélange lié à la dissipation de l'énergie cinétique turbulente. Dans nos conditions, la réaction de neutralisation acide-base a lieu en phase liquide de sorte que le système peut être supposé isotherme. La dissipation turbulente issue de la formation du produit est négligeable et  $\beta$  est considéré comme nul.

Le taux de réaction est calculé à partir des concentrations, qui sont des grandeurs plus significatives que les fractions massiques pour une réaction en phase liquide. Le taux de réaction filtré  $\overline{\omega}$  pour une modélisation LES correspond au taux de dissipation turbulente le plus faible entre celui de l'acide et celui de la base :

$$\overline{\omega} = \frac{\xi}{\tau_R} \min(\overline{C_A}, \overline{C_B})$$
(IV.25)

avec C la concentration filtrée en LES,  $\xi$  une constante à déterminer qui dépend de la réaction chimique et  $\tau_R$  le temps caractéristique d'homogénéisation de la maille qui permet de modéliser l'état du mélange « sous maille ».

Pour l'espèce k,  $\overline{\omega_k} = \delta_k \overline{\omega}$  avec  $\delta_k$  le coefficient stechiométrique ( $\delta_k < 0$  pour un réactif et  $\delta_k > 0$  pour un produit)

Le choix de l'expression de ce temps de mélange nécessaire pour obtenir l'homogénéisation complète au sein de la maille est un paramètre clef de la modélisation des réactions très rapides, donc sensibles aux phénomènes de mélange [*Fox 1996*]. Nous avons cherché à relier de temps caractéristique de mélange  $\tau_R$  aux paramètres hydrodynamiques d'une modélisation LES.

#### II.2.1.1 Proposition du modèle de diffusion

Selon le modèle MTS (Multiple-Time-Scale turbulent mixer model) de Baldyga et Bourne [1989], les réactions infiniment rapides sont limitées par le processus de diffusion visqueuse.

Ainsi en première approche, le temps de micromélange peut être considéré comme équivalent au temps de diffusion à l'intérieur de la maille, qui comprend le temps de diffusion moléculaire et le temps de diffusion turbulente. La convection est négligée.

Nous proposons alors d'exprimer le temps caractéristique de diffusion par :

$$\tau_{R1} = \frac{\overline{\Delta}^2}{D + D_t} = \frac{\overline{\Delta}^2}{\frac{V}{Sc} + \frac{V_t}{Sc_t}} \qquad \qquad \overline{\omega} = \frac{\xi_1}{\tau_{R1}} \min(\overline{C_A}, \overline{C_B})$$
(IV.26)

avec v et v<sub>t</sub> les viscosités cinématique et turbulente, *Sc* le nombre de Schmidt moléculaire (égal à 1000 pour l'eau) et *Sc<sub>t</sub>* le nombre de Schmidt turbulent (classiquement égal à 0.9),  $\overline{\Delta}$  une longueur caractéristique. En LES, cette longueur correspond à la taille de maille filtrée.

D'après Hjertager *et al. [2002]*, dans le cas d'une modélisation RANS, cette approche simple ne permet pas de simuler les bonnes longueurs de flamme (zones réactionnelles), les valeurs simulées étant plus faibles que les valeurs expérimentales.

#### II.2.1.2 Proposition du modèle de la variance

Un modèle plus précis peut être construit à partir du taux de décroissance des fluctuations des concentrations. Celui-ci est supposé être contrôlé par le taux de dissipation locale et l'état de mélange « sous-maille » peut être décrit à l'aide du concept de variance de la concentration sous-maille. Le temps de micromélange correspond alors au temps d'annulation de la variance sous-maille. Lorsque la variance est nulle, les réactifs sont parfaitement mélangés. L'équation de transport de la variance est donnée par :

$$\frac{\partial \overline{\vartheta}}{\partial t} + u.\nabla \overline{\vartheta} = diffusion + production - \overline{\chi}$$
(IV.27)

avec  $\chi$  le taux de dissipation des fluctuations de concentration.

A l'échelle sous-maille, nous supposons l'absence de production de variance et négligeons la convection ainsi que la diffusion dans la maille. La variance ne peut donc qu'être dissipée dans une maille :

$$\frac{\partial \overline{\vartheta}}{\partial t} = -\overline{\chi} \tag{IV.28}$$

L'analyse dimensionnelle de cette équation donne le temps caractéristique d'annulation de la variance sous-maille :

$$\tau_{R2} = \frac{\vartheta}{\chi} \tag{IV.29}$$

Jiménez *et al.* [22] ont proposé de relier le terme de dissipation aux viscosités cinématique et turbulente, à la longueur de la maille ainsi qu'au nombre de Schmidt moléculaire, de sorte que la variance moyenne peut s'écrire :

$$\overline{\chi} = \frac{\nu + \nu_t}{Sc.C_I.\overline{\Delta}^2} \overline{\vartheta}$$
(IV.30)

avec  $C_I$  is une constante du modèle de Yoshizawa égale à 0,07.

Finalement, nous proposons l'expression du temps de micromélange suivante :

$$\tau_{R2} = \frac{Sc.C_I.\overline{\Delta}^2}{\nu + \nu_t} \qquad \overline{\omega} = \frac{\xi_2}{\tau_{R2}} \min(\overline{C_A}, \overline{C_B})$$
(IV.31)

Bien que la notion de variance soit à la base de ce modèle, elle n'apparaît pas explicitement dans l'expression du taux de réaction. On peut remarquer que les expressions des taux de réaction des deux modèles sont très proches.

D'autres modèles plus précis peuvent être proposés à l'aide, par exemple, de l'équation bilan sur la variance sous-maille *[Poinsot and Veynante 2005]*. Nous avons dans un premier temps testé les deux modèles présentés.

# II.2.2 Mise en place du calcul

Les calculs ont porté sur les trois mélangeurs à jets d'impact (cf. Figure IV.24). Les maillages non structurés composés de tétraèdres sont représentés sur la Figure IV.26. Le Tableau IV.3 indique les caractéristiques de ces maillages et des calculs associés.





Figure IV.26 : Maillages des tubes en T, Y et Hartridge-Roughton

Tableau IV.3	: Caractéristiques	s des maillages	et du calcul	l pour les 3	mélangeurs

Caractéristiques	
Longueur totale du tube central	8 cm
Longueur du tube d'entrée	5 mm
Taille des tétraèdres	0,3 mm
Nombre total de cellules	55 000
Nombre de processeurs	4
Temps de calcul pour 1 seconde	Quelques heures
physique	
Vitesse d'entrée	$32 \text{ m.s}^{-1}$
Vitesse de sortie	16 m.s <sup>-1</sup>
Nombre de Reynolds	32 000

Les simulations sont réalisées en considérant les propriétés de l'eau. Les tubes sont initialement vides. La sortie du tube est une surface libre avec pression imposée. On considère la loi de paroi standard, qui permet de modéliser l'écoulement proche de la paroi sans avoir besoin de mailler finement les parois (d'autant que plus le nombre de Reynolds est élevé, plus le maillage doit être fin).

De même que pour les expérimentations, les réactifs sont injectés en continu avec un excès d'acide de 5% :

 $C_A = 1,05 \text{ mol.}L^{-1} \text{ et } C_B = 1 \text{ mol.}L^{-1}$ 

II.2.3 <u>Résultats</u>

# II.2.3.1 <u>Validation des modèles : comparaison des résultats numériques et</u> expérimentaux

Nous avons ajusté les constantes introduites dans les modèles  $\xi_1$  et  $\xi_2$  à partir des résultats expérimentaux obtenus sur le tube en Y. La zone réactionnelle est correctement simulée pour les valeurs  $\xi_1=1,0$  et  $\xi_2=80$ .

Ce résultat est cohérent avec le modèle EDC-MST dans lequel la constante  $\alpha$  a été trouvée égale à 1 par Hjertager *et al. [2002]*. La validation des modèles est obtenue par le bon accord entre les résultats expérimentaux et les résultats numériques calculés à partir de ces valeurs sur les deux autres tubes testés, le tube en T et le tube Hartridge-Roughton.

La Figure IV.27 montre les longueurs de flamme obtenues sur les trois configurations dans le cas d'un calcul basé sur le modèle de diffusion. La couleur rouge correspond à une concentration basique de  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Les résultats numériques obtenus par LES sont comparés aux résultats expérimentaux dans le Tableau IV.4. Les deux modèles, diffusion et variance, conduisent à la même longueur de zone réactionnelle avec un bon accord expérience / modélisation. Les deux approches d'estimation du temps d'homogénéisation au sein des cellules permettent donc de simuler correctement les zones de réaction, ce qui tend à valider les échelles de temps proposées.

Mélangeur	tm (ms)	
	LES	Experimental
Tube en Y	3,7-4,4	$4,3 \pm 0,8$
tube en T	2,5-3,1	$3,0 \pm 0,6$
Tube Hartridge-Roughton	0,6-1,2	$1,2 \pm 0,2$

Tableau IV.4 : Comparaison des temps de micromélange numériques et expérimentaux
Les procédés de précipitation dans l'industrie nucléaire : études phénoménologiques et hydrodynamiques



Figure IV.27 : Longueurs de flamme pour les tubes en T, Y et Hartridge-Roughton avec le modèle de diffusion

# II.2.3.2 Comparaison des deux modèles proposés

Les modélisations montrent que la viscosité cinématique représente 1 à 2 % de la valeur de la viscosité turbulente. La diffusion turbulente apparait donc comme le processus prédominant dans le mélange des réactifs. Par conséquent, les expressions des temps de micromélange peuvent être simplifiées en négligeant la contribution de la viscosité cinématique. En remplaçant par les valeurs numériques correspondantes :  $C_I = 0.07 - Sc = 1000 - Sc_t = 0.9 - \xi_1 = 1$  et  $\xi_2 = 80$ ,

on obtient des modèles équivalents :

$$\frac{\zeta_1}{\tau_{R1}} \approx 0.9 \frac{v_t}{\Delta^2}$$
(IV.32)

$$\frac{\zeta_2}{\tau_{R2}} \approx 1.1 \frac{v_t}{\Delta^2} \tag{IV.33}$$

Les deux modèles peuvent être considérés comme équivalents tant que la viscosité cinématique moléculaire reste négligeable.

Ainsi, nous proposons pour décrire le micromélange dans le cas des réactions infiniment rapides en phase liquide l'expression suivante du taux de réaction :

$$\overline{\omega} \approx 1. \frac{V_t}{\overline{\Delta}^2} \min(\overline{C_A}, \overline{C_B})$$
 (IV.34)

Selon cette expression simplifiée, le taux de réaction est directement proportionnel à la viscosité des agrégats turbulents.

# II.2.3.3 Structures turbulentes

L'avantage des simulations LES est qu'elles donnent accès à des données quantitatives concernant les structures turbulentes au sein de l'écoulement. Il est donc intéressant de relier les performances de mélange à la turbulence de l'écoulement.

Le Tableau IV.5 indique les vitesses tangentielles maximales de chaque tube et la Figure IV.28 montre les profils de vitesses selon une section horizontale à l'entrée du tube central. Plus le mouvement de rotation dans le tube central est important, meilleur est le mélange.

Pour les tubes en T et Hartridge-Roughton, les flux des réactifs arrivent selon un mouvement rotationnel que ne permet pas le tube en Y dans lequel la vitesse tangentielle est nettement plus faible.

Tableau IV.5 : Vitesses tangentielles moyennes maximales au centre du tube

Mélangeur	Vtmax m.s <sup>-1</sup>
Tube en Y	20
tube en T	56
Tube Hartridge-Roughton	70



Figure IV.28 : Coupe de vitesses pour les tubes en T et Hartridge-Roughton

On peut retrouver qualitativement ces résultats en comparant la même valeur du critère Q pour les trois maillages. La figure compare l'efficacité de mélange pour une isovaleur de du critère Q de  $10^9$ .

La Figure IV.29 montre clairement que le tube Hartridge-Roughton présente une forte structure centrale de rotation contrairement au tube en Y caractérisé par une faible présence de structures turbulentes. D'où un meilleur mélange pour le mélangeur proposé par Hartridge-Roughton. Pour le tube en T, une structure en hélice est visible à l'intérieur du tube de mélange, qui pourrait être responsable d'un bon mélangeage des réactifs.



Figure IV.29 : Comparaison des structures turbulentes des tubes en T, Y et Hartridge-Roughton pour un critère Q de 10<sup>9</sup>

Ces résultats confirment ainsi les observations expérimentales décrites précédemment, à savoir des performances de mélange nettement plus faible pour le tube en Y.

# **III Conclusions – Perspectives**

La collaboration avec le CEA Grenoble a permis d'aboutir à la modélisation par CFD d'un précipitateur industriel caractérisé par des écoulements spécifiques. Le schéma numérique hydrodynamique a été validé à partir d'expérimentations analytiques et un couplage avec la chimie a pu être mis en place avec prise en compte des phénomènes de micromélange. Les études hydrodynamiques numériques ont montré que seule l'approche par simulation des grands tourbillons permet de décrire des écoulements anisotropes tels que ceux développées au sein d'un réacteur vortex, les modèles de turbulence de type RANS classiquement utilisés en génie chimique ayant conduit à des résultats non concluants. Cette modélisation a fait l'objet de plusieurs publications et à notre connaissance elle constitue l'une des toutes premières tentatives d'application de la LES à la simulation d'un écoulement turbulent à surface libre en présence d'un mobile tournant. Sur la base d'un maillage relativement raisonnable, il a été ainsi possible de calculer les champs de vitesse et de turbulence instantanés en fonction de la position du mobile d'agitation. La simulation des grandes structures turbulentes reste encore peu appliquée en génie chimique. Cependant aux vues des possibilités offertes et avec l'accroissement des capacités de calculs des ordinateurs, la LES tendra à s'imposer de plus en plus dans les études industrielles car elle permet d'aborder des situations réelles.

A cette modélisation, s'ajoutent des modèles de micromélange qui permettent de simuler des écoulements réactifs par représentation de l'état de ségrégation à l'intérieur d'une maille de calcul. En effet, les modèles de diffusion et de variance, que nous avons mis en place à partir du modèle EDC, ont permis de simuler une réaction instantanée dans des mélangeurs à jets d'impact. Ils peuvent être appliqués à tout type de réaction instantanée, en particulier aux réactions de précipitation.

En perspective et en complément des validations expérimentales présentées, il serait intéressant de qualifier ces modèles de micromélange par la simulation d'une turbulence homogène isotrope réactive en simulation numérique directe DNS.

La poursuite des études hydrodynamiques concerne désormais les développements polyphasiques permettant de prendre en compte la présence de particules solides de tailles différentes au sein du précipitateur. Dans la littérature, la simulation des écoulements polyphasiques reste encore particulièrement délicates, mais bénéficie à l'heure actuelle de nombreux développements. L'objectif est d'étudier le comportement propre des cristaux formés au sein du réacteur au cours d'une réaction de précipitation. En effet, des tests de turbidimétrie [Eysseric 1994] par injection au centre du vortex forcé d'une faible quantité de poudre de taille contrôlée ont permis de montrer que la dynamique du mélange observée sur la phase liquide est conservée dans le cas des particules solides de faible diamètre. En revanche, les grosses particules présentent une forte sensibilité à l'effet de centrifugation et ne sont pas concernées par le confinement dynamique du vortex forcé. Ainsi, la zone de vortex forcée assure un confinement des fines particules, sachant que ce sont ces fines particules qui présentent des propriétés collantes [cf. Brevet Auchapt et Ferlav 1981]. Le comportement des particules solides au sein du réacteur à effet vortex peut être étudié par mécanique des fluides numérique à l'aide d'un modèle multiphasique eulérien ou lagrangien, selon les éléments recherchés. L'objectif sera d'observer la distribution des cristaux au sein du précipitateur en fonction de leur taille et de la vitesse d'agitation et d'identifier éventuellement des zones d'accumulation.

D'autres technologies, telles que le lit fluidisé, sont également en cours de modélisation [15. M. Bertrand *et al.* Brevet 2010]. En effet, le lit fluidisé offre de mon point de vue des perspectives très intéressante tant au niveau de l'amont que de l'aval du cycle, bien que dans le cas des actinides, on cherche à éviter les hold up importants de matière. La figure IV.30 compare, à la même échelle, des agglomérats d'oxalate de néodyme III obtenus en RPA et en lit fluidisé.



Figure IV.30 : Comparaison de cristaux d'oxalate de néodyme obtenus en lit fluidisé (à droite) et en RPA (à gauche) [15. M. Bertrand *et al.* Brevet 2010]

Deux articles sont présentés ci-après :

**4.** N. Lamarque, B. Zoppé, O. Lebaigue, Y. Dolias, M. Bertrand, F. Ducros Large-eddy simulation of the turbulent free-surface flow in an unbaffled stirred tank reactor Chemical Engineering Science, vol 65, issue 15, pp 4307 - 4322, 2010

**7.** M. Bertrand, D. Parmentier, O. Lebaigue, E. Plasari, F. Ducros Mixing study in an unbaffled stirred precipitator International Journal of Chemical Engineering, vol 2012, article ID 450491, 2012

Le premier article met en avant les potentialités de la modélisation par LES pour une meilleure compréhension de l'impact de l'hydrodynamique sur la qualité des particules formées.

Le deuxième propose une analyse de l'apport de la LES en comparant les champs moyens et instantanés et en s'intéressant à la structure de la turbulence développée au sein du réacteur.

# Research Article

# Mixing Study in an Unbaffled Stirred Precipitator Using LES Modelling

# Murielle Bertrand,<sup>1</sup> Delphine Parmentier,<sup>1</sup> Olivier Lebaigue,<sup>2</sup> Edouard Plasari,<sup>3</sup> and Frédéric Ducros<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Nuclear Energy Division, Radiochemistry and Processes Department, French Alternative Energies and Atomic Energy Commission, 30207 Bagnols sur Ceze, France

<sup>2</sup> Nuclear Energy Division, Reactor Studies Department, French Alternative Energies and Atomic Energy Commission, 34054 Grenoble, France

<sup>3</sup> Reactions and Process Engineering Laboratory, CNRS, 54001 Nancy, France

Correspondence should be addressed to Murielle Bertrand, murielle.bertrand@cea.fr

Received 9 December 2011; Revised 8 March 2012; Accepted 14 March 2012

Academic Editor: Nandkishor Nere

Copyright © 2012 Murielle Bertrand et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

This paper describes the CFD modelling of a reactor operating in the nuclear industry using LES approach. The reactor consists of an unbaffled stirred tank reactor in which plutonium precipitation reactions are carried out. The flow generated in such a precipitator is complex and there is very little information available in the literature about unbaffled reactors stirred with magnetic rod. That is why a hydrodynamic modelling has been developed using computational fluid dynamics (CFD) in order to get accurate description of mixing phenomena inside the precipitator and therefore to be able to predict the solid particle properties. Due to the strong turbulence anisotropy, the turbulence transport simulation is achieved by a large eddy simulation (LES) approach which gives unsteady solutions. The numerical simulations are performed in 3D using the Trio\_U code developed at the Commissariat a l'Énergie Atomique. The predictive performances of the modelling are analysed through a mixing phenomena study. Both experimental and numerical studies are performed. This work shows how hydrodynamics inside the reactor can have a noticeable effect on the precipitate properties and how LES modelling is a very effective tool for the process control.

# 1. Introduction

Owing to the manipulation of radioactive materials at large scale, nuclear industry has to implement reactors with unusual design. An unbaffled magnetic rod-stirred reactor thus has been developed in the spent nuclear fuel reprocessing industry for use as a precipitator [1, 2]. Precipitation reactions being very fast are well known to be highly sensitive to mixing effects. That is why an accurate knowledge of the hydrodynamics inside the reactor is particularly essential to control the quality of the solid particles formed, on the one hand, and to develop a global modelling of the precipitation process, on the other hand.

Flows in stirred unbaffled vessels have not been widely discussed in the literature, unlike stirred baffled vessels, because they are less frequently used in processes [2–4]. Their mixing performance is significantly lower due to the

predominance of the tangential velocity over the axial and radial velocity components. Without counterimpellers, however, fluid rotation leads to the formation of a vortex that distorts the free surface; some applications can take advantage of this vortex. In the precipitator considered here, this configuration limits scaling by maintaining potentially adhering particles away from the walls and thus facilitates maintenance procedures that are particularly demanding in nuclear industry.

Moreover, all the studies described in the literature concern conventional impellers, either radial (turbines, flator pitched-blade stirrers) or axial (helical impellers), none of which corresponds to a magnetic rod rotating at the bottom of the vessel.

According to Rankine's combined vortex description, the hydrodynamics in an unbaffled reactor is characterized by the presence of two macromixing zones. The liquid near

# International Journal of Chemical Engineering

the axis rotates as a solid cylinder with an angular velocity closed to the agitator one, whereas the outside liquid behaves as a free vortex [5]. The presence of these two different mixing zones highly impacts the distribution of reagent concentrations and the powder quality.

Knowing how important it is to entirely control the properties of actinide precipitates, a hydrodynamic modelling of the vortex precipitator has been undertaken using computational fluid dynamics (CFD). Due to the predominance of the circulation flow around the impeller axis, the turbulence is highly anisotropic. Then, the classical statistical turbulence models (Reynolds-Average-Navier-Stokes-(RANS-) like models) cannot be applied. The turbulence transport simulation can be achieved using the Large Eddy Simulation (LES) approach which resolves the largest scales using filter and gives the unsteady flow field taking into account the real movement of the stirrer. LES appears to be a very promising alternative to RANS techniques and direct numerical simulations (DNSs) [6-8]. The first ones present many limitations especially when solving complex flows with highly anisotropic turbulence while the latter one remains still far too expensive for industrial applications. Recently several chemical engineering studies based on the large eddy simulation approach have been published in the literature, to describe flows in baffled and unbaffled stirred tank reactor [9-13]. Results obtained are overall very satisfactory.

The objective of this work is to check the potential of LES approach to describe mixing in the vortex reactor and then to be applied to model the precipitation process.

# 2. Precipitation Experiments

2.1. Experimental Setup. In order to highlight the influence of the presence of two macromixing zones on the precipitation mechanisms, different reagent feeding positions are tested in the vortex reactor. Due to obvious experimental constraints, experiments are performed using neodymium to simulate the actinide behaviour [14] at laboratory scale in a geometric similarity reactor, shown in Figure 1. It consists of an unbaffled glass cylindrical vessel stirred by a cylindrical magnetic rod and equipped with a thermostated loop and an overflow nozzle.

The ratios between the tank diameter *T*, the tank height *H*, and the rod length *D* are as follows:

$$\frac{D}{T} = 0.47,$$

$$\frac{H}{T} = 1.5.$$
(1)

The precipitations are carried out at room temperature by mixing continuously a neodymium III nitrate solution to an oxalic acid solution, according to the following equilibrium:

$$2Nd(NO_3)_3 + 3H_2C_2O_4 \xrightarrow{H_2O} Nd_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O + 6HNO_3$$
(2)



FIGURE 1: Experimental precipitator diagram.

TABLE 1: Operating parameters of precipitation experiments.

Temperature T (°C)	25	
Residence time $\tau$ )min)	30	
$[Nd^{3+}]$ (mol.L <sup>-1</sup> )	0.2	
$[C_2O_4^{2-}]$ (mol.L <sup>-1</sup> )	0.7	
Acidity in the reactor	1	
$(mol.L^{-1})$	1	

They are performed under stoichiometric conditions and in nitric acid medium.

The rotation speed is adjusted so that the volume power consumption is the same one as for the industrial feature. The flow is fully turbulent as the impeller Reynolds number is greater than  $10^4$  [15]:

$$\operatorname{Re}_{a} = \frac{ND^{2}}{\nu} \approx 2 \ 10^{4} , \qquad (3)$$

where *N* is the stirrer speed and  $\nu$  the kinematic viscosity.

Precipitation experimental conditions are detailed in Table 1.

Samples taken at the reactor outlet are analyzed using a particle size analyzer (Malvern Mastersizer) and observed by scanning electron microscopy (SEM).

Two feeding point positions are investigated as shown in Figure 2: one located into the free vortex (a) and the other located into the forced vortex (b). The reagents are injected above the surface of the liquid.

2.2. Experimental Results. Experimental results point out a sensible influence of the feeding location on the crystal size. Figure 3 shows the SEM photos of neodymium III oxalate which has a lengthened platelets shape and Table 2 compares the mean particle sizes which vary by a factor of 1.5 to 2. Larger crystals are obtained when the reagents are injected into the free vortex.

2.3. Mixing Phenomena Observations. These two operating conditions lead to different hydrodynamic behaviours of the system. In the first case, the precipitate appears into



FIGURE 2: Feeding positions in the precipitator.



FIGURE 3: Neodynium III oxalate crystals obtained in the free vortex (a) and in the forced vortex (b).

TABLE 2: Mean volume crystal size depending on the feeding position.

Feeding point localisation	$L_{43}$ ( $\mu$ m)
Forced vortex	80-100
Free vortex	160-180

the whole of the reactor as shown in Figure 4(a). On the contrary, for a reagent inlet located into the forced vortex, a coloured column appears at the reactor centre (see Figure 4(b)), and then the precipitate diffuses progressively inside the free vortex from the reactor bottom upwards.

This experimental study proves the major role of flows which characterise an unbaffled precipitator and points out the need for an accurate hydrodynamic description in order to quantify this influence and to guarantee a better control of the process. That is why the flow pattern inside the precipitator is studied using computational fluid dynamics (CFD).

# 3. Hydrodynamic Modelling

Unbaffled reactors are characterised by a strong turbulent anisotropy as the tangential component is largely predominant. The turbulence models based on the eddy viscosity concept (k- $\epsilon$ -like models), classically used in chemical engineering, cannot take into account the turbulence anisotropy. That is why a hydrodynamic modelling has been developed at industrial scale using the large eddy simulation (LES) approach which gives unsteady solutions. In LES approach, the large scales are solved while the small ones are modelled by applying a space filter [16] so that the unsteady flow field can be reached according the real movement of the magnetic rod. The numerical simulations are performed in 3D with the trio\_U code developed at the French Atomic Energy Commission [17–20].

3.1. Calculation Parameters. The computational field is based on the geometry shown in Figure 1. Inlet and outlet



(a) In the free vortex

(b) In the forced vortex





FIGURE 5: Homogeneous unstructured grid with tetrahedral elements.

flows are not taken into account. A fixed homogeneous unstructured grid is realised with about 650 000 tetrahedral elements of approximately the same volume (see Figures 5 and 6).

The ratio between the cell length scale  $\Delta x$  and the tank diameter *T* is about  $\Delta x = T/40$ . The ratio of cell volume to mean cell volume ranges from 0.101 and 3.16. The histogram of the largest angle of each tetrahedral element (see Figure 6) shows the good quality of the mesh.



FIGURE 6: Histogram of the largest angle of tetrahedra.

The tank is supposed to be filled with water. The initial conditions of this calculation consider a fluid at rest with a horizontal free surface. At the initial instant the magnetic rod is driven to the required constant rotation speed with a Reynolds number of about 7  $10^4$ .

The air/water interface is simulated by the Discontinuous Front Tracking method [21] and defined by a moving Lagrangian mesh independent of the Eulerian finite element mesh of the computational field. This two-phase gas/liquid model presents the advantage of simulating the free surface motion according to the flow.

The magnetic rod is taken into account by an Immersed Boundary Condition model [22]. It is defined by an independent Lagrangian mesh which rotates at an imposed constant speed [23] and its action on the surrounding fluid results in additional momentum source terms (forcing terms). Navier-Stokes equations are then solved in the fixed frame of the tank.

Characterised by an impeller Reynolds number equal to  $7 \ 10^4$ , the flow is fully turbulent.

The eddy viscosity is modelled according to the Wall-Adaptating Local Eddy-Viscosity concept (the WALE model) [24]. This subgrid turbulence model, which is a functional-modelling-like unsteady model, improves the system behaviour near walls, in shear layers, and in turbulence transition process.



FIGURE 7: Vortex formation after stirrer startup.



FIGURE 8: Vector velocity field at two different rod positions on a reactor midplane.



FIGURE 9: Representation of instantaneous turbulent flow structures using *Q* criterion.

The top of the tank is an open boundary with an imposed pressure. The walls are modelled with standard law-ofthe-wall boundary conditions, as boundary layers are not resolved by the mesh. *3.2. Inducing Fluid Flow.* The stirring action at the bottom of the vessel imparts a rotating movement to the fluid and forms a vortex at the surface. The entire fluid volume cannot be placed in movement instantaneously: 15 seconds are necessary for the volume fluid to reach steady-state kinetic energy conditions. Figure 7 shows this progressive vortex formation following the stirrer startup.

The unsteady gas/liquid interface simulation method allows us to observe the continuous movement of the free surface after formation of the vortex, unlike statistical approaches that give the time averaged fields and then cannot capture the time fluctuations [2]. The vortex follows the main rotational movement of the flow, and the interface is therefore not exactly axisymmetric in the vortex zone: its tip exhibits slight processional motion with a vertical.

*3.3. LES Instantaneous Velocities.* In agreement with Nagata's model [25], the main flow comprises fluid rotation around the vessel symmetry axis, in which the tangential velocity component predominates. However, the tangential velocity norm varies in space and time with the rod position. The fluid is periodically discharged radially by the rod, forming swirling structures superimposed on one other over the full height of the reactor. These moving structures



FIGURE 10: Upwards movement of the secondary structures.



FIGURE 11: Values of (s, t) in the Lumley triangle for the forced (a) and the free vortex zone (b).

TABLE 3: Comparison of CFD  $r_c^*$  value with Nagata's and Le Lan's models (Re<sub>a</sub> = 7 10<sup>4</sup>).

	LES	Nagata's correlation	Le Lan's correlation
$r_c^*$	0.5	0.53	0.51

of smaller magnitude vary approximately synchronously with the movement of the stirrer. The velocity vector field shown in Figure 8 on a reactor mid-plane at different times demonstrates the displacement of these structures.

The turbulent structures can be observed using the levelsets of the *Q* criterion which is the commonly used Eulerian criteria for coherent vortices [26]. Representing the eddy structures based on this turbulence criterion shows a dominant vertical central structure (see Figure 9) surrounded by smaller secondary structures that exhibit not only helical rotational movement around the vessel centreline but also upward motion from the bottom toward the vortex (see Figure 10). The secondary structures are in the free vortex zone.

As LES solution holds most of the turbulent fluctuations (those solved by the grid), it is possible to have access in each control volume to good estimates of Reynolds tensor and then to build the Lumley triangle [27]. The (s, t) values in the Lumley triangle, obtained in the forced and in the free vortex zones, are shown in Figure 11 (*s* and *t* are the first and second eigenvalues of the anisotropy tensor [27]). They clearly highlight the strong turbulence anisotropy in most of regions of the precipitator, as no dots are situated close to the origin.

3.4. Comparison with Experimental Results. Experimental velocity measurements have been performed in the vortex reactor using Laser Doppler Velocimetry. Figure 12 provides a comparison between the tangential, radial, and axial velocities measured experimentally and calculated with LES. Velocities are dimensionalized using a reference velocity  $V_{\theta} = \pi ND$  and their evolution is given with respect to the



FIGURE 12: Mean ( $\overline{u}$ ) and fluctuating parts (u') of the velocity field along the radius at the same height  $z^* = 0.35$ . Solid lines: LES results; symbols: experiments.



FIGURE 13: Energy spectrum of the vertical velocity fluctuations in the forced vortex ( $z^* = 0.11$  and  $r^* = 0.18$ ). Violet line: experiments (measured at 0, 90, 180, and 270° at the same  $z^*$  and  $r^*$ ); orange lines: LES computations (measured at 0, 45, 90,..., 315°) at the same  $z^*$  and  $r^*$ ). The black straight line is a  $k^{-5/3}$  slope.



FIGURE 14: Energy spectrum of the radial velocity fluctuations in the free vortex ( $z^* = 0.35$  and  $r^* = 0.89$ ). Red line: experiments; blue lines: LES computations. The black straight line is a  $k^{-5/3}$  slope.

nondimensionalized radius  $r^*$  for the height  $z^* = Z/H = 0.35$ :

$$u_i^* = \frac{u_i}{\pi ND},$$

$$r^* = \frac{2r}{D}.$$
(4)

where *u* is the velocity vector and *r* the radial distance.

We can notice that fluctuations are very intense for all components, especially at the bottom of the tank (See Figure 12). Mean and fluctuating axial velocity are of the same order. Moreover, radial fluctuations are much stronger than the mean counterparts (with the very exception of the region close to the impeller). This indicates a strong unsteadiness of the flow. Additional comparisons, at different heights can be found in a previous publication [28] which shows that most of the mean and fluctuating velocities are well described by our LES simulation.



FIGURE 15: Computational mean tangential velocity profile.



FIGURE 16: Comparison between computational vortex profiles (points) and Nagata's theory (black line).

A more detailed analysis of the flow inside the vortex reactor can be provided by a spectral analysis. In order to be compared with experimental results, spectra are computed from temporal signals whose duration exceeds 7000 rod rotations for experimental signals and 200 rod rotations for LES computations.

Figure 13 shows a typical spectrum of the vertical velocity fluctuations in the forced vortex region ( $z^* = 0.11$  and  $r^* = 0.18$ ) and Figure 14 in the free vortex region ( $z^* = 0.35$  and  $r^* = 0.89$ ). The frequencies are converted to nondimensionnal ones with the impeller rotation speed N used as a reference frequency. The spectral analysis points out the most obvious signature: the signature of the rod motion. Close to the impeller, the dominant frequency is of course twice the impeller rotation rate (i.e.,  $f^* = 2$ ).

These figures show that the dispersion of the experimental lines (3) versus angular position in the tank is moderate, except for very low frequencies. Similarly, the dispersion of the curves in the LES computation (6) is very limited, even at low frequencies. In Figure 13, several harmonics of the main frequency are observed, especially in the LES computation, namely,  $f^* = 2$ , 4, and 6. The real experimental signal exhibits more dumped harmonics, for the harmonic  $f^* =$ 6 is barely present in the real fluid. The peak close to  $f^* = 1$ in the simulation results is an artefact of an overestimated epitrochoidal motion superimposed to the rod rotation to



FIGURE 17: Tracer path-injection into the forced vortex.

mimic an off-axis precession of the centre of gravity of the rod. This motion has been observed for low height of liquid in the tank and postulated to exist when the tank is properly filled. The absence of such a  $f^* = 1$  peak in the experimental results shows that the real precession motion is more limited with nominal liquid height. Figure 13 points out also an unsatisfactory agreement between the highfrequency trends. The simulation seems to be overdissipating for the highest frequencies in several locations in the tank. This is probably due to a lack of resolution. The cutoff frequency in the calculation is a little too low, and as a consequence, the nonlinear convection scheme too much stabilizes the flow in those regions. However, this behaviour does not seem to affect the overall energy of the fluctuations: the agreement between experimental and computational lower frequency levels is fairly good.

Finally, we can conclude that here is globally a good agreement between LES and experiments, which validates the numerical simulations and its LES model. The LES hydrodynamic modelling can thus be applied to the precipitation process modelling.

*3.5. Mean Velocity Fields.* According to Nagata's theory, the mean tangential velocity increases linearly with the radius in the forced vortex zone (see Figure 15):

$$0 < r < r_c: \ \overline{u}_t = r\omega_c, \tag{5}$$

where  $r_c$  is the radius of the boundary between the forced vortex and the free vortex.

The angular velocity of the fluid near the centre  $\omega_c$  was found to be slightly lower than the agitator velocity  $\omega_a$ :  $\omega_c/\omega_a = 93\%$ 

In the free vortex zone, tangential velocity is inversely proportional to the radius:

$$r_c < r < \frac{T}{2}$$
 :  $\overline{u}_t r^{0.6}$  = constant. (6)

The computational values of the forced vortex radius are of the same order than those calculated with both Nagata et al.'s [25] and Le Lan and Angelino's [29] correlations. For instance, for an impeller Reynolds number of 7 10<sup>4</sup>, Table 3 presents the following different dimensionless radius  $r_c^* = 2r_c/D$ .

Figure 16 compares vortex profiles calculated at different moments with Nagata's theory. The computational-free surface is in good agreement with Nagata's relations:

$$h = h_a + \frac{1}{2}\pi^2 (R_c)^2 D \operatorname{Fr}\left(\frac{r_c}{r}\right)^2 \quad \text{for } 0 \leq r \leq r_c,$$
  

$$h = h_a + \frac{1}{2}\pi^2 (R_c)^2 D \operatorname{Fr}\left[2 - \left(\frac{r_c}{r}\right)^2\right] \quad (7)$$
  

$$\text{for } r_c \leq r \leq \frac{T}{2},$$

where Fr is the Froude number and  $h_a$  the height between the bottom of the tank and the bottom of the vortex.

Using the results of the LES simulations, the radius of the boundary between the forced vortex and the free vortex can be accurately determined according to the operating conditions. This information is crucial to control the reagent feeding point.

3.6. Mixing Phenomena. The hydrodynamic modelling is used to enhance the mixing phenomena inside the vortex reactor. The injection of a tracer is simulated in order to visualize the preferential path followed by a fluid particle depending on the initial feed location. The computational simulations reproduce the previous experimental observations.

When the tracer is injected into the forced vortex, it remains confined inside until it reaches the stirrer; then it diffuses into the free vortex (see Figure 17).

On the contrary, when the passive tracer is supplied in the free vortex, the tracer is diluted into the whole volume of the reactor (see Figure 18).



FIGURE 18: Tracer path-injection into the free vortex.

Mixing phenomena are completely different in both studied cases and influence highly precipitation mechanisms: nucleation, growth, and agglomeration processes. In the free vortex, the reagents injected are beforehand diluted into the surrounding fluid and precipitation takes place in the whole volume. On the contrary, in the forced vortex, inlet flows imprisoned in a very low volume remain concentrated so that high supersaturation gradients appear in the reactor. Thus, the free vortex enhances the growth process leading to the larger crystals, whereas the forced vortex characterised by high supersaturations enhances nucleation phenomena leading to smaller crystals. The supersaturation profile inside the precipitator is highly dependent on the reagent feeding position.

# 4. Conclusions

The LES approach using Trio\_U code has been successfully applied to simulate with a high accuracy degree the flow in a vortex precipitator. The LES simulations allow the unsteady velocity and turbulence fields according to the agitator position to be calculated. The spectral analysis points out that the most significant frequencies are retrieved. Mixing phenomena are accurately described. Both numerical and experimental studies point out the major role of the flow pattern inside the precipitator. Indeed the mean crystal size can vary by a factor of 1.5 to 2 times only by modifying the reagent injection position. During the process precipitation, the position of the reagent feeding has to be controlled carefully; otherwise the precipitate properties vary. Using the results of the LES simulations, it is possible to get a good estimation of the radius of the forced vortex.

A global modelling of actinide precipitation processes is under development by combining this hydrodynamic model with kinetic laws in order to solve the population balance. Nucleation, crystal growth, and agglomeration kinetics are taken into account [30, 31]. The computer simulation is an important tool for the design, the optimisation, and scale-up of new geometries, especially in nuclear environment where experiments are limited.

# Nomenclature

- $L_{43}$ : Mean volume particle diameter (m)
- *D*: Magnetic rod length (m)

- $h_a$ : Height between the bottom of the tank and the bottom of the vortex (m)
- *H*: Reactor height (m)
- N: Stirrer speed (rpm)
- r: Radius (m)
- *r<sub>c</sub>*: Forced vortex radius (m)
- *s*, *t* : Fisrt and second eigenvalues of the anisotropy tensor (m<sup>2</sup>. s<sup>-1</sup>)
- *t*: Time (s);
- *T*: Reactor diameter (m)
- *u*: Velocity vector,  $(\mathbf{m} \cdot \mathbf{s}^{-1})$
- $V_{\theta}$ : Reference velocity, (m s<sup>-1</sup>)
- z: Height m
- $\omega$ : Angular velocity (m · s<sup>-1</sup>)
- $\nu$ : Kinematic viscosity (m<sup>2</sup> · s<sup>-1</sup>)

# Subscript

\*: Nondimensionalized variable.

# References

- [1] P. Auchapt and A. Ferlay, "Appareil à effet vortex pour la fabrication d'un procédé," Patent FR 1 556 996, 1981.
- [2] T. Mahmud, J. N. Haque, K. J. Roberts, D. Rhodes, and D. Wilkinson, "Measurements and modelling of free-surface turbulent flows induced by a magnetic stirrer in an unbaffled stirred tank reactor," *Chemical Engineering Science*, vol. 64, no. 20, pp. 4197–4209, 2009.
- [3] P. Armenante, C. C. Chou, and R. B. Hemrajani, "Comparison of experimental and numerical velocity distribution profiles in an unbaffled mixing vessel provided with a pitched-blade turbine," *IChemE Symposium Series*, vol. 136, pp. 349–356, 1994.
- [4] M. Kagoshima and R. Mann, "Development of a networks-ofzones fluid mixing model for an unbaffled stirred vessel used for precipitation," *Chemical Engineering Science*, vol. 61, no. 9, pp. 2852–2863, 2006.
- [5] S. Nagata, N. Yoshioka, and T. Yokoyama, "Studies on the power requirement of mixing impellers," *Memoirs of the Faculty of Engineering, Kyoto University*, vol. 17, pp. 175–185, 1955.
- [6] H. Hartmann, J. J. Derksen, and H. E. A. van den Akker, "Macroinstability uncovered in a Rushton turbine stirred tank by means of LES," *AIChE Journal*, vol. 50, no. 10, pp. 2383–2393, 2004.

International Journal of Chemical Engineering

- [7] B. N. Murthy and J. B. Joshi, "Assessment of standard k elunate, RSM and LES turbulence models in a baffled stirred vessel agitated by various impeller designs," *Chemical Engineering Science*, vol. 63, no. 22, pp. 5468–5495, 2008.
- [8] A. Delafosse, A. Line, J. Morchain, and P. Guiraud, "LES and URANS simulations of hydrodynamics in mixing tank: comparison to PIV experiments," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 86, no. 12, pp. 1322–1330, 2008.
- [9] J. J. Derksen, M. S. Doelman, and H. E. A. van den Akker, "Three-dimensional LDA measurements in the impeller region of a turbulently stirred tank," *Experiments in Fluids*, vol. 27, no. 6, pp. 522–532, 1999.
- [10] J. Derksen and H. E. A. van den Akker, "Large eddy simulations on the flow driven by a Rushton turbine," *AIChE Journal*, vol. 45, no. 2, pp. 209–221, 1999.
- [11] R. Alcamo, G. Micale, F. Grisafi, A. Brucato, and M. Ciofalo, "Large-eddy simulation of turbulent flow in an unbaffled stirred tank driven by a Rushton turbine," *Chemical Engineering Science*, vol. 60, no. 8-9, pp. 2303–2316, 2005.
- [12] S. L. Yeoh, G. Papadakis, and M. Yianneskis, "Determination of mixing time and degree of homogeneity in stirred vessels with large eddy simulation," *Chemical Engineering Science*, vol. 60, no. 8-9, pp. 2293–2302, 2005.
- [13] H. S. Yoon, S. Balachandar, and M. Y. Ha, "Large eddy simulation of flow in an unbaffled stirred tank for different Reynolds numbers," *Physics of Fluids*, vol. 21, no. 8, Article ID 085102, 2009.
- [14] B. Chapelet-Arab, L. Duvieubourg, G. Nowogrocki, F. Abraham, and S. Grandjean, "U(IV)/Ln(III) mixed site in polymetallic oxalato complexes. Part III: structure of Na[Yb(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]·3H<sub>2</sub>O and the derived quadratic series (NH<sup>4+</sup>)<sub>1-x</sub>[Ln<sub>1-x</sub>U<sub>x</sub> (C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]·(3+x) H<sub>2</sub>O, Ln = Y, Pr-Sm, Gd, Tb," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 179, no. 12, pp. 4029–4036, 2006.
- [15] R. Perry and C. Chilton, *Chemical Engineer's Handbook*, McGraw-Hill, New York, NY, USA, 5th edition, 1973.
- [16] S. B. Pope, *Turbulent Flows*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2000.
- [17] Y. Benarafa, O. Cioni, F. Ducros, and P. Sagaut, "RANS/LES coupling for unsteady turbulent flow simulation at high Reynolds number on coarse meshes," *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, vol. 195, no. 23-24, pp. 2939–2960, 2006.
- [18] C. Calvin and P. Emonot, "The Trio\_U project: a parallel CFD 3-dimensional code," in *Proceedings of the Scientific Computing in Object-Oriented Parallel Environments (ISCOPE '97)*, Y. Ishikawa, R. R. Oldehoeft, J. Reynders, and M. Tholburn, Eds., Lecture Notes in Computer Science, pp. 169–176, Springer, Marina del Rey, Calif, USA, December 1997.
- [19] C. Calvin, O. Cueto, and P. Emonot, "An object-oriented approach to the design of fluid mechanics software," *Mathematical Modelling and Numerical Analysis*, vol. 36, no. 5, pp. 907–921, 2002.
- [20] http://www-trio-u.cea.fr/.
- [21] B. Mathieu, O. Lebaigue, and L. Tadrist, "Dynamic contact line model applied to single bubble growth," in *Proceedings of the 41st European Two-Phase Flow Group Meeting*, Trondheim, Norway, 2003.
- [22] E. A. Fadlun, R. Verzicco, P. Orlandi, and J. Mohd-Yusof, "Combined immersed-boundary finite-difference methods for three-dimensional complex flow simulations," *Journal of Computational Physics*, vol. 161, no. 1, pp. 35–60, 2000.
- [23] B. Mathieu, "A 3D parallel implementation of the fronttracking method for two-phase flows and moving bodies," in

Proceedings of the 177ème Session Société Hydrotechnique de France, Advances in the Modelling Methodologies of Two-Phase Flows, Lyon, France, November 2004.

- [24] F. Nicoud and F. Ducros, "Subgrid-scale stress modelling based on the square of the velocity gradient tensor," *Flow, Turbulence and Combustion*, vol. 62, no. 3, pp. 183–200, 1999.
- [25] S. Nagata, K. Yamamoto, and M. Ujhara, "Studies on the power requirement of mixing impellers," *Memoirs of the Faculty of Engineering, Kyoto University*, pp. 336–349, 1958.
- [26] J. Jeong and F. Hussain, "On the identification of a vortex," *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 285, pp. 69–94, 1995.
- [27] R. Escudié and A. Liné, "Analysis of turbulence anisotropy in a mixing tank," *Chemical Engineering Science*, vol. 61, no. 9, pp. 2771–2779, 2006.
- [28] N. Lamarque, B. Zoppé, O. Lebaigue, Y. Dolias, M. Bertrand, and F. Ducros, "Large-eddy simulation of the turbulent freesurface flow in an unbaffled stirred tank reactor," *Chemical Engineering Science*, vol. 65, no. 15, pp. 4307–4322, 2010.
- [29] A. Le Lan and H. Angelino, "Etude du vortex dans les cuves agitées," *Chemical Engineering Science*, vol. 27, no. 11, pp. 1969–1978, 1972.
- [30] M. Bertrand-Andrieu, E. Plasari, and P. Baron, "Determination of nucleation and crystal growth kinetics in hostile environment—application to the tetravalent uranium oxalate  $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ ," *Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 82, no. 5, pp. 930–938, 2004.
- [31] S. Lalleman, M. Bertrand, and E. Plasari, "Physical simulation of precipitation of radioactive element oxalates by using the harmless neodymium oxalate for studying the agglomeration phenomena," *Journal of Crystal Growth*, vol. 342, no. 1, pp. 42– 49, 2012.

Provided for non-commercial research and education use. Not for reproduction, distribution or commercial use.



This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

http://www.elsevier.com/copyright

Chemical Engineering Science 65 (2010) 4307-4322

Contents lists available at ScienceDirect



# **Chemical Engineering Science**

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ces

# Large-eddy simulation of the turbulent free-surface flow in an unbaffled stirred tank reactor

N. Lamarque<sup>a,\*</sup>, B. Zoppé<sup>b</sup>, O. Lebaigue<sup>a</sup>, Y. Dolias<sup>c</sup>, M. Bertrand<sup>b</sup>, F. Ducros<sup>a</sup>

<sup>a</sup> CEA, Nuclear Energy Division, Reactor Studies Department, SSTH, LDAL, F-38054 Grenoble, France

<sup>b</sup> CEA, Nuclear Energy Division, RadioChemistry & Processes Department, SCPS, LCA, F-30207 Bagnols sur Cèze, France

<sup>c</sup> CEA, Nuclear Energy Division, Nuclear Technology Department, SE2T, LITA, F-38054 Grenoble, France

#### ARTICLE INFO

Article history: Received 27 November 2009 Received in revised form 8 March 2010 Accepted 10 March 2010 Available online 13 April 2010

Keywords: Unbaffled tank Chemical reactors Multi-phase flow Large-eddy simulation (LES) Turbulence Mixing

# ABSTRACT

This article deals with the large-eddy simulation (LES) of a complex turbulent free-surface flow in an unbaffled mixing tank reactor. The free-surface vortex generated in such a configuration is captured using a front-tracking method, while the stirrer is modelled with an immersed boundary condition technique. Comparisons of mean and fluctuating velocities show good agreement with both theory and experimental laser Doppler velocimetry measurements. The study of mean and instantaneous hydrodynamics points out several interesting features, especially coherent structures, which may have a strong impact on mixing in the reactor. Finally, Reynolds stresses analysis confirms the high anisotropy of turbulence throughout the tank.

© 2010 Elsevier Ltd. All rights reserved.

CHEMICAI

ENGINEERING SCIENCE

### 1. Introduction

Mixing tanks are very common in chemical process engineering and used in a wide range of industrial applications, such as biology, metallurgy, nuclear engineering, mining, water treatment, paper, petroleum or food industries (Xuereb et al., 2006). Most often, reactors are baffled so as to break the circular motion generated by the stirrer and increase the axial flow rate. Therefore, baffles enhance turbulent macro-mixing, hence process efficiency. Moreover, by cancelling the tangential movement, baffles avoid free-surface vortex formation. However, they also create some zones in the fluid, where any sort of accumulation and attrition can occur, which may either reduce the process efficiency, block the impeller, or even be dangerous for the system (Xuereb et al., 2006). For instance, the device studied here (Auchapt and Ferlay, 1981) belongs to the nuclear fuel reprocessing industry, where accumulation zones have to be limited as much as possible. In this case, this is one of the reasons why an unbaffled tank is preferred.

A lot of experimental or computational studies have been carried out during the last two decades to better understand the complexity of the turbulent flow inside stirred vessels (Ciofalo et al., 1996; Brucato et al., 1998, 2000; Escudié and Liné, 2003; Xuereb et al., 2006; Delafosse et al., 2008; Murthy and Joshi, 2008). With the increase of computational power, computational fluid dynamics (CFD) has allowed to get some local and/or global data that were difficult to collect experimentally. Therefore, it has also become a powerful tool for engineers to design, optimize and scale up mixing tanks. Often, computations are mostly devoted to the mean flow characteristics, which are solved using Reynoldsaveraged Navier-Stokes (RANS) equations. This methodology provides precious information about mean velocity or scalar (e.g. concentration) fields and some turbulent quantities (kinetic energy, dissipation). Nevertheless, any unsteady characteristic of the flow is lost. Moreover, many limitations of RANS methods have already been pointed out, especially when solving complex flows with strongly anisotropic turbulence: the popular  $k-\varepsilon$ model is, for instance, unable to solve for secondary flow and often leads to unsatisfactory results (Ciofalo et al., 1996; Armenante et al., 1997). Besides, it should be stressed that, due to the rotation of the stirrer, it may be more relevant to consider phase averaged quantities, instead of classical mean RANS values, leading to the use of unsteady RANS methodologies (Hartmann et al., 2004a; Montante et al., 2006; Delafosse et al., 2008). Even though some sophisticated models are available, it remains very

<sup>\*</sup> Corresponding author. Now at CERFACS, 42 avenue Gaspard Coriolis, 31057 Toulouse Cedex, France. Tel.: +33561193104.

*E-mail addresses:* nicolas.lamarque@cerfacs.fr, nicolaslamarque@gmail.com (N. Lamarque).

<sup>0009-2509/\$ -</sup> see front matter  $\circledcirc$  2010 Elsevier Ltd. All rights reserved. doi:10.1016/j.ces.2010.03.014

difficult to produce high-quality predictions with RANS methods (Hartmann et al., 2004a; Delafosse et al., 2008).

Recently, however, several large-eddy simulations (LES) of flows in stirred vessels have been described in the literature (Revstedt et al., 1998, 2000; Derksen and Van den Akker, 1999; Baker and Oshinowo, 2004; Hartmann et al., 2004a, b; Zhang et al., 2006; Fan et al., 2007; Delafosse et al., 2008; Murthy and Joshi, 2008). LES is a very promising alternative to RANS techniques and direct numerical simulations (DNS-turbulent motions, from the bigger vortices to the smaller Kolmogorov scales, are all resolved by a sufficiently fine grid), the latter one still being much too expensive. LES consists in solving the larger scales of the flow, while only modelling the effects of the smaller. Then, it is both accurate and affordable. Comparisons have clearly proved the superiority of LES for predicting flows in mixing tanks (Hartmann et al., 2004a; Murthy and Joshi, 2008; Delafosse et al., 2008), even as far as the mean flow is concerned. Furthermore, LES enables to capture macro-instabilities (Hartmann et al., 2004b; Alcamo et al., 2005) that can have a strong influence on mixing or particle segregation.

As underlined by Alcamo et al. (2005), most studies deal with baffled tanks since they are much more used in industrial applications. This is all the truer as far as CFD and particularly LES is concerned. Murthy and Joshi (2008) have reviewed the main studies of stirred tanks using LES. It can be seen that the impeller is generally a disc turbine (Rushton turbine). Even though CFD surveys are primarily focused on baffled tanks, there exists some work on partially baffled and unbaffled ones. Ciofalo et al. (1996) describe the mean flow, inside a cylindrical vessel with no baffle, generated by two different impellers. Equations are solved using RANS models, highlighting the limitations of  $k-\varepsilon$ model against Reynolds stress formulations. Armenante et al. (1997) provide comparisons between LDV and eddy viscosity and Reynolds stress models in a closed unbaffled tank, at two different agitation speeds. They underline the strength of the tangential motion in comparison with the other components. Besides, from a numerical point of view, their study confirms the superiority of Reynolds stress methods. More recently, Montante et al. (2006) studied the effect of shaft eccentricity in an unbaffled tank and Alcamo et al. (2005) have carried out a LES of unbaffled stirred tank agitated by a Rushton turbine, obtaining very good agreement with experiments. Nevertheless, in both cases, the vessel is provided with a flat lid that avoids the free-surface vortex formation. On the other hand, it must be noted that free-surface profiles are computed in some simulations, which is still rare and allows comparisons with experimental results or with Nagata's (1975) theory. As Ciofalo et al. (1996), Haque et al. (2006) have simulated the free-surface flow in an unbaffled tank. Liquid deformation is predicted using the volume-of-fluid (VOF) method. Moreover, a comparison between eddy viscosity and Reynolds stress models for turbulence is provided. Both retrieve correct free-surface vortex shape. Nevertheless, as in the other studies, the latter globally behaves better because of the complexity of turbulent stresses in the reactor. Torré et al. (2007a) have also studied the free-surface vortex formation in a non-standard, partially baffled tank, with the help of RANS and VOF methods. They show very good agreement with experiments. They also indicate the presence of macro-instabilities in their configuration (Torré et al., 2007b). Recently, Mahmud et al. (2009) have described their work on an unbaffled reactor agitated by a cylindrical rod. They show comparisons between experimental velocity measurements and CFD calculations using VOF technique and obtain good agreement. Moreover, they also provide a good prediction of the free-surface deformation.

The present paper deals with the study, by means of LES, of the turbulent flow in an unbaffled mixing tank, accounting for free-surface. In this work, as in Mahmud et al. (2009), the fluid is stirred by a magnetic rod, instead of a more classical mixing device, such as paddle or propeller impellers. Moreover, this mixer is located at the bottom of the vessel. Both phases are solved in the calculation, in order to be able to take into account the free-surface vortex formation as much realistically as possible. To our knowledge, this is one of the first LES of this kind.

Section 2 gives a brief description of the experimental setup used to make velocity measurements and comparisons by using LDV. The main features of the flow are also recalled while reviewing the analytical developments of Nagata (1975) and Le Lan and Angelino (1972). The computational tool and calculation parameters are then presented in Section 3. Comparisons with theory and experimental results are provided in Section 4 and confirm the reliability of LES. Moreover, the flow topology is described and the unsteady motion analysis points out a strong hydrodynamic activity in the tank. Finally, a study of turbulence anisotropy is realized in Section 5. It shows the complexity of the turbulence structure in such a configuration.

### 2. Configuration description

### 2.1. Geometry

The geometry of the unbaffled tank studied in this article consists of a cylindrical glass vessel (see Fig. 1) with a diameter *T* and a height *H*. Their ratio is H/T=1.65. The reactor is filled with water, initially at rest (height  $H_i$ ) and then agitated by a cylindrical magnetic rod, lying at the bottom of the tank and which length is noted *D*. The ratio between the rod length and tank diameter is equal to D/T=0.47 and in this study, the impeller Reynolds number, defined by  $Re_a = ND^2/v$ , is about 70 000, where *N* is the impeller rotation speed and *v* is the kinematic viscosity. As a consequence, the flow is turbulent (Perry and Chilton, 1973).

#### 2.2. Hydrodynamics

The main mean flow features have been described by Nagata (1975) for several decades. According to his theory, the main motion in the tank is tangential and hydrodynamics is characterized by two different macro-mixing zones. Near the axial centre of the tank, the fluid almost rotates as a solid body with angular



Fig. 1. Simplified geometry of the tank (free-surface is sketched at rest).

velocity close to the stirrer one. At the outside of this forced vortex zone, the liquid behaves as a free vortex (decreasing tangential velocity). The tangential velocity can then be approximated by

$$r \le r_c : u_\theta = 2\pi N r,\tag{1}$$

$$r \ge r_c : u_\theta = 2\pi N \frac{r_c^2}{r},\tag{2}$$

where  $r_c$  is the critical radius, corresponding to the boundary between the forced and free vortices. From laser Doppler velocity measurements performed in multi-impeller reactors of different scales, Smit and Düring (1991) suggest two modifications to the previous model. First, in the forced vortex zone, the liquid rotates at a different angular velocity than that of the stirrer. Second, in the free vortex zone, the tangential velocity is inversely proportional to the radius according to a weaker power law (-0.6). The tangential motion induces a radial pressure gradient. Consequently, it implies the formation of a free-surface vortex. Using Eqs. (1) and (2) and introducing the Froude number  $Fr=N^2D/g$ , the free-surface height is then

$$r \le r_c : h = h_v + \frac{1}{2}\pi^2 \left(\frac{2r_c}{D}\right)^2 DFr\left(\frac{r_c}{r}\right)^2,$$
 (3)

$$r \ge r_c : h = h_v + \frac{1}{2} \pi^2 \left(\frac{2r_c}{D}\right)^2 DFr\left[2 - \left(\frac{r_c}{r}\right)^2\right],$$
 (4)

with  $h_v$  the height between the tank bottom and the vortex tip, and *g* is the gravity constant.  $r_c$  can be expressed following models from Nagata (1975) or Le Lan and Angelino (1972).

### 2.3. Experimental setup

The measurement system consists in a two-component laser Doppler velocimeter (LDV). The beam is generated by a laser and then separated into a blue and a green parts. The flow is seeded with Nylon particles, the diameter of which is  $4\,\mu$ m. For each measurement position, acquisitions generally last about 700 impeller rotations, which ensures from 1000 to 70 000 samples to be obtained (depending on the measurement location), thus the quality of the measurements. Besides, data repeatability was checked by repeating each measurement several times. For each cut line (defined in Section 3, Fig. 2), between 10 and 20 acquisitions are realized. Each one provides mean and RMS axial velocity and either tangential or radial velocity (depending where the intersection volume is placed).

#### 3. Computational tools

#### 3.1. Turbulence modelling

The flow inside the tank is described using LES (Sagaut, 2000; Pope, 2000) and the application of the filtering operation to the Navier–Stokes (NS) equations gives<sup>1</sup>

$$\nabla \cdot \overline{\mathbf{u}} = \mathbf{0},\tag{5}$$

$$\frac{\partial \overline{\mathbf{u}}}{\partial t} + (\overline{\mathbf{u}} \cdot \nabla)\overline{\mathbf{u}} = -\frac{1}{\rho} \nabla \cdot \overline{p} + v \Delta \overline{\mathbf{u}} - \nabla \cdot \tau^{\text{sgs}} + \overline{\mathbf{f}}, \tag{6}$$

where the definition of the residual-stress tensor 
$$\tau^{sgs}$$
 is

$$\tau^{\text{sgs}} = \overline{\mathbf{u} \otimes \mathbf{u}} - \overline{\mathbf{u}} \otimes \overline{\mathbf{u}}. \tag{7}$$

 $\overline{\mathbf{u}}$  is the filtered velocity vector,  $\overline{p}$  the pressure and  $\overline{\mathbf{u}}$  stands for the sum of the other different filtered source terms (such as surface tension or gravity field).

Filtering in this study is implicit: the cut-off length is the grid characteristic size  $\Delta x$ . Scales smaller than  $\Delta x$  are then not solved and only their effects are taken into account. Eq. (6) is unclosed and the sub-grid scale tensor  $\tau^{sgs}$  must be modelled. As in most models, it is expressed using the concept of eddy viscosity:

$$\boldsymbol{\tau}^{\text{sgs}} = -2\boldsymbol{v}_T \overline{\mathbf{S}} + \frac{2}{3} \boldsymbol{k}^{\text{sgs}} \mathbf{I},\tag{8}$$

 $v_T$  is the turbulent or eddy viscosity, **S** is the symmetric part of the velocity gradient tensor and  $k^{sgs}$  is the filtered sub-grid kinetic energy. The most classical expression of  $v_T$  is given by the model of Smagorinsky (1963), but it has been shown that it suffers from severe limitations (Germano et al., 1991; Nicoud and Ducros, 1999). Thus, we prefer to model the eddy viscosity following the wall-adapting local eddy-viscosity (WALE) of Nicoud and Ducros (1999), based both on the symmetric and anti-symmetric parts of the velocity gradient and which performs better near walls, in shear layers and in turbulence transition process. The corresponding turbulent viscosity is expressed

$$v_T = (C_w \Delta)^2 \frac{(S^d : S^d)^{3/2}}{(\overline{\mathbf{S}} : \overline{\mathbf{S}})^{5/2} + (S^d : S^d)^{5/4}},$$
(9)

where  $C_w = 0.5$  (Nicoud and Ducros, 1999),  $\Delta$  is the characteristic filter size (taken here as the cubic root of a cell volume) and tensor  $S^d$  is given by

$$S^{d} = \overline{\mathbf{S}}^{2} + \overline{\mathbf{\Omega}}^{2} - \frac{1}{3}[\overline{\mathbf{S}} : \overline{\mathbf{S}} + \overline{\mathbf{\Omega}} : \overline{\mathbf{\Omega}}]\mathbf{I}.$$

### 3.2. Flow solver

Simulations are performed using the Trio\_U code (Calvin et al., 2002; Mathieu et al., 2003; www-trio-u.cea.fr) developed at the Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA) and the accuracy of which has been demonstrated (Benarafa et al., 2006; Labourasse et al., 2007). Eqs. (5) and (6) are here solved using a fractional step method (Kim and Moin, 1985). Galerkin finite element method is used for spatial discretization with non-conformal P1 elements for velocity components (they are stored at the element face centres) and P0/P1 elements conformal elements for pressure (element gravity centres and element vertices) (Hughes, 2000; Fortin, 2006). This discretization may be viewed as a generalization of the Marker and Cell (MAC) method of Harlow and Welch (1965) for unstructured meshes. This method is very well suited for incompressible flows (Ferziger and Perić, 1997), as it is both accurate and stable (in particular, it does not suffer from spurious node-to-node pressure modes, Fortin, 2006).

Time marching is explicit and relies on the classical first-order Euler method. Convection terms are handled with an adaptation of the flux-corrected transport (FCT) formulation of Kuzmin and Turek (2002). Its main features are reported by Ducros et al. (2010). The resulting scheme is both robust and accurate, since a minimal amount of numerical diffusion is added to ensure the computation stability (Kuzmin and Turek, 2002). In this work, the critical timestep depends on the convection operator and the Courant–Friedrichs–Lewy (CFL) number is here 0.7.

To simulate free-surface flows, the same pressure and velocity fields are used for both fluids (air and liquid). Density and viscosities are constant within each phase. The free-surface is captured using a variant of the front-tracking method of Tryggvason et al. (2001), called discontinuous front-tracking

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> For simplicity, the NS equations are here written for a single-phase flow, which corresponds to the solved equations for each phase, with their respective properties, far from the free-surface. To deal with the whole two-phase flow, surface tension and viscosity and density jumps have to be considered. The whole formalism is presented in Labourasse et al. (2007).

method (DFT) (Mathieu, 2003; Mathieu et al., 2003). It is tracked by a moving Lagrangian grid, independent of the Eulerian finite element mesh described above. This approach has many advantages: it describes the free-surface motion according to the flow and provides a sharp reconstruction of the phase indicator and a stable application of surface tension forces (Mathieu, 2003; Mathieu et al., 2003).

# 3.3. Eulerian mesh

The computational domain is discretized with a fixed homogeneous unstructured grid, only composed of tetrahedra. There are 120 000 nodes and 650 000 cells of approximately the same volume.

The ratio between a cell length scale (roughly the cubic root of the cell volume) and the tank diameter is about  $T/\Delta x \simeq 40$ .

## 3.4. Initial, boundary and calculation conditions

The fluid is initially at rest, which means  $\mathbf{u} = \mathbf{0}$  everywhere in the domain and the interface is flat  $(h=H_i)$ . At the beginning of the simulation, the liquid starts being stirred by the magnetic rod, the motion of which is quite complex: while it has a proper rotation, its gravity centre also moves around the tank axis in a small precessing motion. It has been determined from the experiments and is imposed in the calculation. Different techniques can be adopted to take the impeller into account (sliding or moving meshes, solving the NS equations in the rotating frame and accounting for the inertial forces, etc.). Here, the stirrer is modelled with the immersed boundary condition technique (Fadlun et al., 2000). Its geometry and motion are represented with the use of another Lagrangian mesh and its effects on the flow are imposed through source terms in the momentum equations. NS equations are then solved in the fixed frame of the tank and the Eulerian mesh, used for both fluids, is also fixed.

The top of the tank is an open boundary with an imposed pressure. The sides and bottom are modelled with standard lawof-the-wall boundary conditions, as boundary layers are not resolved by the mesh.

The simulations were performed on 64 Intel Itanium processors with 1.6 GHz clock. A complete rotation of the stirrer needs between 1500 and 2000 timesteps. To realize velocity averages, 120 rotations were needed and the calculation lasted about 1000 h.

### 4. Results

In this part, mean flow and fluctuation topology are described and compared with Nagata's predictions. Then, experimental measurements are used to validate numerical simulation. In the following paragraphs, mean and fluctuating fields are constructed from  $N_s$  snapshots, once the free-surface is stabilized and the mean flow is statistically steady (about 100 rotations are needed):

$$\langle \phi(\mathbf{x}) \rangle = \frac{1}{N_s} \sum_{n=1}^{N_s} \phi(\mathbf{x}, t_n),$$
(10)

$$\langle \phi'^{2}(\mathbf{x}) \rangle = \frac{1}{N_{s}} \sum_{n=1}^{N_{s}} (\phi(\mathbf{x}, t_{n}) - \langle \phi(\mathbf{x}) \rangle)^{2}.$$
(11)

The field values are averaged over  $T_{ave} \simeq 120/N$ . Non-dimensionalized velocities, radii, heights and times are noted with \* and,

respectively, defined as

$$u_i^* = \frac{u_i}{V_{\theta}} \quad \text{with } V_{\theta} = \pi ND, \tag{12}$$

$$r^* = \frac{2r}{T},\tag{13}$$

$$z^* = \frac{z}{H_i} \quad \text{and} \quad h^* = \frac{h}{H_i},\tag{14}$$

$$t^* = Nt. \tag{15}$$

Comparisons with experiments are made along radial ( $z^*=cst$ ,  $0 \le r^* \le 1$ ) or axial ( $r^*=0.61$ ,  $0 \le z^* \le 1$ ) cuts, as presented in Fig. 2.

### 4.1. Recirculations

The mean flow is characterized by a main circular motion, as there is no baffle or any other obstacle to prevent it. Fig. 3 shows the mean velocity field projected on four different planes ( $z^*$ =0.06, 0.36, 0.66, 0.96), all perpendicular to the tank axis. It can be seen that the fluid particle trajectories are mostly circular (Fig. 3(b), (c)). Radial motion is then negligible, almost everywhere in the liquid, compared to tangential one. Nevertheless, this last remark is not true near the bottom (Fig. 3(a)) and the free-surface (Fig. 3(d)). On the one hand, an additional centrifugal movement can be seen because of the impeller passage that expulses the fluid from centre towards the walls. On the other hand, the liquid velocity is a bit centripetal near the interface. It should be added that Fig. 3(d) shows that air entrainment is quite weak: air velocity (at the centre) has very low values compared with the liquid velocity.

Despite the absence of any baffle, water has also a mean axial motion in the tank. As shown before, liquid is pushed towards the sides by the stirrer. Then, most of the flow goes up along the wall. When it reaches the free-surface vicinity, liquid comes back to the tank central axis because of the radial pressure gradient generated by the tangential motion. It finally sinks back to the stirrer, near the central axis, because of gravity. This circulation is highlighted by Fig. 4: pathlines have been drawn in a vertical plane after having subtracted the tangential component. As the mean flow is axisymmetric, the flow pattern is a large toroidal recirculation zone in the free vortex zone. Two additional observations can be made. First, the mean axial and radial motions in the forced vortex zone, near the axis, are weak compared to those near the stirrer, the walls and the free-surface. Second, a very small toroidal recirculation zone appears in the corner, at the tank bottom. This part of flow could possibly be an accumulation location for reactants or solid particles.

Finally, Fig. 5 depicts quite a typical pathline in the tank, which is built from the mean velocity and sums up what has been described above. Liquid, situated near the walls, elevates with a helical motion, staying along the board. When it reaches the interface zone, it comes back to the tank central axis and then sinks, following again a helical trajectory.

## 4.2. Tangential velocity

As predicted by the model of Nagata and demonstrated in Section 2, the flow is mainly characterized by a predominant circulation pattern around the revolution axis of the tank. The tangential component is larger than the other two. Moreover, as explained in Section 2, the flow can be decomposed into two parts.

Fig. 6 shows the evolution of the tangential velocity with respect to the radius, at  $z^*=0.58$ . Liquid has mainly a solid body rotation motion at the vessel centre. According to Rankine's

N. Lamarque et al. / Chemical Engineering Science 65 (2010) 4307-4322



Fig. 2. Radial (left) and axial (right) cuts for comparisons between simulations and experimental measurements.



**Fig. 3.** Velocity fields (right) projected on planes perpendicular to the tank axis (left). The thick line represents the free-surface height (left) and its intersection with plane (d) (right). Thick arrows emphasize the flow motion.

description, this corresponds to a forced vortex, as the tangential velocity linearly increases with the radius. This behaviour is observed in the calculation (see Fig. 6) and we can write

$$r \leq r_c : \langle u_{\theta}^* \rangle = \theta^* r^*$$

• \*

with  $\dot{\theta}^* = T\dot{\theta}/(2V_{\theta})$ , which gives  $\dot{\theta} \simeq 0.95(2\pi N)$  and is fairly close to the theory. It should be added that  $\dot{\theta}$  is actually not constant: it is always smaller than  $2\pi N$  and decreases a little, as  $z^*$  increases, which has also been observed experimentally. Beyond the critical radius  $r_c^*$ , tangential velocity has a completely different behaviour and it is inversely proportional to the radius: this is a free vortex zone. Experimentally and numerically, its evolution is

$$r \ge r_c : \langle u_{\theta}^* \rangle = K(r^*)^{-n}$$

where *K* is a real constant. Here,  $n \simeq 0.63$  and also slightly varies with *z*\*. Even though the impellers are different, this result is very close to that of Smit and Düring (1991), which is  $n \simeq 0.6$ . Besides, the value of *n* is close to 0.7 for the experimental setup. Furthermore, the computational values of the critical radius  $r_c^*$ 

are nearly the same as those calculated by Esseyric-Emile (1994) from experimental results, using theories of Nagata (1975) and Le Lan and Angelino (1972) (see Eq. (16) and Table 1):

Nagata : 
$$\frac{2r_c}{D} = \frac{Re_a}{2.11Re_a - 15\,850}$$
,  
Le Lan :  $\frac{2r_c}{D} = \frac{Re_a}{2.27Re_a - 20\,630}$ . (16)

Finally, as expected and shown by Fig. 6, there is an additional zone beyond the free-vortex, where viscous effects are stronger and tangential velocity faster decreases, until reaching zero at the walls.

Figs. 7 and 8, respectively, provide comparisons between the tangential velocity measured experimentally and calculated with LES, for  $z^* \in \{0.11, 0.35, 0.58\}$ . The agreement is rather good, both for the mean and fluctuating parts, and especially far from the stirrer. This last observation is not surprising considering that the cell sizes are roughly the same everywhere in the tank. As agitation is much stronger at the bottom, smaller structures may

#### N. Lamarque et al. / Chemical Engineering Science 65 (2010) 4307-4322



Fig. 4. Particle paths generated from the velocity projected in (Oxz) plane.



**Fig. 5.** Three-dimensional particle paths in the tank drawn following the mean flow. White dot indicates the emission source. Black dot is the end of the pathline. The free-surface is shown projected on a vertical plane.

be present. Then, the ratio between coherent structures and cell sizes is not as good as higher in the tank. One should note that fluctuations are about 10 times smaller than mean values in the free-vortex zone. On the other hand, they are strong in the forced vortex, especially when approaching the central axis. This shows that the forced vortex axis is not steady and straight and slightly moves around the tank central axis.

## 4.3. Radial velocity

One of the first hypotheses to derive Nagata's theory is to suppose that the mean radial velocity is zero:  $\langle u_r^* \rangle \equiv 0$ . Far from



**Fig. 6.** Mean non-dimensionalized tangential velocity magnitude at  $z^*=0.58$ . Dashed line: forced vortex— $\langle u_{\theta}^* \rangle = \dot{\theta}^* r^*$  with  $\dot{\theta} = 0.95(2\pi N)$ . Dot-dashed line: free vortex— $\langle u_{\theta}^* \rangle = K(r^*)^{-n}$  with n=0.63.  $r_c^*$  is the critical radius, which symbolises the boundary between the two zones.

#### Table 1

Comparison of the critical radii obtained with CFD (first column), the present experimental measurements (second) and from experimental measurements of Esseyric-Emile (1994), using Nagata's (third) and Le Lan (fourth) theories.

	LES	Experiment	Nagata	Le Lan
$\frac{2r_c}{D}$	0.484	0.480	0.534	0.512

the magnetic rod and the interface, this assertion is quite true. Indeed, in comparison with the tangential component, the radial one can be considered to be zero, as it is most often very weak  $(10|\langle u_r \rangle| \simeq |\langle u_{\theta} \rangle|)$ , which is confirmed by Fig. 9. On the other hand, as shown in Fig. 10, mean radial velocity is not negligible at the bottom of the tank, due to the mixer motion, which expulses fluid from the centre to the sides of the tank. This also holds true near the interface as confirmed by Fig. 11: the fluid goes back from the sides to the centre.

Except at the bottom and near the free-surface, radial fluctuations are more intense than mean value, as Figs. 10 and 12 show. It can also be seen that agreement with experimental values is good, especially for fluctuations. This unsteady activity seems to be mainly due to a helical hydrodynamic instability generated at the tank bottom and convected to the top. These coherent structures can be highlighted using *Q*-criterion on instantaneous fields. *Q*-criterion is defined by

$$Q = \frac{1}{2} (\| \mathbf{\Omega}^2 \| - \| \mathbf{S}^2 \|),$$

where  $\Omega$  is the rotation rate tensor. *Q*-criterion isosurfaces enable to detect the core of vortices (Jeong and Hussain, 1995). An example is shown in Fig. 13, which provides three different snapshots with *Q*-criterion isovalues. It clearly points out the forced vortex on the central axis, a strong hydrodynamic activity near the stirrer and the above-mentioned helical coherent structures. An analysis of the evolution of these structures shows that their lifetime is large compared to the small scales of turbulence:  $\tau_{struct} \simeq H_i/\langle u_z \rangle \simeq \alpha/N$ , with  $\alpha > 1$ . As their influence on macro-mixing or even particle segregation can be strong, they must be taken into account if reactive and multiphase flows are to be solved. Indeed, one can draw a parallel between the role played by those coherent structures on mixing and chemical reactions, and some hydrodynamic instabilities that

N. Lamarque et al. / Chemical Engineering Science 65 (2010) 4307-4322



Fig. 7. Mean tangential velocity for  $z^*=0.11$  (left—cut 1),  $z^*=0.35$  (middle—cut 2) and  $z^*=0.58$  (right—cut 3). Solid line: LES, circles: experiments.



Fig. 8. Fluctuating tangential velocity for z\*=0.11 (left—cut 1), z\*=0.35 (middle—cut 2) and z\*=0.58 (right—cut 3). Solid line: LES, circles: experiments.

develop in classical combustion chambers and their influence on a flame (Poinsot et al., 1987; Angelberger et al., 2000; Selle et al., 2004; Pitsch, 2006; Syred, 2006; Wang et al., 2007). In the same way as in some of the referred turbulent reactive examples, where LES is described as the actual best way to get a right description of complex flow topologies and interactions with chemical reactions, LES seems here to have a clear advantage on steady RANS methods to study mixing, turbulent reaction rates and particle dispersion in a mixing tank reactor. Indeed, the instabilities presented in Fig. 13 cannot be captured by eddy viscosity models that only search for the steady-state flow. On the other hand, unsteady RANS methods seem to be able to predict the larger macro-instabilities (Montante et al., 2006; Torré et al., 2007b).

### 4.4. Axial velocity

Despite the absence of any baffle in the tank, there is an axial motion. A comparison with experiments is presented in Figs. 14–16 and the agreement is quite good, although not as much as for the other components. The reason for this difference is probably caused by a some lack of resolution near the stirrer. The fluid is strongly pushed towards the sides by the magnetic rod. It then slowly rises along the walls. When it reaches the free-surface, it sinks along the forced vortex (see also Fig. 4). Fluctuations are close to the mean values in intensity and quite homogeneous with respect to the radius. Again, those fluctuations point out the unsteady nature of the flow. This is all the truer in the forced vortex, where the mean axial motion is very weak.

### 4.5. Free-surface vortex

The strong rotation generated by the stirrer creates a pressure gradient, which induces the formation of a pronounced free-surface vortex. Figs. 17 and 18 show the evolution of free-surface vortex height during its growth. When the stirrer starts moving, the vortex is not formed at once: liquid agitation must first be transmitted to the free-surface, which roughly takes around 10-15 rod rotations. The vortex growth is then quite fast before slowly stabilizing. It can be seen in Fig. 17 that the maximum water height scarcely changes in comparison with the minimum. The free-surface is indeed rather stable, except for the vortex tip, which is more sensitive to the unsteady liquid motion. Besides, it also has a slight precessing motion due to the forced vortex precession, as it can be seen in Fig. 18 (the velocity norm minimum, near the central axis and representing the forced vortex, is a little curved or wavy). Finally, Fig. 19 provides the profiles obtained in simulations and from Eqs. (3) and (4). As those equations are very sensitive to the choice of  $r_{o}$  results are shown with Nagata's correlation (obtained with a different kind of stirrer, e.g. a Rushton turbine) and the calculated critical radius in the simulation. As it can be seen in Fig. 19, the agreement is very good in the latter case. Vortex maximum depth is obtained with a difference around 5% (around 15% with Nagata's correlation for  $r_c$ ).

# 5. Turbulence analysis

One of the main drawbacks of eddy viscosity models such as  $k-\varepsilon$  is their inability to account for turbulence anisotropy. Several past studies (Derksen et al., 1999; Galetti et al., 2004; Escudié and Liné, 2006; Hartmann et al., 2004a) have highlighted the anisotropic behaviour of the Reynolds stress tensor, especially in the vicinity of the impeller. In particular, Hartmann et al. (2004a) and Escudié and Liné (2006) have used the Lumley triangle to illustrate this point. In the following section, we give a similar study, taking advantage of the numerical simulation, which allows to build the triangle wherever in the tank.

#### 5.1. Anisotropy tensors

Applying the classical Reynolds average to the NS equations leads to the Reynolds stress tensor **R**, which stands for the mean

N. Lamarque et al. / Chemical Engineering Science 65 (2010) 4307-4322



**Fig. 9.** Mean radial velocity for  $z^*=0.11$  (upper left—cut 1),  $z^*=0.35$  (upper right—cut 2),  $z^*=0.58$  (lower left—cut 3) and  $z^*=0.71$  (lower right—cut 4). Solid line: LES, circles: experiments.



Fig. 10. Mean (left—cut 5) and fluctuating (right—cut 5) radial velocity for r\*=0.61. Solid line: LES, circles: experiments.

turbulent stresses on the mean flow. Considering the average defined in Eqs. (10) and (11) can stand for the Reynolds average (with  $N_s$  large enough), one can write

$$\mathbf{R} = \langle (\mathbf{u} - \langle \mathbf{u} \rangle) \otimes (\mathbf{u} - \langle \mathbf{u} \rangle) \rangle. \tag{17}$$

Turbulent stress anisotropy can be analysed using different graphic representations. A complete description can be found in Derksen et al. (1999), Chassaing (2000), Pope (2000), Escudié and Liné (2006), and Simonsen and Krogstad (2005). Here, we make use of the invariants of the anisotropy tensors. Their definition is

the following:

$$\mathbf{A} = \frac{\mathbf{R}}{2k} - \frac{1}{3}\mathbf{I} \quad \text{or} \quad \mathbf{B} = \frac{\mathbf{R}}{k} - \frac{2}{3}\mathbf{I}.$$
 (18)

 $k=1/2 R_{kk}$  is the turbulent kinetic energy. Analysis shows that Reynolds tensor realisability (**R** definite and positive) implies that the second and third invariants<sup>2</sup> of **A**, **II**<sub>A</sub><sup>\*</sup> and **III**<sub>A</sub><sup>\*</sup>, lie within the

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Due to the definition of **A**, its first invariant is zero.



Fig. 11. Mean radial velocity field. The free-surface is represented by the black line.

Lumley (1978) triangle, represented in Fig. 20. Their definition is given by

$$\mathbf{II}_A^* = \frac{A_{ij}A_{ji}}{2} \quad \text{and} \quad \mathbf{III}_A^* = \frac{A_{ij}A_{jk}A_{ki}}{3}.$$

Fig. 20 gives the limits of the Lumley triangle and their meaning. With some algebra, one can show that (Simonsen and Krogstad, 2005):

- Isotropic turbulence lies at the origin.
- Left and right sides indicate an axisymmetric turbulence. It can be seen in turbulent channel when going away from the walls (right side) or in mixing layers (rather left side).
- Top side represents the two-component limit (2C) of turbulence, which is usually found when  $y^+ \rightarrow 0$ .
- Top-right vertex stands for a one-component state (1C).

Moreover, to quantify turbulence anisotropy, we can use dimensionless maximum turbulent shear stress, as defined in (Escudié and Liné, 2006)

$$\frac{\tau_{max}}{\rho k} = s + \frac{t}{2},$$

where *s* and *t* are the anisotropy tensor **B** eigenvalues.<sup>3</sup> This parameter is equal to zero in isotropic turbulence, while it is maximal for one-dimensional turbulent stresses. As underlined by Escudié and Liné (2006), it seems to be a rather good indicator of turbulence anisotropy.

As LES solution yields most of the turbulent fluctuations (those resolved by the grid), it is possible to build a good estimate of Reynolds tensor using Eqs. (10) and (11). Therefore, for each

control volume in the liquid, we have access to good estimates of  $II_A^*$ ,  $III_A^*$ , *s* and *t* that would be provided by experimental measurements or a direct numerical simulation (DNS). Consequently, as Hartmann et al. (2004a) have done, we show the distribution of the invariants calculated from the present LES results. Their locations in the Lumley triangle are provided in Section 5.2.

### 5.2. Results

In this paragraph, the main characteristics of the Reynolds tensor in the liquid are discussed. To simplify the survey, the vessel is decomposed into different zones, as in Escudié and Liné (2006). The first three domains are defined with respect of  $r^*$  (see Fig. 21):

#### • *Zone* 1: $r^* \in [0, 0.26]$

This zone corresponds to the forced vortex, where fluid has a quasi-solid body rotation and mean tangential velocity evolves as  $r^*$  (Fig. 22, left).

• *Zone* 2:  $r^* \in [0.26, 0.75]$ 

In this larger domain, mean tangential velocity decreases as  $(r^*)^{-n}$ . It is the free vortex zone and stops when approaching walls (Fig. 22, middle).

• *Zone* 3:  $r^* \in [0.75, 1]$ 

This last part lies in the outer part of the tank. Mean tangential velocity follows neither of the above-mentioned laws as viscous and wall effects are sensitive (Fig. 22, right).

In the three zones (Fig. 22), Lumley triangles clearly highlight the turbulence anisotropy, as many dots are not situated close to the origin. Globally, it is quite difficult to point out a clear and unique trend for each zone. Indeed, the three zones have a great number of locations where **A** or **B** show no particular behaviour (neither isotropic nor axisymmetric stresses). However, some remarks can be made when comparing the three zones.

First, near the wall (Fig. 22, right), Lumley triangles clearly show that turbulence tends to be two-component, as it is observed in a channel when  $y^+ \rightarrow 0$  (Krogstad and Torbergsen, 2000). This behaviour is due to the wall-normal fluctuation suppression. As expected, this is not observed in the other two zones. At the top of zone 1, liquid converges towards the central axis before sinking. This merging of circulation loop streams behaves like a mixing layer, as described by Galetti et al. (2004). Therefore, it explains why there are many points near the left axisymmetric limit ( $III_A^* < 0$ , disc-like turbulence). On the other hand, it seems there is a trend towards rod-like turbulence  $(III_4^* > 0)$  in the free-vortex zone (Fig. 22, middle), as in pipe flows, far from the walls. It is not seen in either of the other two zones. It is all the truer in zone 3: no dot is situated really close to the rodlike axisymmetric curve (see Fig. 22, right). Finally, it is interesting to see that anisotropy is more marked in the tank outer parts, according to the dimensionless maximum shear number (Fig. 23).

The first decomposition has enabled to compare turbulent stresses in the free and forced vortex zones and close to the walls, regardless of height. A second set of zones, defined with respect of  $z^*$ , is used to give another insight of turbulence structure in the tank and especially to take the jet generated by the rod into account:

• *Zone* A:  $z^* \in [0, 0.16]$ 

This zone is located near the stirrer. The fluid goes from the central axis to the outer parts of the tank. The rod wake and the liquid expulsion jet generated by the impeller motion belong to this region (Fig. 24, left).

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> As **B** is traceless, the third eigenvalue is -(s+t).

N. Lamarque et al. / Chemical Engineering Science 65 (2010) 4307-4322



**Fig. 12.** Fluctuating radial velocity for  $z^*=0.11$  (upper left—cut 1),  $z^*=0.35$  (upper right—cut 2),  $z^*=0.58$  (lower left—cut 3) and  $z^*=0.71$  (lower right—cut 4). Solid line: LES, circles: experiments.



Fig. 13. Snapshots of Q-criterion isosurfaces ( $Q=25 s^{-2}$ ) at non-dimensionalized times  $t^*=\{230.5, 231.5, 232.5\}$ . Black thick line represents the free-surface position.

• *Zone* B:  $z^* \in [0.16, h_{max}^*]$ 

This zone corresponds to the part outside of the liquid jet and the rod wake. It is much larger than the previous one. It is mainly characterized by a very low mean radial velocity (fluctuations are strong, yet). Results are given in Fig. 24 (right).

Figs. 24 and 25 give some additional information, especially concerning the jet turbulence. Using previous observations, it seems like turbulent stresses in the jet are prolate ( $III_A^* > 0$ ) near the impeller and then become oblate ( $III_A^* < 0$ ) closer to the walls. Even though the impeller is different (Rushton turbine), this

4316

### N. Lamarque et al. / Chemical Engineering Science 65 (2010) 4307-4322



**Fig. 14.** Mean axial velocity for  $z^*=0.11$  (upper left—cut 1),  $z^*=0.35$  (upper right—cut 2),  $z^*=0.58$  (lower left—cut 3) and  $z^*=0.71$  (lower right—cut 4). Solid line: LES, circles: experiments.



Fig. 15. Mean (left—cut 5) and fluctuating (right—cut 5) axial velocity for  $r^*=0.61$ . Solid line: LES, circles: experiments.

behaviour is also seen in the results of Galetti et al. (2004) and Escudié and Liné (2006). Owing to its location, zone B presents most of the characteristics of zones 2 and 3, which means a large number of different kind of turbulent stresses. Globally, Fig. 25 shows that turbulence is closer to isotropy in zone A. This implies that anisotropy does not decay when fluid goes up. This is not surprising as shear stresses in the tank and the fluid rotation both reinforce anisotropy (Jacquin et al., 1990; Chassaing, 2000).

N. Lamarque et al. / Chemical Engineering Science 65 (2010) 4307-4322



**Fig. 16.** Fluctuating axial velocity for *z*\*=0.11 (upper left—cut 1), *z*\*=0.35 (upper right—cut 2), *z*\*=0.58 (lower left—cut 3) and *z*\*=0.71 (lower right—cut 4). Solid line: LES, circles: experiments.



Fig. 17. Time evolution of the free-surface position (left) and vortex height (right).

### 5.3. Discussion

The use of Lumley triangles has not only enabled to highlight the turbulent stress anisotropy but it has also pointed out very various behaviours throughout the tank. Thus, a simple eddy viscosity RANS model cannot reproduce all those different turbulent stresses and can lead to unsatisfactory results as shown by Ciofalo et al. (1996). This poor behaviour caused by a high turbulence complexity justifies the Reynolds stress models (Ciofalo et al., 1996) or LES to describe the mean flow characteristics. Moreover, Section 4 has also shown that the flow is also highly unsteady and, in particular, some coherent

#### N. Lamarque et al. / Chemical Engineering Science 65 (2010) 4307-4322



**Fig. 18.** Free-surface vortex evolution with time. Top: Instantaneous velocity norm and Lagrangian mesh tracking the free-surface. Bottom: Free-surface coloured by curvature (black: minimum, white: maximum). Left:  $t^* \simeq 29$ , Middle:  $t^* \simeq 44$ , Right:  $t^* \simeq 58$ .



Fig. 19. Free-surface vortex profiles. Comparison between theory and LES.

structures have been highlighted. This capability to describe unsteady phenomena gives a clear advantage of LES to simulate such complex flows, especially to study mixing and reactive flows.

# 6. Conclusion

The present article has described the first results obtained from the large-eddy simulation of a free-surface flow in an unbaffled tank. This is one of the very first attempts to simulate a two-phase, turbulent and unsteady flow in a stirred tank, while capturing a free-surface vortex, with a LES methodology. **Fig. 20.** Lumley–Newman triangle—(III<sup>\*</sup><sub>A</sub>, II<sup>\*</sup><sub>A</sub>) plane.

Comparisons with experiments show that, despite quite a relatively modest mesh resolution, most of the mean and fluctuating velocities are well described numerically, therefore proving once again the great interest of LES.

The study of the mean and instantaneous flows points out several interesting features. Some of them had already been mentioned and well-described in literature:

- Predominance of the tangential motion, due to the absence of any baffle to break it.
- Two important mixing zones: a forced vortex along the tank central axis and a free vortex for larger radii.

#### N. Lamarque et al. / Chemical Engineering Science 65 (2010) 4307-4322

- A free-surface vortex formation due to rotation and pressure gradient.
- A strong turbulent anisotropy and very different turbulent stress behaviours throughout the tank that makes low-order RANS formulations, as the  $k-\varepsilon$  model, much less reliable than more sophisticated RANS models (turbulent stress transport) and, of course, LES.

On the other hand, other flow characteristics had hardly been described in the past, either because of the originality of the



**Fig. 21.** Decomposition of the tank into six zones. Zones 1, 2 and 3 are defined with respect of  $r^*$ , while zones A and B are defined with respect of  $z^*$ .

configuration (stirrer at the bottom of the tank) or since LES is still a recent tool in chemical engineering:

- Free-surface vortex precession.
- Secondary toroidal recirculation zone at the tank bottom, which could be critical for particle accumulation.
- Big coherent helical structures in the free-vortex zone, which could have a key impact on macro-mixing (reactants and products can be "trapped" within), reactions and particle segregation (depending on Stokes number, thus particle sizes). The capability of LES to highlight such phenomena is a clear advantage in comparison with statistical methods.

While such calculations bring many interesting quantitative and qualitative observations, they also raise new questions that will be answered in next studies:

- Finer simulations, with a refinement especially near the rod, will be performed to enhance quantitative results and comparisons with experiments.
- On the other hand, the helical structures origins remain quite obscure. Whether their presence is desirable or not, for the mixing process, is not yet clear. However, if they are to be avoided, one should understand their generation mechanism.
- One can expect to obtain very different reactant dispersion and characteristic times, depending on the injection location (Bertrand et al., 2008). A large eddy simulation accounting for scalar transport, along with experimental studies (Assirelli et al., 2008), should give a deeper insight on mixing and on the whole chemical process associated with such a configuration (Bertrand-Andrieu et al., 2004).







Fig. 23. Repartition of dimensionless maximum turbulent shear stress in zones 1 (left), 2 (middle) and 3 (right).

4320

N. Lamarque et al. / Chemical Engineering Science 65 (2010) 4307-4322



Fig. 24. Lumley triangles for zones A (left) and B (right).



Fig. 25. Repartition of dimensionless maximum turbulent shear stress in zones A (left) and B (right).

### Notation

А	anisotropy tensor $m^2 s^{-2}$
R	anisotropy tensor, $m^2 s^{-2}$
ע	stirrer diameter m
D D	stirrer diameter, m
D Er	Froude number
ri a	gravitational constant $m^2 c^{-1}$
g C	gravitational constant, in S
6	LES IIITEI KEIIIEI, III fraa suufasa haisht m
	tank height m
п	free surface beight at rest m
Π <sub>i</sub>	inee surface height at fest, in
	second invariant
111	
k 	kinetic energy, m <sup>2</sup> s <sup>-2</sup>
LES	large-eddy simulation
Ν	stirrer speed, s <sup>-1</sup>
p	pressure, Pa
r	radial distance, m
R	Reynolds tensor, $m^2 s^{-2}$
RANS	Reynolds-averaged Navier-Stokes
Re	Reynolds number
S	deformation rate tensor, $s^{-1}$
S	tensor based on the velocity gradient square, $s^{-2}$
s,t	first and second eigenvalues of <b>B</b> , $m^2 s^{-2}$
sgs	sub-grid scale
t	time, s
u	velocity vector, $m s^{-1}$
$V_{ heta}$	reference velocity, m s <sup>-1</sup>

х	position vector, m
Z	axial coordinate, m
Greek lett	ters
4	filter characteristic size m
4	inter characteristic size, in
$\Delta x$	mesh characteristic size, m
$\theta$	azimuthal coordinate, rad
v	viscosity, m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
ho	volumic mass, kg m $^{-3}$
τ	viscous stress tensor, $m^2 s^{-2}$

 $\tau_{max}$  maximum turbulent shear stress, m<sup>2</sup> s<sup>-2</sup>  $\Omega$  rotation rate tensor, s<sup>-1</sup>

# Acknowledgments

The authors would like to thank CCRT (Centre de Calcul Recherche et Technologie) and GENCI (Grand Equipement National pour le Calcul Intensif) for having provided computer resources.

#### References

Alcamo, R., Micale, G., Grisafi, F., Brucato, A., Ciofalo, M., 2005. Large-eddy simulation of turbulent flow in an unbaffled stirred tank driven by a Rushton turbine. Chemical Engineering Science 60, 2303–2316.

#### N. Lamarque et al. / Chemical Engineering Science 65 (2010) 4307-4322

- Angelberger, C., Egolfopoulos, F., Veynante, D., 2000. Large eddy simulations of chemical and acoustic effects on combustion instabilities. Flow, Turbulence and Combustion 65 (2), 205-222.
- Armenante, P., Luo, C., Chou, C., Fort, I., Medek, J., 1997. Velocity profiles in a closed, unbaffled vessel; comparison between experimental LDV data and numerical CFD predictions. Chemical Engineering Science 52, 3483–3492.
- Assirelli, M., Bujalski, W., Eaglesham, A., Nienow, A., 2008. Macro- and micromixing studies in an unbaffled vessel agitated by a Rushton turbine. Chemical Engineering Science 63, 35-46.
- Auchapt, P., Ferlay, A., 1981. Appareil à effet vortex pour la fabrication d'un procédé. Brevet FR 1 556 996.
- Baker, A., Oshinowo, L.M., 2004. Modelling of turbulence in stirred vessels using large eddy simulation. Chemical Engineering Research and Design 82 (9), 1169-1178.
- Benarafa, Y., Cioni, O., Ducros, F., Sagaut, P., 2006. RANS/LES coupling for unsteady turbulent flow simulation at high Reynolds number on coarse meshes. Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering 195, 2939–2960.
- Bertrand, M., Zoppe, B., Plasari, E., Lebaigue, O., Ducros, F., 2008. LES modelling of flow pattern in an unbaffled tank precipitator-application to the study of feeding position influence. In: 17th International Symposium on Industrial Crystallization (ISIC-2008).
- Bertrand-Andrieu, M., Plasari, E., Baron, P., 2004. Determination of nucleation and crystal growth kinetics in hostile environment-application to the tetravalent uranium oxalate U(C2O4)2,6H2O. The Canadian Journal of Chemical Engineering 82, 930-938.
- Brucato, A., Ciofalo, M., Grisafi, F., Micale, G., 1998. Numerical prediction of flow fields in baffed stirred vessels: a comparison of alternative modelling approaches. Chemical Engineering Science 53, 3653-3684.
- Brucato, A., Ciofalo, M., Grisafi, F., Tocco, R., 2000. On the simulation of stirred tank reactors via computational fluid dynamics. Chemical Engineering Science 55, 291-302.
- Calvin, C., Cueto, O., Emonot, P., 2002. An object-oriented approach to the design of fluid mechanics software. ESAIM: Mathematical Modelling and Numerical Analysis 36 (5), 907-921.
- Chassaing, P., 2000. Turbulence en mécanique des fluides analyse du phénomène en vue de sa modélisation à l'usage de l'ingénieur. Cépaduès Editions. Ciofalo, M., Brucato, A., Grisafi, F., Torraca, N., 1996. Turbulent flow in closed and
- free-surface unbaffled tanks stirred by radial impellers. Chemical Engineering Science 51, 3557-3573.
- Delafosse, A., Liné, A., Morchain, J., Guiraud, P., 2008. LES and URANS simulations of hydrodynamics in mixing tank: comparison to PIV experiments. Chemical Engineering Research and Design 86 (12), 1322-1330.
- Derksen, J.J., Van den Akker, H.E.A., 1999. Large eddy simulation on the flow driven by a Rushton turbine. A.I.Ch.E. Journal 45, 209–219.
- Derksen, J.J., Doelman, M.S., Van den Akker, H.E.A., 1999. Three-dimensional LDA measurements in the impeller region of a turbulently stirred tank. Experiments in Fluids 27, 522-532.
- Ducros, F., Bieder, U., Cioni, O., Fortin, T., Fournier, B., Fauchet, G., Quéméré, P., 2010. Verification and validation considerations regarding the qualification of numerical schemes for LES for dilution problems. Nuclear Engineering and Design, article in press.
- Escudié, R., Liné, A., 2003. Experimental analysis of hydrodynamics in a radially agitated tank. A.I.Ch.E. Journal 49 (3), 585-603.
- Escudié, R., Liné, A., 2006. Analysis of turbulence anisotropy in a mixing tank. Chemical Engineering Science 61, 2771–2779. Esseyric-Emile, C., 1994. Modélisation du fonctionnement d'un précipitateur à
- effet vortex. Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine.
- Fadlun, E., Verzicco, R., Orlandi, P., Mohd-Yusof, J., 2000. Combined immersedboundary/finite-difference methods for three-dimensional complex flow
- simulations. Journal of Computational Physics 161. Fan, J., Wang, Y., Fei, W., 2007. Large eddy simulations of flow instabilities in a stirred tank generated by a Rushton turbine. Chinese Journal of Chemical Engineering 15 (2), 200-208.
- Ferziger, J., Perić, M., 1997. Computational Methods for Fluid Dynamics. Springer Verlag, Berlin-Heidelberg.
- Fortin, T., 2006. Une méthode Elements Finis à décomposition  $L^2$  d'ordre élevé motivée par la simulation d'écoulement diphasique bas Mach. Thèse de doctorat de l'Université de Paris VI.
- Galetti, C., Brunazzi, E., Pintus, S., Paglianti, A., Yianneskis, M., 2004. A study of Reynolds stresses, triple products and turbulence states in a radially stirred tank with 3-D laser anemometry. Journal of Computational Physics 82 (9), 1214-1228.
- Germano, M., Piomelli, U., Moin, P., Cabot, W., 1991. A dynamic subgrid-scale eddy viscosity model. Physics of Fluids 3 (7), 1760–1765.
   Haque, J., Mahmud, T., Roberts, K., 2006. Modeling turbulent flows with free-
- surface in unbaffled agitated vessels. Industrial and Engineering Chemistry Research 45, 2881-2891.
- Harlow, F., Welch, J., 1965. Numerical calculation of time-dependent viscous incompressible flow of fluid with free surface. Physics of Fluids 8 (12), 2182-2189.
- Hartmann, H., Derksen, J.J., Montavo, C., Pearson, J., Hamill, I.S., Van den Akker, H.E.A., 2004a. Assessment of large eddy and RANS stirred tank simulations by means of LDA. Chemical Engineering Science 59, 2419-2432.
- Hartmann, H., Derksen, J.J., Van den Akker, H.E.A., 2004b. Macro-instabilities uncovered in a Rushton turbine stirred tank by means of LES. A.I.Ch.E. Journal 50. 2383-2393.

- Hughes, T., 2000. The Finite Element Method: Linear Static and Dynamic Finite Element Analysis. Dover Publications, New York.
- Jacquin, L., Leuchter, O., Cambon, C., Mathieu, J., 1990. Homogeneous turbulence in the presence of rotation. Journal of Fluid Mechanics 220, 1-52 Jeong, J., Hussain, F., 1995. On the identification of a vortex. Journal of Fluid
- Mechanics 285, 69–94. Kim, J., Moin, P., 1985. Application of a fractional-step method to incompressible
- Navier-Stokes equations. Journal of Computational Physics 59 (2), 308-323.
- Krogstad, P.-A., Torbergsen, L.E., 2000. Invariant analysis of turbulent pipe flow. Flow, Turbulence and Combustion 64, 161–181.
- Kuzmin, D., Turek, S., 2002. Flux correction tools for finite elements. Journal of Computational Physics 175, 525-558.
- Labourasse, E., Lacanette, D., Toutant, A., Lubin, P., Vincent, S., Lebaigue, O., Caltagirone, J.-P., Sagaut, P., 2007. Towards large eddy simulation of isothermal two-phase flows: governing equations and a priori tests. International Journal of Multiphase Flows 33, 1-33.
- Le Lan, A., Angelino, H., 1972. Etude du vortex dans les cuves agitées. Chemical Engineering Science 27 (11), 1969-1978.
- Lumley, J., 1978. Computational modeling of turbulent flows. Advances in Applied Mechanics 18, 123-176.
- Mahmud, T., Haque, J., Roberts, K., Rhodes, D., Wilkinson, D., 2009. Measurements and modelling of free-surface turbulent flows induced by a magnetic stirrer in an unbaffled stirred tank reactor. Chemical Engineering Science 64, 4197-4209.
- Mathieu, B., 2003. Etudes physique, expérimentale et numérique des mécanismes de base intervenant dans les écoulements diphasiques en micro-fluidique. Thèse de doctorat de l'Université Paris VI.
- Mathieu, B., Lebaigue, O., Tadrist, L., 2003. Dynamic contact line model applied to single bubble growth. In: 41st European Two-Phase Flow Group Meeting, Trondheim, Norway.
- Montante, G., Bakker, A., Paglianti, A., Magelli, F., 2006. Effect of the shaft eccentricity on the hydrodynamics of unbaffled stirred tanks. Chemical Engineering Science 61, 2807-2814.
- Murthy, B.N., Joshi, J.B., 2008. Assessment of standard  $k-\varepsilon$ , RSM and LES turbulence models in a baffled stirred vessels agitated by various impeller designs. Chemical Engineering Science 63, 5468–5495.
- Nagata, S., 1975. Mixing: Principle and Applications. Wiley, New York.
- Nicoud, F., Ducros, F., 1999. Subgrid-scale stress modelling based on the square of the velocity gradient. Flow, Turbulence and Combustion 62 (3), 183 - 200
- Perry, R., Chilton, C., 1973, Chemical Engineers' Handbook, fifth ed, McGraw-Hill, New York.
- Pitsch, H., 2006. Large eddy simulation of turbulent combustion. Annual Review of Fluid Mechanics 38, 453-482.
- Poinsot, T., Trouvé, A., Veynante, D., Candel, S., Esposito, E., 1987. Vortex driven acoustically coupled combustion instabilities. Journal of Fluid Mechanics 177, 265 - 292.
- Pope, S.B., 2000. Turbulent Flows. Cambridge University Press, Cambridge.
- Revstedt, J., Fuchs, L., Kovac, T., Tragardh, C., 2000. Influence of impeller type on the flow structure in a stirred reactor. A.I.Ch.E. Journal 46, 2373-2382.
- Revstedt, J., Fuchs, L., Tragardh, C., 1998. Large eddy simulation of the turbulent flow in a stirred reactor. Chemical Engineering Science 53, 4041-4053.
- Sagaut, P., 2001. Large Eddy Simulation for Incompressible Flows: An Introduction. In: Scientific Computation Series. Springer-Verlag, Berlin. Selle, L., Lartigue, G., Poinsot, T., Koch, R., Schildmacher, K.-U., Krebs, W., Prade, B.,
- Kaufmann, P., Veynante, D., 2004. Compressible large-eddy simulation of turbulent combustion in complex geometry on unstructured meshes. Combustion and Flame 137 (4), 489-505.
- Simonsen, A.J., Krogstad, P.-A., 2005. Turbulent stress invariant analysis: clarification of existing terminology. Physics of Fluids 17 (8), 0880103.
- Smagorinsky, J., 1963. General circulation experiments with the primitive equations: 1. The basic experiment. Monthly Weather Review 91, 99–164.
- Smit, L., Düring, J., 1991. Vortex geometry in stirred vessels. In: Proceedings of the 7th European Congress of Mixing, Bruges, Belgium, pp. 633-639.
- Syred, N., 2006. A review of oscillation mechanisms and the role of the precessing vortex core (PVC) in swirl combustion systems. Progress in Energy and Combustion Science 32, 93–161.
- Torré, J.-P., Fletcher, D., Lasuye, T., Xuereb, C., 2007a. An experimental and computational study of the vortex shape in a partially baffled agitated vessel. Chemical Engineering Science 62, 1915-1926
- Torré, J.-P., Fletcher, D., Lasuye, T., Xuereb, C., 2007b. Single and multiphase CFD approaches for modelling partially-baffled stirred vessels: comparison of experimental data and numerical predictions. Chemical Engineering Science 62, 6246-6262.
- Tryggvason, G., Bunner, B., Esmaeeli, A., Juric, D., Al-Rawahi, N., Tauber, W., Han, J., Nas, S., Jan, Y.-J., 2001. A front-tracking method for the computations of multiphase flow. Journal of Computational Physics 169, 708-759.
- Wang, S., Yang, V., Hsiao, G., Hsieh, S.-Y., Mongia, H., 2007. Large-eddy simulations of gas-turbine swirl injector flow dynamics. Journal of Fluid Mechanics 583, 99-122.
- Xuereb, C., Poux, M., Bertrand, J., 2006. Agitation et mélange. Dunod, L'Usine Nouvelle.
- Zhang, Y., Yang, C., Mao, Z., 2006. Large eddy simulation of liquid flow in a stirred tank with improved inner-outer iterative algorithm. Chinese Journal of Chemical Engineering 14 (3), 321-329.

# **CHAPITRE V**

# Couplage turbulence et bilan de précipitation

Une fois les études thermodynamiques, cinétiques et hydrodynamiques réalisées, se pose la question délicate de leur couplage afin d'aboutir à une modélisation globale du procédé de précipitation. Dans la littérature, des auteurs se sont penchés sur ce point clef de la combinaison du bilan de population aux équations de Naviers Stokes depuis la fin des années 90. Différentes approches ont ainsi été proposées allant des méthodes dites hybrides qui combinent plusieurs niveaux d'échelle du réacteur, jusqu'au couplage complet. Dans ce dernier cas, les équations du bilan de population sont directement intégrées au code de CFD et résolues au sein de chaque cellule du maillage. Bezzo et *al.[2004]* ont été les premiers à décrire une méthodologie pour l'élaboration de modèles hybrides basés sur un couplage bidirectionnel entre le bilan de population et le modèle CFD. Dans cette méthodologie, un modèle multizone, comprenant plusieurs compartiments parfaitement mélangés, est entièrement identifié et paramétré à partir des résultats d'un calcul CFD. Les méthodes hybrides offrent un compromis intéressant entre des modèles simplifiés de génie chimique qui reposent sur une description idéale du mélange (RPA et piston) et un calcul complet qui implique des temps de calcul généralement prohibitifs.

D'autre part, les méthodes mathématiques de résolution du bilan de population, en présence des mécanismes de nucléation, croissance et agglomération, ne sont pas toutes compatibles avec un couplage à un code de CFD.

Nous nous intéressons dans ce chapitre à ces deux aspects, couplage et résolution du bilan de population, avec une première partie qui décrit la modélisation hybride que nous avons mise en place. Elle a été, en particulier, appliquée à la précipitation oxalique de l'uranium IV et repose sur les données thermodynamiques et cinétiques présentées aux chapitres II et III ainsi que sur la modélisation LES décrite au chapitre IV. De même que dans le cas de la modélisation LES du réacteur à effet vortex, il s'agit, à notre connaissance, de la première tentative de modélisation hybride d'une réaction de précipitation par LES [8. M. Bertrand *et al.* Chem. Eng. Sci. 2012 - 27. M. Bertrand *et al.* Uranium 2010 – 28. M. Bertrand *et al.* Global 2011 – 41. M. Bertrand *et al.* 3CG 2012].

La deuxième partie aborde la résolution du bilan de population dans la perspective d'un couplage avec un code de CFD. Nous proposons des méthodes mathématiques originales basées sur la reconstruction de la distribution de tailles par les polynômes de Laguerre ou la quadrature de Chebychev [11. Gaillard *et al.* Procedia Chem. 2012 – 39. Gaillard et al. Atalante 2012 - 44. Gaillard et al. ICHEAP 2013].

# I Modélisation hybride de la précipitation oxalique de l'uranium IV

Nous avons développé un modèle hybride dans lequel les informations hydrodynamiques du modèle multizone proviennent entièrement d'une modélisation CFD.

Dans le cas des réactions de précipitation, le couplage turbulence – bilan de population conduit à un système d'équations non fermé en raison du terme source lié à la réaction chimique. En effet, comme discuté au chapitre IV, lorsque l'échelle des temps caractéristiques de la chimie recouvre celle de la turbulence, les fluctuations ne peuvent plus être négligées de sorte que des modèles de fermeture sont nécessaires. Nous avons alors appliqué les modèles de micromélange décrit au chapitre IV.

Le modèle repose sur un couplage monodirectionnel étant donné que le nombre de Stokes des particules est de l'ordre de 10<sup>-3</sup>, ce qui signifie que les propriétés du fluide ne sont pas affectées par la présence d'une phase solide.

# I.1 Maillages hydrodynamique et chimique

Dans l'approche hybride, deux niveaux de discrétisation du précipitateur sont considérés : un premier niveau pour la résolution de l'hydrodynamique exigeant un maillage fin (environ 800 000 mailles) et un second niveau pour la résolution du bilan de population qui se suffit d'un maillage beaucoup plus grossier (moins de 100 mailles). La Figure V.I représente ces deux types de maillage.



Figure V.1 : Création de deux types de maillage, l'un pour la résolution de l'hydrodynamique (à gauche), l'autre pour la résolution de la chimie (à droite)

Les phénomènes hydrodynamiques et chimiques présentant des échelles de temps et d'espace fortement éloignées, l'avantage de cette démarche est de rendre les deux codes indépendants et de permettre d'étudier des phénomènes depuis l'élément de volume sur des temps très courts (de l'ordre de la seconde) jusqu'au réacteur complet fonctionnant sur plusieurs jours. L'approche CFD par LES, nous permet, par exemple, d'observer les phénomènes instationnaires de micromélange à l'échelle moléculaire. Quant au code de chimie, il nous
permet de quantifier l'influence de paramètres chimiques sur l'ensemble du procédé. Cette approche est justifiée dans la mesure où les particules n'exercent pas d'effet rétroactif sur les écoulements.

Un post-traitement spécifique a été développé dans le code de CFD Trio\_U par les équipes du CEA Grenoble pour élaborer un second maillage adapté à la description des phénomènes de mélange des réactifs au sein du réacteur et donc suffisant du point de vue de la réaction chimique. L'objectif est de récupérer des données macroscopiques, moyennées en espace et en temps, afin qu'elles soient utilisées dans la résolution du bilan de population. Ce post-traitement permet d'identifier les cellules du modèle multizone et de déterminer les volumes et concentrations de chacune de ces mailles, les flux de masse et de concentration échangés ainsi que les taux de cisaillement moyens. Les grandeurs macroscopiques sont obtenues par intégration de la grandeur microscopique correspondante sur la phase liquide contenue dans les zones sélectionnées.

Il est possible de réaliser la construction de ce second maillage sur la base sur de différents critères, tels que des critères géométriques ou des isosurfaces de concentration.

La Figure V.2 montre un exemple de découpage du réacteur selon un seuil de concentration et la Figure V.3 selon un critère géométrique.





Figure V.2 : Exemple de découpage du réacteur vortex selon un seuil de concentration [T. Fortin CEA Grenoble]



Figure V.3 : Exemple de découpage du réacteur vortex selon un critère géométrique [T. Fortin CEA Grenoble]

Dans le cas de la simulation d'une réaction de précipitation, les critères reposent :

- sur la simulation d'une réaction acide-base instantanée en considérant les phénomènes de micromélange au travers du modèle de micromélange sous-maille présenté au chapitre IV,
- sur les taux de cisaillement, qui interviennent dans la loi cinétique d'agglomération.

Le bilan de population peut alors être résolu dans les mailles du modèle multizone, supposée parfaitement homogènes.

La Figure V.4 résume le principe de la modélisation hybride ainsi mise en place.



Figure V.4 : Chainage des modélisations hydrodynamique et chimique [Séminaire DEN M. Bertrand et O. Lebaigue]

## I.2 Exemple d'application à l'étude de l'influence du macromélange

Cette modélisation hybride LES-multizone a été mise à profit pour observer directement l'impact de la position des points d'alimentation sur les propriétés des cristaux d'oxalate d'uranium IV formés en réacteur à effet vortex. Nous avons vu en effet au chapitre IV (§ 1.5.5) que le réacteur à effet vortex, du fait de l'absence de chicanes, est caractérisé par des écoulements spécifiques comprenant une zone de vortex forcé et une zone de vortex libre.

L'oxalate d'uranium IV est précipité en continu par mélange d'une solution acide de nitrate d'uranium et une solution d'acide oxalique selon la réaction suivante :

$$U(NO_3)_4 + 2 H_2C_2O_4 \rightarrow U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O + 4 HNO_3$$
(V.1)

Deux points d'alimentation des réactifs ont été considérés : l'un dans le vortex forcé et l'autre dans le vortex libre, comme décrit sur la Figure V.5.



Figure V.5 : Position des alimentations dans le réacteur à effet vortex [8. M. Bertrand *et al.* Chem. Eng. Sci. 2012]

La simulation préalable d'une réaction de neutralisation acide-base (cf. chapitre IV § II.2) permet le découpage du réacteur selon un critère de concentration. La figure V.6 montre la zone réactionnelle calculée par LES lorsque les deux réactifs sont injectés dans le vortex forcé.





Dans cette première approche de modélisation hybride, nous avons considéré un maillage grossier constitué de cinq compartiments : un dans le vortex libre et quatre dans le vortex forcé répartis de façon homogène sur toute la hauteur du vortex. Le volume associé à la zone du vortex libre est nettement supérieur (96 %) à celui associé aux quatre zones du vortex forcé (4%).

Toujours dans une première approche, le bilan de population est résolu dans chacune des mailles sans considérer les phénomènes d'agglomération. Considérons une maille i de volume  $V_i$  caractérisée par des débits entrant et sortant comme représenté sur la Figure V.7.



Figure V.7 : Bilan des flux sur une cellule i du maillage chimique [8. M. Bertrand *et al.* Chem. Eng. Sci. 2012]

 $Q_{inlet i}$  correspond au flux d'alimentation du réacteur en réactifs,  $Q_{outlet i}$  au debit de sortie du réacteur et  $Q_{p-i}$  aux flux de transport de la cellule p vers la cellule i.

Le bilan de population à l'état stationnaire dans cette maille i de volume  $V_i$  s'écrit selon la méthode des moments :

$$\frac{\left(Q_{\text{outlet }i} + \sum_{j} Q_{i-j}\right)m_{ki} - \sum_{p} Q_{p-i} m_{kp}}{V_{i}} = r_{Ni} \delta(L, L^{*})^{k} + k G_{i} m_{k-1i}$$
(V.2)

avec  $m_k$  le moment d'ordre k de la densité de population (le bilan de population sera explicitée au paragraphe II).

La concentration de la phase solide dans la suspension est reliée à la distribution de taille par :

$$C_{si} = \frac{\phi_v \rho_c}{M_c} \int_0^\infty L^3 \varphi_i(L) dL = \frac{\phi_v \rho_c}{M_c} m_{3i} = \kappa m_{3i}$$
(V.3)

avec  $\phi_v$  le facteur de forme,  $\rho_c$  and  $M_c$  la masse volumique et la masse molaire des cristaux. En incluant également les bilans massiques sur les ions uraneux et oxalate, le système peut être résolu par une substitution Gaussienne.

La taille moyenne des cristaux d'oxalate et la sursaturation maximale, calculées en fonction du point d'alimentation des réactifs, sont indiquées dans le Tableau V.1. Les résultats indiquent une forte influence du macromélange sur les propriétés des cristaux obtenus en sortie du réacteur puisque les diamètres des particules varient d'un facteur 8.

L'alimentation des réactifs au niveau du vortex forcé tend à favoriser les phénomènes de nucléation, tandis que le vortex libre favorise la croissance cristalline du fait de sursaturations plus faibles.

	Ľ		
Uranium	Acide oxalique	$L_{43}\mu m$ calculé	S maximale
vortex libre	vortex libre	8	5
vortex forcé	vortex forcé	1	40

 Tableau V.1 : Taille cristalline moyenne et sursaturation maximale en fonction de la position des alimentations [8. M. Bertrand *et al.* Chem. Eng. Sci. 2012]

Cette modélisation simplifiée, tant du point de vue hydrodynamique (seulement 5 zones considérées) que chimique (phénomènes d'agglomération négligés) ne constitue qu'une première approche, qui a le mérite cependant de démontrer les capacités d'un modèle hybride à décrire les réactions de précipitation, et notamment celles intervenant dans l'industrie nucléaire. L'avantage d'une telle approche est qu'une fois le calcul LES effectué (type de précipitateur, vitesse d'agitation, position des alimentations...), il est possible de d'étudier rapidement et simplement l'influence des paramètres chimiques tels que l'acidité, la température, les concentrations ... tant que les propriétés hydrodynamiques peuvent être considérées comme constantes. Cette approche hybride offre les avantages de fournir, d'une part, une description précise des écoulements et des données hydrodynamiques pertinentes pour la résolution du bilan de population grâce à la modélisation LES et de disposer, d'autre part, d'un modèle flexible et efficace pour la modélisation du procédé grâce au modèle multizone.

Cette première approche doit être poursuivie en améliorant à la fois l'hydrodynamique et la chimie. Dans le premier cas, il s'agit d'optimiser la discrétisation du réacteur, notamment en ajoutant au seuil de concentration un seuil lié au taux de cisaillement. Dans le second cas, il s'agit de prendre en compte les phénomènes d'agglomération.

## II Bilan de population et couplage à un code de CFD

## II.1 Résolution du bilan de population

La représentation des mécanismes de précipitation se fait au travers de la notion de bilan de population qui permet d'exprimer la variation, dans un élément de volume, du nombre de cristaux d'une classe de taille donnée. Il traduit mathématiquement l'impact des différents mécanismes (nucléation, croissance, agglomération, brisure ...) sur l'évolution des tailles cristallines et rend compte de la différenciation des particules en fonction de leur dimension caractéristique.

Du point de vue mathématique, en régime instationnaire, le bilan de population correspond à un système d'équations integro-différentielles complexes non linéaires.

Pour un élément de volume V parfaitement agité, l'expression est la suivante :

$$\underbrace{\frac{1}{V} \frac{\partial V \varphi(L,t)}{\partial t}}_{\text{Terme}} + \underbrace{\frac{\partial G \varphi(L,t)}{\partial L}}_{\text{Croissance}} + \underbrace{\frac{Q_S \varphi_S(L,t) - Q_E \varphi_E(L,t)}{V}}_{\text{Entrée / sorties}} = R_N(t) \delta(L - L^*) + R_{agglo} \quad (V.4)$$
Naissance des cristaux

avec :

 $R_{agglo}(L,t)$  : cinétique d'agglomération (m<sup>-4</sup>.s<sup>-1</sup>) définie par :

$$R_{agglo}(L,t) = \int_{0}^{L} \frac{1}{2} \varphi(\lambda,t) \varphi(L-\lambda,t) \beta(\lambda,L-\lambda) d\lambda - \varphi(L,t) \int_{0}^{L_{max}} \varphi(\lambda,t) \beta(\lambda,L) d\lambda \qquad (V.5)$$

L,  $\lambda$  : tailles cristallines (m),

$$\begin{split} \beta(L,\lambda) &: noyau d'agglomération (m^3/s) \\ \phi(L,t) &: distribution de taille en nombre (m^{-4}), \\ Q_S &: débit volumique sortant (m^3/s), \\ Q_E &: débit volumique entrant (m^3/s), \\ R_N(t) &: cinétique de nucléation (m^{-3}.s^{-1}), \\ G(L,t) &: taux de croissance cristalline (m/s), \\ L^* &: taille critique des nucléi (m), \end{split}$$

 $\delta(L,L^*)$  : symbole de Kronecker (=1 pour L=L\* et =0 pour L  $\neq$  L\*).

En présence d'agglomération, et éventuellement de brisure, le bilan de population n'admet pas de solution analytique. D'où la nécessité de passer par des méthodes numériques. Les techniques classiques sont rendues trop complexes par la présence des doubles intégrales et les approches les plus utilisées actuellement sont basées soit sur la méthode des classes, soit sur la méthode des moments.

La méthode des classes repose sur la discrétisation du domaine de taille des particules en un nombre fini de classes. L'intérêt de cette méthode est de transformer une équation intégrodifférentielle complexe en un système d'équations différentielles ordinaires (EDO) du premier ordre. Toute la difficulté consiste à trouver un maillage adapté à la résolution du système, i.e. vis-à-vis de la distribution de taille et vis-à-vis des temps de calcul (surtout pour un couplage avec un code de CFD). La distribution est généralement considérée comme discrète, la répartition de chaque intervalle [n<sub>i</sub>, n<sub>i+1</sub>] étant attribuée à un pivot x<sub>i</sub> de l'intervalle. Le maillage linéaire  $x_i = i x_0$  impose un nombre d'intervalles beaucoup trop élevés et conduit à des temps de calculs irréalistes. Ce maillage n'est pas adapté à un couplage avec la CFD et n'est quasiment plus utilisé dans la littérature

Le maillage géométrique  $x_i = x_0^i$  offre l'avantage de couvrir un large domaine de tailles avec un nombre d'intervalles raisonnable. Il correspond généralement à la distribution fournie par les granulomètres. L'inconvénient majeur consiste à répartir les nouveaux agglomérats créés dans les intervalles. En effet, en présence d'agglomération et/ou de brisure, les distributions de taille évoluent fortement, ce qui nécessite un maillage très fin.

Actuellement, la méthode des classes permet de prédire correctement la granulométrie pour les petites tailles, mais peut conduire à surestimer fortement le pourcentage des tailles élevées. A titre illustratif, Kumar et Ramkrishna *[1996]* ont obtenu des écarts de l'ordre de 1800 % entre les distributions calculée et mesurée aux grandes tailles. Cette déviation provient de l'approximation par une distribution uniforme d'une densité variant fortement sur un intervalle donné. De plus, cette méthode ne permet de conserver que deux propriétés de la distribution, généralement le nombre et le volume, car il est trop lourd d'imposer aux frontières la conservation de plus de deux propriétés.

Dans le cas d'un couplage avec un code de CFD, de même qu'il est nécessaire de vérifier l'indépendance de la solution vis-à-vis du maillage spatial du réacteur, il est important de vérifier l'indépendance du résultat de la simulation vis-à-vis de la discrétisation de la distribution.

La méthode standard des moments, basée sur l'équation (V.5), permet d'accéder à des grandeurs statistiques telles que nombre total de particules, le diamètre et le volume moyen, à l'aide des moments de la densité de population (V.6).

$$\frac{dm_{k}(t)}{dt} + \frac{Q_{s} m_{k}(t) - Q_{e} m_{ke}(t)}{V} = R_{N}(t) L^{*k} + k G(t) m_{k-1}(t) + \int_{0}^{\infty} \int_{0}^{\infty} \left[ \frac{1}{2} \left( L^{3} + \lambda^{3} \right)^{\frac{k}{3}} - L^{k} \right] \beta(L,\lambda) \varphi(L,t) \varphi(\lambda,t) dL d\lambda$$
(V.6)

avec  $m_k(t)$  : moment d'ordre k de la distribution (unité : en  $m^{k-3}$ ) :

$$m_k(t) = \int_0^\infty L^k \varphi(L,t) \, dL \tag{V.7}$$

Le système à résoudre n'est pas fermé en présence des phénomènes d'agglomération. Dans la littérature, les auteurs proposent d'approcher numériquement les intégrales par une formule de quadrature :

$$m_k(t) = \int_0^\infty L^k \varphi(L, t) dL \approx \sum_{1}^n \sigma_i L_i^k(t)$$
(V.8)

n étant le nombre de points subdivisant l'intervalle,  $L_i$  et  $\sigma_i$  respectivement les nœuds et leur poids.

En considérant  $\sigma_i$  et  $L_i$  inconnues, le bilan de population peut être résolu, l'une des premières méthodes appliquées a été celle proposée par Gordon qui subdivise les intervalles en trois points. Cette technique de fermeture du système, dite QMOM (Quadrature Method Of Moments) présente l'inconvénient de ne pas permettre l'accès à l'ensemble du spectre granulométrique. D'autres méthodes sont décrites dans la littérature.

La méthode des moments apparait plus adaptée à un couplage avec un code de CFD. Encore faut-il pouvoir reconstruire la distribution de tailles cristallines la plus probable à partir des moments calculés. Pour cela, nous avons testé de nouvelles approches de reconstruction de la distribution, telles que les polynômes de Laguerre ou l'approximation par splines. Ces méthodes sont décrites ci-après.

## II.2 Méthode de Gauss - Laguerre

En adimensionnalisant le système, il est possible de faire appel aux polynômes de Laguerre :

en posant : 
$$u = \frac{L}{L_{10}}$$
 (V.9)

$$f(u,t) = \frac{L_{10}(t)}{m_0(t)}\varphi(L,t)$$
 (V.10)

$$\overline{m_k(t)} = \frac{m_k(t)}{L_{10}^k(t)m_0(t)}$$
(V.11)

il vient : 
$$\overline{m_k(t)} = \int_0^\infty e^{-u} u^k e^u f(u,t) du \approx \sum_{i=1}^n w_i u_i^k e^{u_i} f(u_i,t) = \sum_{i=1}^n \alpha_i(t) u_i^k$$
 (V.12)

 $m_0$ , le moment d'ordre zéro de la distribution, correspond au nombre total de particules et  $L_{10}$  à la taille moyenne en nombre :

$$L_{10} = \frac{m_1}{m_0}$$
(V.13)

Ainsi, dans le système adimensionnel,  $u_i$  et  $\alpha_i$  deviennent respectivement les nœuds et les poids de la nouvelle quadrature. Les n nœuds correspondent aux n racines du nième polynômes de Laguerre ; seule la fonction de distribution en nombre  $\varphi(L,t)$  est inconnue. Le nombre d'équations à résoudre pour un volume V correspond directement au nombre de points subdivisant l'intervalle. Il est ainsi possible de calculer rigoureusement tous les moments de la distribution ainsi que les n valeurs de la densité de population associées aux n points de discrétisation et d'en déduire la distribution granulométrique la plus probable.

Cette méthode des polynômes de Laguerre conduit à des résultats très satisfaisants pour des systèmes caractérisés par un indice d'agglomération allant jusqu'à 95% *[Hounslow 1992]*. La Figure V.8 compare, pour un réacteur parfaitement agité en régime stationnaire, la méthode de Laguerre d'une part à la solution analytique en l'absence d'agglomération (indice d'agglomération = 0) et d'autre part à la méthode des classes pour un indice d'agglomération égal à 0,7. Au-delà de 95%, les abscisses des polynômes de Laguerre ne permettent plus de représenter correctement la distribution réelle. Une solution serait de réaliser un changement de référentiel.



Figure V.8 : Application de la méthode de Laguerre (points) et comparaison à la solution analytique (courbe bleue) et à la méthode des classes (courbe rouge) – Iagg : indice d'agglomération [CEA Marcoule LMPR JP. Gaillard]

# **II.3** L'approximation par splines appliquée à la modélisation de la précipitation de l'oxalate de Nd en RPA

L'approximation de la distribution par la méthode des splines a été appliquée à la modélisation de la précipitation de l'oxalate de néodyme en système homogène, i.e. dans un précipitateur parfaitement mélangé donc sans couplage à une modélisation hydrodynamique [**11.** Gaillard *et al.* Procedia Chem. 2012 – **39.** Gaillard *et al.* Atalante 2012 – **44.** Gaillard *et al.* ICHEAP 2013].

## II.3.1 Etude expérimentale

L'oxalate de néodyme est précipité par mélange d'une solution de nitrate de néodyme III avec une solution d'acide oxalique selon la réaction suivante :

$$2 Nd(NO_3)_3 + 3 H_2C_2O_4 \xrightarrow{H_2O} Nd_2(C_2O_4)_3, 10H_2O + 6 HNO_3$$
(V.14)

La précipitation est menée en continu dans un réacteur en verre agité par une turbine 4 pales inclinées à 45°C en inox et équipé de 4 chicanes. Les dimensions du réacteur vérifient les dimensions standard d'un RPA avec un volume total de 200 mL :

H = T, D = T/3, h = T/3, b = T/10

avec H la hauteur du réacteur, T le diamètre du réacteur, D le diamètre de l'agitateur, h : la hauteur de l'agitateur par rapport au fond du réacteur et b la largeur des contre-pales.

Les réactifs sont alimentés dans des conditions steochiométriques avec un temps de séjour de 10 minutes. Le réacteur est thermostaté à 25°C par circulation d'eau dans une double enveloppe. La Figure V.9 présente une photo du montage expérimental.



Figure V.9 : Etude de la précipitation oxalique du néodyme III [41. Bertrand et al. 3CG 2012]

Les distributions de taille sont analysées par un granulomètre laser (Malvern Mastersizer).

## II.3.2 Modélisation

Le bilan de population comprend les phénomènes de nucléation, croissance cristalline et agglomération ; la croissance est supposée indépendante de la taille (hypothèse de McCabe vérifiée au chapitre III). Les photos MEB mettent en avant la formation d'agglomérats ouverts (cf. Figure V.10). La résolution du bilan de population est donc basée sur la méthode décrite au chapitre III qui distingue le comportement des monocristaux de celui des agglomérats :

• Les moments de la distribution des monocristaux sont donnés par la relation suivante :

$$\frac{m'_k}{\tau} = k! R_n (G\tau)^k \tag{V.15}$$

• Les moments des agglomérats sont calculés à partir de l'équation suivante :

$$\frac{dm_k}{dt} - \frac{m'_k}{\tau} = \frac{1}{2} \int_{0}^{+\infty+\infty} \int_{0}^{+\infty+\infty} \left[ \left( L^3 + \lambda^3 \right)^{k/3} - L^k \right] \beta(L,\lambda) n(L) n(\lambda) dL d\lambda$$
(V.16)

La distribution des agglomérats est obtenue à l'aide d'une reconstruction par splines à partir des 6 premiers moments [11. Gaillard *et al.* Procedia Chem. 2012] :

$$s_{n,m}(L) = \sum_{i=1}^{n} p_i (L_i - L)_+^m \qquad u_+ = u H(u)$$
(V.17)

$$\int_0^\infty s_{n,m}(L)L^k dL = m_k \tag{V.18}$$

avec p<sub>i</sub> et L<sub>i</sub> les poids et les nœuds et H la fonction de Heaviside.

La détermination des poids et des abscisses se fait par l'algorithme de Chebyshev [W. Gautschi 2004] de façon à ce que l'approximation par splines conserve les moments.

Les coefficients d'activités sont pris en compte dans la modélisation et calculés par la méthode de Bromley décrite au chapitre II.





## II.3.3 Comparaison simulation/expérience

La Figure V.11 compare la distribution de taille volumique expérimentale des agglomérats d'oxalate de néodyme III à celle reconstruite à partir des six premiers moments calculés par modélisation. Nous pouvons constater un bon accord entre les deux granulométries (sauf pour les très petites particules pour lesquelles le granulomètre indique la présence d'une faible population). La sursaturation dans le précipitateur est de l'ordre de 60.

Ces résultats permettent de valider les données thermodynamiques et cinétiques de nucléation, croissance cristalline et agglomération ainsi que la reconstruction par splines de la distribution.



Figure V.11 : Comparaison des distributions de taille volumique expérimentale et calculée des cristaux d'oxalate de néodyme III [41. Bertrand et *al.* 3CG 2012]

D'autres conditions expérimentales ont également été simulées conduisant à des résultats satisfaisants. La Figure V.12 compare les distributions obtenues à deux vitesses d'agitation différentes, donc à deux noyaux d'agglomération distincts. La modélisation permet de reproduire la tendance, à savoir une augmentation de la taille moyenne en volume lorsque le taux de cisaillement diminue.



Figure V.12 : Comparaison des distributions de tailles volumiques expérimentales et numériques – Cas de la précipitation de l'oxalate de néodyme en RPA à deux vitesses d'agitation : 1000 rpm (à gauche) et 2000 rpm (à droite) [11. Gaillard *et al.* Procedia Chem. 2012]

## **III** Conclusions - Perspectives

A partir des acquisitions thermodynamiques et cinétiques et des études hydrodynamiques, nous avons développé des modélisations des procédés de précipitation des actinides et des lanthanides. Parmi les différentes applications possibles, nous avons présenté ici une démarche de modélisation hybride dans laquelle les informations du modèle multizone proviennent d'une modélisation LES. L'avantage de cette approche est qu'une fois le calcul CFD établi, des simulations sur le modèle multizone peuvent être réalisées avec des temps de calcul très courts. Cela offre ainsi la possibilité de tester différentes configurations chimiques tant que les écoulements ne sont pas modifiés.

Dans le cadre de notre collaboration avec les équipes de Grenoble, il est également envisagé de tester un modèle complet dans lequel les équations du bilan de population seront directement intégrées au code Trio\_U. Ce couplage fort entre les deux codes hydrodynamique et chimique permettra d'aboutir à une représentation plus fine et plus précise des mécanismes mis en jeu. Il faut alors réfléchir à la façon d'intégrer les équations du bilan de population afin d'aboutir à des temps de calcul raisonnables. Le bilan de population pourrait par exemple être résolu non pas à chaque pas de temps, mais à une fréquence régulière associée à un nombre de rotations du mobile.

En parallèle, nous poursuivons le développement de méthodes de résolution du bilan de population impliquant l'ensemble des mécanismes de précipitation, nucléation, croissance cristalline et agglomération, voire brisure.

Il serait intéressant, en particulier, de tester le bilan de population à deux dimensions pour décrire les cristaux d'oxalates qui présentent des formes de bâtonnets ou de plaquettes.

Concernant la modélisation des solutions solides, un des enjeux scientifiques est de pouvoir prédire la distribution de composition des cristaux formés, cette distribution étant fortement dépendante des phénomènes de micromélange. Les modèles de micromélange conjugués aux propriétés cinétiques et thermodynamiques des différentes phases sont des outils puissants pour permettre l'identification des différents cristaux de composition non homogène formés au cours de la coprécipitation en fonction des conditions hydrodynamiques locales. Les modélisations doivent ainsi prendre en compte la compétition réactionnelle entre les composés simples et mixtes. Pour cela, il faut garantir la résolution simultanée des différents bilans de population, l'objectif étant d'identifier les conditions qui vont orienter la formation préférentielle d'un composé.

Les deux articles présentés ci-après détaillent l'approche hybride multizone et la méthode de résolution du bilan de population selon l'approximation par splines :

**8.** M. Bertrand, E. Plasari, O. Lebaigue, P. Baron, N. Lamarque, F. Ducrosc Hybrid LES-Multizonal Modelling of the uranium oxalate precipitation Chemical Engineering Science, vol 77, pp 95-104, 2012

**11.** JP. Gaillard, M. Bertrand, S. Lalleman, P. Baron, PO. Lamare, E. Plasari Modelling neodymium oxalate precipitation with a moment approach and a Chebyshev quadrature based splined reconstruction Procedia Chemistry, vol 7, pp 477-484, 2012 Contents lists available at SciVerse ScienceDirect



## **Chemical Engineering Science**

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ces

## Hybrid LES-multizonal modelling of the uranium oxalate precipitation

M. Bertrand<sup>a,\*</sup>, E. Plasari<sup>b</sup>, O. Lebaigue<sup>c</sup>, P. Baron<sup>a</sup>, N. Lamarque<sup>d</sup>, F. Ducros<sup>c</sup>

<sup>a</sup> French Alternative Energies and Atomic Energy Commission (CEA), Nuclear Energy Division, RadioChemistry & Processes Department, BP 1717, F-30207 Bagnols sur Cèze, France <sup>b</sup> Reactions and Process Engineering Laboratory—CNRS, 1 rue Grandville, BP 451, 54001 Nancy Cedex, France

<sup>c</sup> CEA, Nuclear Energy Division, Reactor Studies Department, F-38054 Grenoble, France

<sup>d</sup> European Centre for Research and Advanced Training in Scientific Computation Researches, 31057 Toulouse, France

#### ARTICLE INFO

Article history: Received 13 September 2011 Received in revised form 5 March 2012 Accepted 18 March 2012 Available online 27 March 2012

Keywords: Precipitation Population balance Hydrodynamics Large-eddy simulation Micromixing Uranium

#### ABSTRACT

Oxalic precipitation is usually applied to process radioactive wastes or to recover actinides from a multicomponent solution. Due to their later handling and use, actinide precipitates have to satisfy strict requirements. In nuclear environment where experiments are limited, simulation may be the only way to test different industrial configurations in order to adjust industrial campaigns. In this manuscript, the modelling of the tetravalent uranium oxalate precipitation in an unbaffled reactor is achieved using a hybrid multizonal/CFD model. The population balance is solved according to the moment method in a multizonal model entirely parameterised through computational fluid dynamics calculations based on large-eddy simulation (LES) and a sub-grid model of micromixing. The modelling is applied to show how the specificity of flow field in an unbaffled reactor can have a noticeable effect on the uranium oxalate properties.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

CHEMICAL

ENGINEERING SCIENCE

#### 1. Introduction

Oxalic precipitation is usually applied in nuclear industry to process radioactive wastes or to recover actinides from a multicomponent solution. Due to their later handling and use, actinide oxalate precipitates have to meet very strict requirements. However precipitation reactions are well known to be highly sensitive to many operation parameters such as hydrodynamics, the presence of impurities, ionic strength, temperature, etc. That is why computer simulation appears to be a very effective tool to predict the evolutions of the system subjected to various operating conditions, especially in nuclear environment where experiments are limited. The generation of waste and the radioactive material requirements may make it impossible to perform experiments at industrial scale. In such cases, the simulation is the only way to test different industrial configurations and to adjust industrial campaigns.

This study focuses on the modelling of the precipitation process of tetravalent uranium oxalate in a vortex precipitator. This latter consists in an unbaffled rod-stirred tank reactor operating in the spent nuclear fuel reprocessing industry (Auchapt and Ferlay, 1981; Mahmud et al., 2009). According to Rankine's combined vortex description, the flow generated in such a reactor is characterised by two macromixing zones: the liquid near the axis rotates as a solid cylinder with an angular velocity closed to the agitator one, whereas the outside liquid behaves as a free vortex. The vortex formation has a significant effect on the flow and mixing processes. Consequently, the reactor cannot be assumed as well-mixed and a hydrodynamic model is required to simulate the precipitation process.

As there is little information available in the literature relating to unbaffled reactors especially when they are stirred with a magnetic rod, a hydrodynamic modelling has been developed using computational fluid dynamics (CFD). Due to the absence of baffles, the circulation flow around the impeller axis is predominant so that the turbulence is strongly anisotropic. The classical statistical turbulence models (Reynolds-Average Navier-Stokes (RANS)-like models) commonly used in chemical engineering cannot be then applied and the turbulence transport simulation has been achieved using the large-eddy simulation (LES) approach (Lamarque et al., 2010). In LES, the large scales are solved while the small ones are modelled. Through this model, the effects of sub-grid scales affect the larger scale evolutions. The unsteady flow field can be reached taking into account the real movement of the stirrer. LES appears to be a very promising alternative to RANS techniques and direct numerical simulations (DNS) (Hartmann et al., 2004; Murthy and Joshi, 2008; Delafosse et al., 2008). The first ones present many limitations especially when solving complex flows with highly anisotropic turbulence while the latter one remains still far too expensive for industrial applications. Recently several chemical engineering studies based

<sup>\*</sup> Corresponding author. Tel.: +33 4 66 79 66 48; fax: +33 4 66 79 63 25. *E-mail address:* Murielle.bertrand@cea.fr (M. Bertrand).

<sup>0009-2509/\$ -</sup> see front matter @ 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved. http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2012.03.019

on the large-eddy simulation approach have been published in the literature, in particularly to describe flows in unbaffled stirred tank reactor (Alcamo et al., 2005; Yeoh et al., 2005; Yoon et al., 2009). Results obtained are overall very satisfactory.

Currently a key issue for modelling a precipitation process arises from turbulence and chemistry coupling. Different methodologies can be applied ranging from hybrid methods based on multizonal models (Zhou et al., 1998; Zauner and Jones, 2000; Rigopoulos and Jones, 2003; Kagoshima and Mann, 2006; Bermingham et al., 2007) to a fully coupling. Rigopoulos (2010) proposes a complete review on the methods employed to attack the problem of coupled fluid and population dynamics, in both homogeneous and heterogeneous systems. Bezzo et al. (2004) provide a general methodology to construct hybrid multizonal/CFD models based on a bidirectional coupling between the population balance and the CFD model. In this multiscale modelling, the multizonal model that comprises several well mixed compartments is parameterised through CFD. In other works, the population balance equations have been directly implemented into a CFD code (Wei et al., 2001; Jaworski and Nienow, 2003; Oncul et al., 2006; Zucca et al., 2006). Hybrid methods offer a practical compromise between simplified models based on idealised mixing description and the computationally expensive CFD solution.

Moreover, turbulence–precipitation reaction coupling results in equations with unclosed terms arising from the reaction source terms. When the characteristic time scales associated with the particle formation reaction overlap with the turbulence time scales, fluctuations due to the turbulence cannot be neglected and models are needed to obtain closure (Flamelet, Eddy Dissipation Concept, PDF, etc.).

The objective of this study is to investigate the potential of a multizonal approach in which hydrodynamic information is entirely extracted from LES calculations, to simulate the oxalic precipitation of tetravalent uranium. The suitable zones to describe mixing on the vortex precipitator according to the operating parameters are not set a prior, but optimised from CFD simulations for each operating conditions. A one-way coupling between multizonal and CFD models has been developed since, in the operating conditions considered here, the Stokes number for particles is about  $10^{-3}$  so that the fluid flow properties can be assumed not to be affected by the presence of solid phase. To our knowledge it is the first attempt to apply LES to the modelling of a precipitation process.

The first part of this paper is concerned with the LES simulation of vortex precipitator. The specificity of mixing in such a reactor is highlighted by simulating the injection of a tracer in different zones. Section 3 describes the population balance resolution for the uranium oxalate precipitation using moment approach in a multizonal model. The oxalic precipitation of tetravalent uranium is then simulated in the industrial reactor using the hybrid multizonal/LES model. Computations are performed to see what the impact of the vortex presence has on the properties of actinide precipitates formed.

#### 2. LES modelling of vortex precipitator

Owing to the manipulation of radioactive materials at large scale, nuclear industry has to develop unusual reactor geometries. In particularly, the most commonly impellers, such as paddle or propeller stirrers, are often not suitable and other particular devices have to be used. The aim is, on the one hand, to have as little internal equipment as possible in order to avoid radioactive accumulation and, on the other hand, to minimise the maintenance operations. The industrial precipitator considered in this study (Auchapt and Ferlay, 1981; Mahmud et al., 2009) is an unbaffled cylindrical glass vessel stirred by a cylindrical magnetic rod.

#### 2.1. Calculation parameters

The LES calculations are performed using trio\_U, a parallel CFD platform developed at the French Atomic Energy Commission (Calvin and Emonot, 1997; Calvin et al., 2002; Benarafa et al., 2006; www-trio-u.cea.fr).

The computational field is based on the geometry shown in Fig. 1. The tank is supposed to be filled with water initially at rest.

The ratios between the tank diameter *D*, the tank height *H* and the rod length  $L_r$  are defined as follows (Auchapt and Ferlay, 1981):

$$L_r/D = 0.47$$
 (1)

$$H/D = 1.5$$
 (2)

The flow is fully turbulent as the impeller Reynolds number  $\text{Re}_a$  is greater than 10<sup>4</sup> (Perry and Chilton, 1973):

$$Re_a = \frac{ND^2}{v} \approx 7 \times 10^4 \tag{3}$$

where *N* is the stirrer speed and *v* the kinematic viscosity.

An unstructured grid is realised with about 650,000 tetrahedral elements (see Fig. 2).

The free surface is modelled using the Discontinuous Front Tracking (DFT) method (Mathieu et al., 2003) and is defined by a moving Lagrangian grid independent from the Eulerian finite



Fig. 1. Precipitator scheme.



Fig. 2. Unstructured grid of the precipitator with tetrahedral elements.

element mesh of computational field. This diphasic gas/liquid model presents the advantage of simulating the free surface motion according to the flow.

The magnetic rod is taken into account using the Immersed Boundary Condition (IBC) model (Fadlun et al., 2000). It is defined by an independent Lagrangian mesh which rotates at an imposed constant speed (Mathieu, 2004) and its action on the surrounding fluid results in additional momentum source terms. Navier– Stokes equations are then solved in the fixed frame of the tank. The eddy viscosity is modelled according to the Wall-Adaptating Local Eddy-Viscosity concept (WALE) (Nicoud and Ducros, 1999). This sub-grid turbulence model, which is a functional-modellinglike unsteady model, improves the system behaviour near walls, in shear layers and in turbulence transition process.

The top of the tank is an open boundary with an imposed pressure. The walls are modelled with standard law-of-the-wall boundary conditions, as the boundary layers are not resolved by the mesh.

#### 2.2. Flow pattern

Fig. 3 shows the progressive vortex formation following the stirrer startup. The simulation approach of the gas/liquid interface enables the rotating movement of the vortex around its axis during the flow (precession motion) to be observed.

In agreement with Nagata's model (Nagata, 1975), the unbaffled precipitator is characterised by two macromixing zones described in Fig. 4: a forced vortex zone (near the axis) in which the liquid rotates as a solid cylinder, and a free vortex zone (the outside liquid).

On the predominant circulation pattern around the agitator axis, a secondary circulation flow of smaller magnitude is superimposed caused by the discharging liquid stream (see Fig. 5). The tangential velocity magnitude varies spatially and temporarily with the rod position. The periodic discharging flow from the stirrer creates the formation of swirling structures stacked on all the reactor height.

Experimental velocity measurements have been performed in the vortex reactor using Laser Doppler Velocimetry. The experimental set-up and the comparison between LES and experimental results are detailed in a previous manuscript (Lamarque et al., 2010) which shows that most of the mean and fluctuating velocities are well described by LES simulation. For instance, Fig. 6 provides a comparison between the tangential, radial and axial velocities measured experimentally and calculated with LES. Velocities are dimensionalised using a reference velocity  $V_{\theta} = \pi N L_r$ and their evolution are given with respect to the non-dimensionalised radius  $r^*$  for the height=H/2:

$$u_i^* = \frac{u_i}{\pi N L_r}$$

$$r^* = \frac{2r}{D} \tag{5}$$

where *u* is the velocity vector and *r* the radial distance.

There is globally a good agreement between LES and experiments, which validates the numerical simulations. It can thus be applied to the precipitation process modelling.

#### 2.3. Tracer path

Simulating the injection of a tracer visualises the specificity of the flow by following the preferential path of a fluid particle depending on the initial feed location. The CFD simulations



Fig. 4. Forced and free vortex in the unbaffled precipitator.



**Fig. 5.** Vector velocity field associated with two different rod positions on a reactor mid-plane.



(4)

Fig. 3. Vortex formation after the stirrer startup.



Fig. 6. Comparison between experimental and computational velocities for the height=H/2-solid line: LES, circles: experiments.

reproduce the experimental observations as shown in Figs. 7 and 8.

A passive tracer injected into the forced vortex remains confined inside until it reaches the stirrer; then it diffuses into the free vortex (see Fig. 7). On the contrary, when the passive tracer is supplied in the free vortex, the tracer is diluted into the whole volume of the reactor (see Fig. 8).

The presence of these two different mixing zones highly impacts the distribution of reagent concentrations and so, for a precipitation operation, the powder quality.

#### 2.4. Coupling between LES simulation and precipitation reaction

The complete CFD simulation of industrial precipitator requires about 70 h of parallel computation. In order to get an accurate but faster modelling, a multizonal model has been set up in which the spatial domain of interest is divided into a relatively small number of cells compared with the hydrodynamic mesh.

A new relevant grid is defined from preliminary CFD simulations to represent the spatial gradients in concentration field independently of the velocity and turbulence fields. This coarser grid is obtained on the basis of a very fast irreversible chemical reaction:

#### $A + B \rightarrow P$

where A and B are the reagents and P the product formed.

The assumption of an instantaneous reaction implies that A and B cannot coexist at any point of the computational field. Micromixing phenomena have to be taken into account in each computational cell using a sub-grid model to estimate accurately the reaction yield. Among the different mixing-reaction closure models, a classical approach consists in using the Eddy Dissipation Concept (EDC) developed by Magnussen and Hjertager (1976).

In LES approach, the filtered transport equation of a specie k is written as follows:

$$\frac{\partial \overline{C_k}}{\partial t} + \overline{u} \cdot \nabla \overline{C_k} = \nabla \cdot \left( (D_m + D_t) \cdot \nabla \overline{C_k} \right) + \overline{\omega_k} \tag{6}$$

where  $\overline{C_k}$  is the filtered concentration in LES,  $\overline{u}$  the filtered velocity,  $D_m$  the molecular diffusivity,  $D_t$  the turbulent diffusivity and  $\overline{\omega_k}$  the reaction rate to be modelled. Based on the EDC model



Fig. 7. Tracer path for an injection into the forced vortex—comparison between CFD simulation and experiment.



Fig. 8. Tracer path for an injection into the free—comparison between CFD simulation and experiment.

in liquid phase, the reaction rate  $\overline{\omega}$  can be defined for a LES modelling as the smallest of the turbulent dissipation rates of the reagents A and B:

$$\overline{\omega} = \frac{\xi}{\tau_R} \min(\overline{C_A}, \overline{C_B}) \tag{7}$$

where  $\xi$  is a constant and  $\tau_R$  the LES scalar mixing time scale. The mixing time  $\tau_R$  can be linked to the hydrodynamic parameters of the LES modelling.

The decay rate of concentration fluctuations can be assumed to be controlled by the local scalar dissipation rate and the mixing state can be described using the sub-grid concentration variance concept. The micromixing time is then equal to the variance cancellation time. Indeed, when the sub-grid variance is null, the reagents are perfectly mixed. The transport equation of the variance is given by

$$\frac{\partial \mathfrak{I}}{\partial t} + u \cdot \nabla \overline{\mathfrak{I}} = \text{diffusion} + \text{production} - \overline{\chi} \tag{8}$$

\_

where  $\chi$  is the scalar dissipation rate of the concentration fluctuations. At a sub-grid scale, we can assume that there is no production of variance and the convection and the diffusion of the variance can be neglected. Consequently, inside the control volume, the variance can only be dissipated. So the previous relation Eq. (8) can be simplified as follows:

$$\frac{\partial \overline{\vartheta}}{\partial t} = -\overline{\chi} \tag{9}$$

The mixing time is then

$$\tau_R = \frac{\overline{\vartheta}}{\overline{\chi}} \tag{10}$$

According to Jiménez et al. (2001), the scalar dissipation term is linked to the kinematic viscosities, the cell length, the molecular Schmidt number and the mean variance as follows:

$$\overline{\chi} = \frac{\nu + \nu_t}{Sc \cdot C_t \cdot \overline{d}^2} \overline{\vartheta}$$
(11)

where  $C_I$  is a constant of the Yoshizawa's model set equal to 0.07,  $\overline{\Delta}$  is a characteristic length scale. In LES applications,  $\overline{\Delta}$  corresponds to the size of the filter operator.

Finally, the expression for the micromixing time is

$$\tau_R = \frac{Sc \cdot C_I \cdot \overline{\Delta}^2}{v + v_t} \tag{12}$$

The constant  $\xi$  is set equal to 80. We can notice that although this approach is based on the concept of the sub-grid variance, this latter does not appear explicitly in the mixing time relation.

A preliminary LES calculation with an instantaneous reaction is performed in the vortex reactor under hydrodynamic conditions considered. The simulation of an instantaneous chemical reaction points out the zones which are not well micromixed. Following the concentration fields of the reagents, the spatial domain is broken down to describe mixing phenomena. According to the degree of complexity desired, it is possible to define the new grid with a varying number of cells. A specific post treatment in Trio\_U code enables the suitable set of zones, the volume of different zones and the exchange flowrates to be automatically determined.

Under operating conditions of uranium oxalate precipitation considered in this study, the Stokes number for particles lies between  $9 \times 10^{-4}$  and  $4 \times 10^{-3}$ . Moreover the solid particle concentrations are low, inferior to 5%, and the crystal sizes are small. Consequently the presence of particles has not a significant feedback effect to the flow field and the fluid flow properties can be assumed as constant throughout the precipitation process. The viscosity and density of the suspension as well as the temperature remain unchanged. Consequently a one-way coupling between CFD model and multizonal model has been set up.

#### 3. Population balance resolution in the multizonal model

Uranium (IV) oxalate can be precipitated by mixing an uranium (IV)-nitric acid solution and an oxalic acid solution according to the following equilibrium:

$$U(NO_3)_4 + 2H_2C_2O_4 \xrightarrow{H_2O} U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O + 4HNO_3$$

#### 3.1. Kinetic laws

The driving force of precipitation process is given by the supersaturation, which characterises the deviation from the equilibrium and is expressed using the reagent activities as follows:

$$S = \sqrt[3]{\frac{a_{U^{4+}} \times a_{C_2 O_4^{2-}}^2}{K_5}}$$
(13)

where S is the supersaturation ratio, a the thermodynamic activities in solution and  $K_s$  the solubility product.

For the tetravalent uranium oxalate, the primary nucleation and crystal growth kinetics have been determined over a wide range of concentrations and temperatures (Bertrand-Andrieu et al., 2004).

The primary nucleation was studied in a specific apparatus patented by the French Atomic Energy Commission, AREVA and the Reactions and Process Engineering Laboratory (Bertrand et al., 2004). It has been shown to achieve very efficient micromixing time of about one millisecond. The homogeneous and heterogeneous nucleation rates are expressed according to the classical theory proposed by Volmer and Weber (1926)

$$r_{N_{\star}} = A_0 \exp\left[-\frac{E_{aN}}{RT}\right] \exp\left[-\frac{B_N}{(\ln S)^2}\right]$$
(14)

where  $A_0$  and  $B_N$  are the primary nucleation kinetic parameters,  $E_{aN}$  the activation energy of nucleation process, T the temperature and R the ideal gas constant. For temperatures ranging from 20 °C to 50 °C,  $1.5 \times 10^3$  mol m<sup>-3</sup> nitric acid and 100 mol m<sup>-3</sup> hydrazine concentrations

$$A_{0,homo} = 4 \times 10^{51} \text{m}^{-3} \text{s}^{-1} - B_{N,homo} = 90.9 - E_{aN,homo} = 182 \text{ kJ mol}^{-1}$$
$$A_{0,hetero} = 3 \times 10^{36} \text{m}^{-3} \text{s}^{-1} - B_{N,hetero} = 31.9 - E_{aN,hetero} = 102 \text{ kJ mol}^{-1}$$

The change in nucleation mechanism occurs for a supersaturation ration equals to 210.

The crystal growth process was found to be controlled by the surface integration into the crystal lattice according to a screw dislocation mechanism (Burton et al., 1951). Furthermore experiments showed that the crystal growth rate *G* is size-independent

and is linearly linked to the driving force as

$$G = k_g (K_S)^{1/3} (S-1) \text{ with } k_g = 6.5 \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{E_{aG}}{RT}\right)$$
  
and  $E_{aG} = 28.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  (15)

where  $k_g$  is the kinetic growth rate constant and  $E_{aG}$  the activation energy of crystal growth process.

The objective of this study is to solve the population balance using these kinetic laws taking into account the reactor hydrodynamics to predict the trends in crystal sizes.

#### 3.2. Population balance resolution

In the multizonal model approach, a non-ideal reactor is broken down into well-mixed volumes associated with inlet transport rates. Let us consider a reactor of volume V equipped with one outlet and fed by an uranium nitrate solution of concentration  $C_{U0}$  and an oxalic acid solution of concentration  $C_{0x0}$ . The total inlet and outlet flowrates are noted  $Q_{inlet}$  and  $Q_{outlet}$ , respectively. This reactor is discretised into *n* cells with constant volume  $V_i$ . Transport rates through a cell *i* is detailed in Fig. 9.

 $Q_{inlet i}$  is the reagent feeding flowrate in the cell *i*,  $Q_{outlet i}$  the reactor outlet flowrate from the cell *i* and  $Q_{p-i}$  is the transport rate from the cell *p* to the cell *i*.

According to the moment approach, in presence of nucleation and crystal growth, the population balance at steady state into the volume *i*, with  $1 \le i \le n$ , is written as follows:

$$\frac{(Q_{outlet\ i} + \sum_{j} Q_{i-j})m_{ki} - \sum_{p} Q_{p-i}m_{kp}}{V_i} = r_{Ni}\delta(L, L^*)^k + kG_i m_{k-1\ i}$$
(16)

where  $m_k$  is the *k*th order moment of the population density distribution defined as

$$m_k = \int_0^\infty L^k \varphi(L) dL \tag{17}$$

where *L* is the crystal size,  $\varphi(L)$  the population density,  $G_i$  the growth rate in the cell *i*,  $r_{Ni}$  the nucleation rate in the cell *i*,  $\delta$  the Kronecker symbol and  $L^*$  the nuclei critical size assumed to be equal to zero.

For k=0, the total particle number  $m_{0i}$  is

$$\left(Q_{outlet\ i} + \sum_{j} Q_{i-j}\right) m_{0i} - \sum_{p} Q_{p-i} m_{0p} = \alpha_i V r_{Ni}$$

$$\tag{18}$$

For  $1 \le k \le K$ , the *k*th order moments are given by

$$\left(Q_{outlet\ i} + \sum_{j} Q_{i-j}\right) m_{ki} - \sum_{p} Q_{p-i} m_{kp} = \alpha_i V k G_i m_{k-1\ i}$$
(19)

The solid phase concentration in the suspension  $C_{si}$  is linked to the crystal size distribution as follows:

$$C_{si} = \frac{\phi_v \rho_c}{M_c} \int_0^\infty L^3 \varphi_i(L) dL = \frac{\phi_v \rho_c}{M_c} m_{3i} = \kappa m_{3i}$$
(20)

where  $\phi_{\nu}$  is the volume shape factor,  $\rho_c$  and  $M_c$  are the density and the molar mass of crystals, respectively.



Fig. 9. Flows through the cell *i*.

Using Eq. (20), the mass balance on uranium IV and oxalate ions can be expressed from the third order moments:

$$\sum_{p} Q_{p-i}(C_{Up} + \kappa m_{3p}) + Q_{inlet \ i}C_{U0} = \left(Q_{outlet \ i} + \sum_{j} Q_{l-j}\right)(C_{Ui} + \kappa m_{3i})$$
(21)

$$\sum_{p} Q_{p-l}(C_{0xp} + 2\kappa m_{3p})) + Q_{inlet \ i} C_{0x0} = \left(Q_{outlet \ i} + \sum_{j} Q_{l-j}\right) (C_{0xi} + 2\kappa m_{3i})$$
(22)

where  $C_{Ui}$  and  $C_{Oxi}$  are the tetravalent uranium and oxalate concentrations in the cell *i*.

From Eqs. (21) and (22), using Gaussian substitution, each reagent concentration  $C_{Ui}$  and  $C_{Oxi}$  can be linked only to the third order moments of *n* cells.

The calculation of the supersaturation ratio requires knowledge of activity coefficients. However, the precipitation is performed in nitric acid and hydrazine solution which controls essentially the ionic strength. Consequently, the activity coefficients in the precipitating solution and at equilibrium can be assumed equal and can be simplified in Eq. (13) leading to the following formula for the supersaturation ratio:

$$S_{i} = \sqrt[3]{\frac{C_{Ui} \times C_{0xi}^{2}}{C_{Uieq}C_{0xieq}^{2}}}$$
(23)

The subscript *eq* corresponds to the equilibrium state.

Substituting the concentrations obtained by the Gaussian substitution algorithm, the supersaturation ratio appears to be a function of the third moment  $m_{3i}$ , which can be injected into the nucleation and growth kinetic laws (Eqs. (14) and (15)).

The population balances then lead to a nonlinear system of  $(K+1) \times n$  equations in which the unknown variables are the (K+1) moments in each cell. This system can be solved for  $0 \le k \le 4$  (i.e. K=4) using the commercial computing software Maple provided the hydrodynamic parameters are available. Once known the first five moments of the population density, the supersaturation ratio, the nucleation and growth rates as well as the volume mean crystal size  $L_{43}$  can be estimated.

#### 4. Application of the model to the precipitation process

The precipitation process modelling is obtained by solving the population balance on the multizonal model constructed from CFD calculations based on the LES approach. A hydrodynamics study is carried out in order to see what the impact of the vortex presence on the crystal sizes of uranium oxalate precipitates obtained at the reactor outlet. As for the simulations of the tracer injection described in Section 2.3, the model is applied by varying the location of the reagent feeding.

Two feeding point positions are investigated as shown in Fig. 10: one located into the free vortex with a distance from



Fig. 10. Feeding position in the precipitator.

the axis=radius/20 (a) and the other located into the forced vortex with a distance from the axis=3/4 radius (b). Reagents are continuously injected above the surface of the liquid.

The computational conditions are gathered in Table 1. Precipitation reaction is carried out under stoichiometric conditions. Tetravalent uranium oxalate properties are as follows:

$$M_c = 0.522 \, \mathrm{kg mol}^{-1}, \ \phi_V = 0.1, \ \rho_c = 2600 \, \mathrm{kg m}^{-3}$$

The uranium concentration at equilibrium are experimentally measured by X-ray fluorescence spectrometry and the apparent solubility product for  $1.5 \times 10^3$  mol m<sup>-3</sup> nitric acid and 100 mol m<sup>-3</sup> hydrazine concentrations is  $5.1 \times 10^{-22}$  (mol m<sup>-3</sup>)<sup>3</sup>.

A preliminary LES simulation of an instantaneous reaction is performed by taking into account the sub-grid micromixing model. Fig. 11 shows the reaction zone obtain when the reagents are injected into the forced vortex.

In the vortex reactor, the local micromixing time scales are of the order of the millisecond. According to an experimental induction time study (Bertrand-Andrieu et al., 2004), the time scale for the oxalic precipitation reaction is higher than 250 ms depending on initial supersaturation conditions. The chemical reaction time scale is then larger than the turbulence time scale and no sub-grid model is considered to solve the population balance on the new mesh.

#### Table 1

Precipitation conditions for the simulations.

Temperature, T (°C)	25
Residence time, $\tau$ (min)	10
Acidity in the reactor (mol $m^{-3}$ )	$1.5  imes 10^3$
Hydrazinium concentration in the reactor (mol $m^{-3}$ )	100
Reynolds number, Re	$7  imes 10^4$



Fig. 11. LES simulation of an instantaneous reaction—reaction zone for reagents injected into the forced vortex.

Table 2				
Mean crystal s	size of uranium	oxalate accordi	ng to the feedi	ng positions.

Uranium	Oxalic acid	L <sub>43</sub> μm computed	Maximal S
Free vortex	Free vortex	8	5
Forced vortex	Forced vortex	1	40



Fig. 12. Comparison of uranium IV oxalate crystals obtained at laboratory scale in the free vortex (left) and in the forced vortex (right).

In this study, a simplified coarse grid is defined and the vortex reactor is discretised into 5 volumes, one for the free vortex and 4 for the forced vortex. The volume of the free vortex is larger (96%) than the volume associated to the forced vortex (4%). The criteria on the concentrations of the reagents A and B used for this division of the forced vortex are as follows:

Cell 1: 
$$\frac{C_{max}}{3} \le C \le C_{max}$$
  
Cell 2:  $\frac{C_{max}}{10} \le C < \frac{C_{max}}{3}$   
Cell 3:  $\frac{C_{max}}{20} \le C < \frac{C_{max}}{10}$   
Cell 4:  $C < \frac{C_{max}}{20}$ 

Idealised mixing pattern is assumed in each zone where the population balance can then be solved. The first five moments of the population density are computed by solving the set of equations (Eqs. (18), (19), (21), (22) and (23)) using the commercial computing software Maple.

The computed mean particle sizes depending on the position of the feeding injections are gathered in Table 2.

These results point out a strong influence of the feeding location on the particle diameter as the mean crystal size varies by a factor of about 8. Larger particle diameters are obtained when reagent are supplied into the free vortex. The mixing phenomena occurring in the two zones are completely different and highly influence the nucleation and growth processes. The supersaturation profile inside the precipitator is highly dependent on the reagent feeding position (see Table 2). When reagents are supplied in the free vortex, they are beforehand diluted into the surrounding fluid and the precipitation reaction takes place in the whole volume. The supersaturation ratio in the free vortex is then about 5. On the contrary, when reagent are fed in the forced vortex, the inlet flows are imprisoned in a very low volume and remain concentrated so that high supersaturation gradients from 2 to 40 appear in the reactor. Feeding in the free vortex thus enhances the growth process leading to larger crystals, whereas feeding in the forced vortex enhances the nucleation phenomena leading to smaller crystals.

Due to the generation of waste and the radioactive material requirements, no experiments can be carried out at industrial scale. However, the order of magnitude of the computed results is consistent with Scanning Electron Microscopy SEM observations of particles obtained at laboratory scale shown in Fig. 12. Indeed the elementary crystals of uranium IV oxalate have a lengthened platelets shape with sizes of about 10–15  $\mu$ m in the free vortex zone and of about 1–2  $\mu$ m in the forced vortex zone.

#### 5. Conclusions

The hybrid LES/multizonal model has been successfully applied to simulate the uranium oxalate precipitation in a vortex reactor at industrial scale. The one-way coupling between the multizonal and LES models allows trends on the solid particle size to be predicted. These results confirm the potential of the hybrid multizonal/CFD approach which is a good compromise between the use of very simple idealised model and full CFD computations. Indeed, once the LES calculations are carried out, the modelling presented here offers the advantage to study easily and rapidly in a quantitative way the influence of different chemical parameters (acidity, stoichiometric ratio, temperature, etc.) provided that the fluid flow can be assumed unchanged. This hybrid approach allows, on the one hand, an accurate description of the flow field and relevant hydrodynamic data for the population balance resolution using LES, and, on the other hand, a flexible and efficient precipitation process modelling using the multizonal model.

This modelling methodology is also applied to study other actinide precipitation processes, such as the actinide co-precipitation processes (Parmentier et al., 2011) or the precipitation of uranium peroxide in fluidised bed.

#### Nomenclature

- *a* activity, mol m<sup>-3</sup>
- $A_0$  frequency factor of the pre-exponential nucleation kinetic parameter, m<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>

 $\frac{B_N}{C}$ exponential kinetic parameter of primary nucleation filtered concentration in LES, mol m<sup>-3</sup>  $C_{Ox}$ oxalate concentration, mol m<sup>-3</sup> oxalate concentration of feeding solution, mol m<sup>-3</sup>  $C_{Ox0}$ solid concentration in the suspension, mol m<sup>-3</sup>  $C_s$ tetravalent uranium concentration, mol m<sup>-3</sup>  $C_U$ uranium concentration of feeding solution, mol m<sup>-3</sup>  $C_{U0}$ D tank diameter, m molecular diffusivity, m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>  $D_m$ turbulent diffusivity,  $m^2 s^{-1}$  $D_t$  $E_{aG}$ activation energy of crystal growth process, J mol<sup>-1</sup>  $E_{aN}$ activation energy of nucleation process, J mol<sup>-1</sup> linear crystal growth rate, m s<sup>-1</sup> G Η tank height, m i numerous of the cell kinetic growth rate constant,  $m^4 mol^{-1} s^{-1}$ kg Κ maximal order of moments solubility product,  $(mol m^{-3})^3$  $K_s$ Lr rod length, m L crystal size, m L\* nuclei critical size, m  $L_{43}$ volume mean crystal size, m total particle number, m<sup>-3</sup>  $m_0$ crystal molar mass, kg mol<sup>-1</sup>  $M_c$ kth order moment of the population density distribu $m_k$ tion,  $m^{k-3}$ п number of cells to break down the reactor Ν stirrer speed, rpm reagent feeding flowrate in the cell *i*,  $m^3 s^{-1}$ Q<sub>inlet</sub> i total inlet flowrate in the reactor,  $m^3\,s^{-1}$ Qinlet reactor outlet flowrate from the cell *i*,  $m^3 s^{-1}$ Q<sub>outlet</sub> i total outlet flowrate in the reactor, m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> Qoutlet transport rate from the cell *p* to the cell *i*,  $m^3 s^{-1}$  $Q_{p-i}$ radius, m r r\* dimensionless radius ideal gas constant, J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> R Re<sub>a</sub> impeller Reynolds number nucleation rate, m<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>  $r_N$ supersaturation ratio S Т time, s Т absolute temperature, K velocity vector, m s<sup>-1</sup> и V total volume of the reactor, m<sup>3</sup>  $V_i$ volume of the cell *i*,  $m^3$ reference velocity, m s<sup>-1</sup>  $V_{\theta}$ 

#### Greek letters

Δ	LES	charac	teristic	length	scale,	m	
0							

- $\delta$  Kronecker symbol
- $\xi$  a constant
- v kinematic viscosity, m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>
- $v_t$  turbulent kinematic viscosity, m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>
- $\rho_c$  crystal density, kg m<sup>-3</sup>
- $\tau_R$  LES scalar mixing time scale, s
- $\phi_{v}$  volume shape factor
- $\varphi(L)$  population density of solid particles, m<sup>-4</sup>
- $\chi$  scalar dissipation rate of the concentration fluctuations, s<sup>-1</sup>  $\overline{\omega}$  reaction rate, mol m<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>
- 9 variance

#### Subscripts

- 0 initial conditions
- *eq* at equilibrium

homo	homogeneous
hetero	heterogeneous
i	attached to the cell <i>i</i>
*	non-dimensionalised variable

#### Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge AREVA for its financial support. The authors are also thankful to the Metallographic and Chemical Analysis Laboratory and to the Laboratory of Studies on Actinide-based Materials from CEA for the SEM photos.

#### References

- Alcamo, R., Micale, G., Grisafi, F., Brucato, A., Ciofalo, M., 2005. Large-eddy simulation of turbulent flow in an unbaffled stirred tank driven by a Rushton turbine. Chem. Eng. Sci. 60, 2303–2316.
- Auchapt, P., Ferlay, A., 1981. Appareil à effet vortex pour la fabrication d'un procédé. Patent FR 1 556 996.
- Bermingham, S.K., Trivellato, S., Vernier, M., Bezzo, F., 2007. Hybrid CFDmultizonal modelling of polymorphs and agglomeration phenomena in crystallisation process. Chem. Eng. Trans. 11, 149–154.
- Bertrand-Andrieu, M., Plasari, E., Baron, P., 2004. Determination of nucleation and crystal growth kinetics in hostile environment—application to the tetravalent uranium oxalate U(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>,6H<sub>2</sub>O. Can. J. Chem. Eng. 82, 930–938.
- Bertrand, M., Baron, P., Plasari, E., Lorrain, R., 2004. Dispositif de mesure des cinétiques de nucléation primaire. Patent EN 04/50637.
- Benarafa, Y., Cioni, O., Ducros, F., Sagaut, P., 2006. RANS/LES coupling for unsteady turbulent flow simulation at high Reynolds number on coarse meshes. Comput. Methods Appl. Mech. Eng. 195, 2939–2960.
- Bezzo, F., Macchietto, S., Pantelides, C.C., 2004. A general methodology for hybrid multizonal/CFD models, Part I: theoretical framework. Comput. Chem. Eng. 28, 501–511.
- Burton, W.K., Cabrera, N., Franck, F.C., 1951. The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces. Philos. Trans. R. Soc. London 243, 299–358.
- Calvin, C., Emonot, Ph., 1997. The TRIO-U project: a parallel CFD 3-dimensional code. In: Proceedings of the ISCOPE'97. USA, 08–11 December 1997.
- Calvin, C., Cueto, O., Emonot, Ph., 2002. An object-oriented approach to the design of fluid mechanics software. ESAIM: Math. Modelling Numer. Anal. 36 (5), 907–921.
- Delafosse, A., Liné, A., Morchain, J., Guiraud, P., 2008. LES and URANS simulations of hydrodynamics in mixing tank: comparison to PIV experiments. Chem. Eng. Res. Des. 86 (12), 1322–1330.
- Fadlun, F., Verzicco, R., Orlandi, P., Mohd-Yusof, J., 2000. Combined immersedboundary/finite-difference methods for three-dimensional complex flow simulations. J. Comput. Phys. 161.
- Hartmann, H., Derksen, J.J., Van den Akker, H.E.A., 2004. Macroinstabilities uncovered in a Rushton turbine stirred tank by means of LES. A.I.Ch.E. J. 50, 2383–2393.
- Jaworski, Z., Nienow, A.W., 2003. CFD modelling of continuous precipitation of barium sulphate in a stirred tank. Chem. Eng. J. 91, 167–174.
   Jiménez, C., Ducros, F., Cuenot, B., Bédat, B., 2001. Sub-grid scale variance and
- Jimenez, C., Ducros, F., Cuenot, B., Bedat, B., 2001. Sub-grid scale variance and dissipation of in large eddy simulations. Phys. Fluids 13 (6), 1748–1754.
- Kagoshima, M., Mann, R., 2006. Development of a networks-of-zones fluid mixing model for an unbaffled stirred vessel used for precipitation. Chem. Eng. Sci. 61, 285–2863.
- Lamarque, N., Zoppé, B., Lebaigue, O., Dolias, Y., Bertrand, M., Ducros, F., 2010. Large-eddy simulation of the turbulent free-surface flow in an unbaffled stirred tank reactor. Chem. Eng. Sci. 65, 4307–4322.
- Mahmud, T., Haque, J., Roberts, K., Rhodes, D., Wilkinson, D., 2009. Measurements and modelling of free-surface turbulent flows induced by a magnetic stirrer in an unbaffled stirred tank reactor. Chem. Eng. Sci. 64, 4197–4209.
- Mathieu, B., Lebaigue, O., Tadrist, L., 2003. Dynamic contact line model applied to single bubble growth. In: Proceedings of the 41st European Two-Phase Flow Group Meeting. Trondheim, Norway.
- Mathieu, B., 2004. A 3D parallel implementation of the front-tracking method for two-phase flows and moving bodies. In: Proceedings of the 177ème Session Société Hydrotechnique de France, Advances in the modelling methodologies of two-phase flows. Lyon, France.
- Magnussen, B.F., Hjertager, B.H., 1976. On mathematical modeling of turbulent combustion. In: Proceedings of the 16th International Symposium on Combustion. The Combustion Institute, Pittsburg, USA, pp. 719–727.
- Murthy, B.N., Joshi, J.B., 2008. Assessment of standard k– $\varepsilon$ , RSM and LES turbulence models in a baffled stirred vessels agitated by various impeller designs. Chem. Eng. Sci. 63, 5468–5495.
- Nagata, S., 1975. Mixing: Principle and Applications. Wiley.
- Nicoud, F., Ducros, F., 1999. Subgrid-scale stress modelling based on the square of the velocity gradient tensor. Flow Turbulence Combust. 62, 183–200.

- Oncul, A.A., Sundmacher, K., Seidel-Morgenstern, A., Thevenin, D., 2006. Numerical and analytical investigation of barium sulphate crystallization. Chem. Eng. Sci. 61, 652–664.
- Parmentier, D., Bertrand, M., Plasari, E., Vigier, N., 2011. Method to study the primary nucleation for solid solution: application to uranium–neodymium oxalate coprécipitation. In: Proceedings of the 18th International Symposium on Industrial Crystallization. Zurich, Suisse.
- Perry, R., Chilton, C., 1973. Chemical Engineer's Handbook, fifth ed. McGraw-Hill, New York.
- Rigopoulos, S., Jones, A., 2003. Modeling of semibatch agglomerative gas-liquid precipitation of CaCO<sub>3</sub> in a bubble column reactor. Ind. Eng. Chem. Res. 42 (25), 6567–6575.
- Rigopoulos, R., 2010. Population balance modelling for polydispered particles in reactive flows. Energy Combust. Sci. 36, 412–443.
- Volmer, M., Weber, A., 1926. Keimbildung in ûbersâttingen gebilden. Z. Phys. Chem. 119, 277–301.

- Wei, H., Zhou, W., Garside, J., 2001. Computational fluid dynamics modeling of the precipitation process in a semibatch crystallizer. Ind. Eng. Chem. Res. 40 (23), 5255–5261.
- Yeoh, S.L., Papadakis, G., Yianneskis, M., 2005. Determination of mixing time and degree of homogeneity in stirred vessels with large eddy simulation. Chem. Eng. Sci. 60, 2293–2302.
- Yoon, H.S., Balachandar, S., Ha, M.Y., 2009. Large eddy simulation of flow in an unbaffled stirred tank for different Reynolds numbers. Phys. Fluids 21, 8.
- Zauner, R., Jones, A.G., 2000. Scale-up of continuous and semibatch precipitation processes. Ind. Eng. Chem. Res. 39 (7), 2392–2403.
   Zhou, Y., Wexler, A.S., Wang, L., 1998. On the collision rate of small particles in
- Zhou, Y., Wexler, A.S., Wang, L., 1998. On the collision rate of small particles in isotropic turbulence, II: finite inertia case. Phys. Fluids 10 (5), 1206–1216.
- Zucca, A., Marchisio, D.L., Barresi, A.A., Fox, R.O., 2006. Implementation of the population balance equation in CFD codes for modelling soot formation in turbulent flames. Chem. Eng. Sci. 61, 87–95.



Available online at www.sciencedirect.com





Procedia Chemistry 7 (2012) 477 - 484

## ATALANTE 2012 International Conference on Nuclear Chemistry for Sustainable Fuel Cycles

# Modelling neodymium oxalate precipitation with a moment approach and a Chebyshev quadrature spline reconstruction

Jean-Philippe Gaillard<sup>a\*</sup>, Murielle Bertrand<sup>a</sup>, Sophie Lalleman<sup>a</sup>, Pascal Baron<sup>a</sup>,

Pierre Olivier Lamare<sup>b</sup>, Edouard Plasari<sup>c</sup>

a CEA, Nuclear Energy Division, RadioChemistry & Process Department, F-30207,Bagnols sur Cèze, France b Master student : Université Joseph Fourier Grenoble 1 c Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, CNRS, Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, Université de Lorraine, Nancy

### Abstract

This paper deals with the modelling of the precipitation of decahydrated neodymium oxalate from experimental data. The model takes into account the kinetic laws of primary nucleation, crystal growth and agglomeration and is based on two population balances, one for the crystallites and one for the particles. The population of particles is solved using a quadrature moment approach and then reconstructed by splines using an algorithm proposed by Chebyshev. The particle sizes predicted, at steady state for different experimental conditions, are in very good agreement with the experimental measurements.

© 2012 Elsevier B.V...Selection and/or peer-review under responsibility of the Chairman of the ATALANTE 2012 Program Committee

Keywords : oxalic precipitation, neodymium, experimental, modelling, continuous MSMPR, method of moments, quadrature

## 1. Introduction

Oxalic precipitation is applied to process radioactive wastes or to recover actinides from a multi-component solution. To facilitate the development of experimental methods and data acquisitions, actinides are often simulated using lanthanides, thereby gaining experience in harmless conditions. In this study, the precipitation of neodymium oxalate achieved by mixing solutions of neodymium nitrate and oxalic acid according to the precipitation reaction (1) is chosen as the working system:

$$2 Nd(NO_3)_3 + 3 H_2 C_2 O_4 \xrightarrow{H_2 O} Nd_2 (C_2 O_4)_3, 10H_2 O + 6 HNO_3$$
(1)

1876-6196 © 2012 Elsevier B.V...Selection and/or peer-review under responsibility of the Chairman of the ATALANTE 2012 Program Committee doi:10.1016/j.proche.2012.10.073

The modelling approach is based on experimental acquisitions for the thermodynamic and kinetic laws and on a numerical model using a specific method of moments to calculate the particle population balances taking into account nucleation, growth and agglomeration. A reconstruction of the size distribution of the particles is then carried out using an algorithm due to Chebyshev and compared with the experimental distribution to validate the global approach.

Nomeno	elature
а	activity in solution, <i>mol.m</i> <sup>-3</sup>
$C_{Nd,0}$	initial concentration of neodymium nitrate in the reactor after mixing, mol.m <sup>-3</sup>
C <sub>Ox,0</sub>	initial concentration of oxalic acid in the reactor after mixing, mol.m <sup>-3</sup>
G	crystal growth rate, $m.s^{-1}$
Ι	ionic strength, <i>mol.m</i> <sup>-3</sup>
L	particle size, <i>m</i>
L <sub>4,3</sub>	mean volume diameter of particles, m
mj	$j^{th}$ moment of the particle size distribution, $m^{j}$
m'j	j <sup>th</sup> moment of the elementary particle size distribution, $m^{i}$
Ν	stirring rate, <i>rpm</i>
Ps	solubility product, $mol^5 \cdot m^{-15}$
R	ideal gas constant, $J.mol^{-1}.K^{-1}$
$R_N$	nucleation rate, $m^{-3}.s^{-1}$
S	supersaturation ratio
Т	temperature, K
β	agglomeration kernel, $m^3 . s^{-1}$
$\gamma_{\pm}$	mean activity coefficient
$\overline{\dot{\gamma}}$	mean shear rate, $s^{-1}$
φ(L)	particle population density, $m^{-6}$
λ	particle size, <i>m</i>
τ	mean residence time, s

### 2. Determination of the kinetic laws

The driving force of the precipitation process is given by the supersaturation ratio which can be expressed using the mean activity coefficient  $\gamma_+$  and the total concentrations of species as follows:

$$S = \sqrt[5]{\frac{a_{Nd}^2 \times a_{C_2O_4}^3}{P_S}} = \sqrt[5]{\frac{\gamma_{\pm}^5 [Nd]^2 \times [C_2O_4]^3}{P_S}}$$
(2)

where S is the supersaturation ratio, [Nd] and  $[C_2O_4]$  the concentrations of neodymium and oxalate constitutive ions, i.e. the total concentrations in solution without taking into account the distribution of these ions in different complexes. The mean activity coefficient  $\gamma_+$  is calculated using the Bromley method [1].

The primary nucleation, crystal growth and agglomeration kinetics of the neodymium oxalate are experimentally determined over a wide range of concentrations and temperatures according to phenomenological approaches.

#### 2.1. Nucleation

According to the classical nucleation theory, the primary nucleation rate can be expressed as follows:

$$R_N = A_N \exp\left[-\frac{B_N}{\left(\ln S\right)^2}\right] \tag{3}$$

where  $R_N$  stands for the number of nuclei formed per unit volume and time.  $A_N$  and  $B_N$  represent the nucleation kinetic parameters to be determined.

Primary nucleation is a fast process relative to mixing and the reagents have to be rapidly mixed in order to achieve a spatially homogeneous supersaturation. That is why, experimental runs are performed in a specific apparatus patented by the French Atomic Energy Commission and AREVA [2], shown in Fig. 1. This apparatus allows the reagent mixing state at molecular scale to be controlled. Using the chemical test "iodide-iodate" [3], it has been shown to achieve very efficient micromixing, which occurs in less than one millisecond.



Fig 1: Apparatus for the determination of primary nucleation: photo and principle description

The principle of this apparatus is based on the Nielsen's method [4]. The reagent solutions are rapidly mixed by a crossbow mechanism in a small tube (2 mm diameter and 10 cm length) in which a high supersaturation is achieved and the nucleation process occurs. At the outlet of the tube, the flow is instantaneously diluted into a large volume of mother liquor to get a drop in supersaturation. Nucleation process is therefore stopped and nuclei formed into the nucleation tube can grow slowly until they reach a detectable size range to be analyzed in a particle size analyzer. Agglomeration phenomena are avoided by adding gelatin (2 g/L) into the dilution volume. The nucleation rate can be easily deduced from the total number of nuclei formed in the nucleation tube [5]. This latter is estimated using the particle size distribution. Numerous of experiments have been performed with different supersaturation ratios and temperatures to fit equation (3). The homogeneous nucleation rate of the neodymium oxalate is expressed as the classical theory proposed by Volmer and Weber [6]:

$$R_N = 3 \times 10^{31} \exp\left[-\frac{67600}{RT}\right] \exp\left[-\frac{187}{(\ln S)^2}\right] \qquad 273 \text{ K} < T < 323 \text{ K}$$
(4)

### 2.2. Crystal growth

The crystal growth rate G is generally linked to the driving force by a power law:

(5)

$$G = k_{\sigma} s^{g}$$

where kg and g are the crystal growth kinetic parameters to be determined, s stands for the absolute supersaturation.

The crystal growth kinetic law is determined using a neodymium nitrate solution charged with a high amount of neodymium oxalate particles with an adjusted distribution. A small volume of oxalic acid is rapidly added so that the mass that precipitates doesn't exceed 5 % of the initial crystal mass. Under these conditions, the crystal growth is the predominant process, nucleation and agglomeration being negligible. The originality of the method is to follow the growth of the solid phase by tracking the evolutions in the liquid phase. As soon as, the oxalic acid is injected, the neodymium consumption in solution is continuously monitored thanks to a recirculation loop by spectrophotometric measurements in a 10 cm-cell. The inlet of the loop is equipped with a filter of a 2 $\mu$ m-porosity to stop particles. Experimental runs are performed in a batch glass tank reactor stirred by a marine propeller. The experimental set up principle is shown on Fig. 2.



Fig. 2: Experimental set-up for the crystal growth study (on the left) and example of the evolution of the neodymium concentration during a crystal growth experiment (on the right)

From the decrease of the neodymium concentration in solution (see Fig. 2), the kinetic parameters can be identified [5]. The crystal growth rate G is linked to the driving force as follows:

$$G = 2.9 \times 10^{-6} \exp\left(-\frac{14000}{RT}\right) \left(P_s\right)^{\frac{1}{5}} \left(S-1\right)$$
(6)

The crystal growth process is controlled by the surface integration into the crystal lattice, thanks to a screw dislocation mechanism [7].

#### 2.3. Agglomeration

Agglomeration phenomena of neodymium oxalate crystals are studied using a method adapted to loose agglomerates and fully detailed in [8]. Experiments are carried out in a continuous perfectly mixed precipitator where nucleation, growth and agglomeration occur simultaneously. Knowing primary nucleation and crystal growth rates, the mathematical treatment of experimental crystal size distributions leads to the neodymium oxalate agglomeration kernel:

$$\beta = 2.55 \times 10^{-7} I^{-0.70} S \dot{\gamma}^{-0.24} \exp\left(-\frac{40900}{RT}\right)$$
<sup>(7)</sup>

#### 3. Experimental investigations of neodymium oxalate continuous precipitation

All experimental runs are carried out in a continuous Mixed Suspension Mixed Product Removal (MSMPR) precipitator until reaching a steady-state. This precipitator is a 200 mL cylindrical glass tank reactor, equipped with a heating jacket and four stainless steel baffles, as shown in Fig. 3a. It is stirred by a stainless steel four 45° pitched blade turbine. The ratio between the tank diameter T, the impeller diameter D, the height h and the baffles' width b are as follows: H=T, D=T/3, h=T/3, b=T/10.



Fig. 3. a) 200 mL MSMPR precipitator. - b) SEM observation of neodymium oxalate agglomerates

Precipitation experiments are performed by mixing a neodymium nitrate solution with an oxalic acid solution under stoichiometric conditions according to Eq. (1). The mean residence time is 66.8 s in order to reach high supersaturation ratio values of about 200. Experiments are carried out at 20°C in identical chemical conditions, for two different shear rates. This one, assumed to be constant in the MSMPR precipitator, is calculated from the mean energy dissipation.

Table 1.	Operating	conditions and	parameters	obtained	during t	the preci	pitation ex	periments
	- p							

Run		21	18
Ν	rpm	1000	2000
$C_{Nd,0}$	mol.m <sup>-3</sup>	142.2	142.2
$C_{Ox,0}$	mol.m <sup>-3</sup>	213.7	213.7
ÿ	$s^{-1}$	362	1024
$L_{4,3}$	μm	65	41

#### 4. Precipitation model

Scanning Electron Microscopy (SEM) observations oxalates point out the formation of loose agglomerates (see Fig. 3b). In such a case, during precipitation, the solution is in contact with all elementary particles which make up the agglomerates, so that they can grow in the same way as single crystals in the suspension. This result leads us to develop a specific method, to solve the population balance, which distinguishes the behaviors of elementary particles (crystallites) from the particles [8].

The moments of the elementary particle population, at steady-state, are given by:

$$\frac{m'_{j}}{\tau} = j! R_n (G\tau)^j \qquad \text{for } j=0,1,2,...,2n-1 \tag{8}$$

And those of the particles can be expressed as follows:

$$\frac{m_j}{\tau} - \frac{m'_j}{\tau} = \frac{1}{2} \int_0^\infty \int_0^\infty \left[ \left( L^3 + \lambda^3 \right)^{j/3} - L^j \right] \beta(L,\lambda) \varphi(L) \varphi(\lambda) dL d\lambda$$
<sup>(9)</sup>

 $\beta(L,\lambda)$  is the frequency of the collisions between particles of sizes L and  $\lambda$  that are successful in producing a particle of volume  $L^3+\lambda^3$ .

The set of equations for the particles (Eq. 9) is solved using a quadrature closure based on the Chebyshev algorithm [9]. The moments are used to reconstruct the particle population density,  $\varphi(L)$ , by a spline approximation of degree m with n distinct knots:

$$s_{n,m}(L) = \sum_{i=1}^{n} p_i (L_i - L)_+^m \quad \text{with } u_+ = u H(u)$$
(10)

Where H is the Heaviside step function and so that the moments are preserved:

$$\int_{0}^{\infty} s_{n,m}(L) L^{j} dL = \mu_{j} = \int_{0}^{\infty} \varphi(L) L^{j} dL \quad \text{for } j=0,1,..,2n-1$$
(11)

The coefficients  $(p_i)$  and knots  $(L_i)$  are calculated from a three-term recurrence relation using the Chebyshev algorithm adapted from [9], this moment preserving spline approximation reconstruction is detailed in the appendix A.

#### 5. Results

The steady-state is reached after approximately 10 residence times. Slurry samples are then collected at the precipitator outlet and analyzed using a laser diffraction particle sizer analyzer (Malvern Mastersizer) to get the steady-state experimental particle size distributions. The size distributions are relatively narrow and volume mean sizes  $L_{4,3}$  ranging between 41 and 65 mm.



Fig. 4. Comparison of experiments (squares) and calculations (lines): a) Run 21 : 1000 rpm. - b) Run 18 : 2000 rpm

Taking into account the expression of the supersaturation ratio (2), the primary nucleation rate (4), the crystal growth rate (6) and the agglomeration kernel (7), the sets of moment equations for the crystallites (8) and particles (9) are calculated. The reconstruction of the particle size distribution, from the 6 first calculated moments (9), is then performed. The volume fractions of the experimental and reconstructed distributions, for the operating conditions presented in Table 1, are compared in Fig. 4.

The sizes of the particle predicted at steady state, for the 2 stirring rates, are in very good agreement with the experimental measurements. Other operating conditions have been also studied, yielding to satisfactory agreements between experimental and calculated particle size distributions.

### 6. Conclusion

From kinetic laws acquired for nucleation, growth and agglomeration by fitting experiments and observing the formation of loose agglomerates, a model based on two population balances using the moment approach, has been applied to neodymium oxalate precipitation. The moments calculated are used to reconstruct the size distribution thanks to an algorithm due to Chebyshev and a spline approximation. The comparison with the experimental distributions shows very good agreement. The model is expected to be used to optimize industrial processes and facilitate the design of future installations.

#### Acknowledgements

The authors want to thank AREVA NC for its financial support.

#### References

[1] Lalleman S., Bertrand M., Plasari E., Sorel C., Moisy P., Determination of the Bromley contributions to estimate the activity coefficients of neodymium electrolytes, Chem Eng Sc 2012,77,189-195

[2] Bertrand M., Baron P., Plasari E., Lorrain B., Patent N° EN 04/50637 31/03/2004

[3] Guichardon P., Falk L., Andrieu M., 2001, "Experimental comparison of the iodide-iodate and the diazo coupling micromixing test reactions in stirred reactors", Trans ICHemE, 79 (A), 906-914

[4] Nielsen A.E., Kinetics of precipitation, Oxford, 1964

[5] Bertrand-Andrieu M., Plasari E., Baron P., "Determination of nucleation and crystal growth kinetics in hostile environment – Application to the tetravalent uranium oxalate U(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2,6</sub>H<sub>2</sub>O", Can. J. Chem. Eng., Vol. 82, 2004, 930-938

[6] Volmer M. and A. Weber, Zeitschrift für Phyikalische Chemie 119, 277-301 (1926)

[7] Burton W.K., N. Cabrera and F.C. Franck, "The Growth of Crystals and the Equilibrium Structure of Their Surfaces", Phil. Tran. Royal Soc. of London 243, 299 - 358 (1951)

[8] Lalleman S., Bertrand M., Plasari E., Physical simulation of precipitation of radioactive element oxalates by using the harmless neodymium oxalate for studying the agglomeration phenomena, J Crystal Growth 2012,342,42-49

[9] Gautschi W., Orthogonal Polynomials : Computation and Approximation. Oxford Science Publications, 2004

### Appendix A. Moment-preserving spline approximation reconstruction

Substituting (10) into (11) yields, since  $L_i > 0$  to:

$$\sum_{i=1}^{n} p_i \int_0^{L_i} L^j (L_i - L)^m dt = \int_0^\infty L^j \varphi(L) dL, \quad j = 0, 1, \dots, 2n - 1$$
(12)

The left hand side can be seen, through m integrations by parts, as :

$$\sum_{i=1}^{n} p_i \int_0^{L_i} L^j (L_i - L)^m dt = \frac{m!}{(j+1)(j+2)\dots(j+m+1)} \sum_{i=1}^{n} p_i L_i^{j+m+1}$$
(13)

The Right Hand Side (RHS), is similarly transformed by m+1 integrations by parts.

Assuming :

- $\varphi \in C^{m+1}(\mathfrak{R}_+),$ (i)
- (ii)
- the first 2n moments of  $\varphi$  exist,  $\varphi^{(j)}(L)=o(L^{-2n-j})$  when  $L \rightarrow \infty$ , j=0,1,2,...,m(iii)

We infer the convergence of the integral of the righ hand side of (14):

$$\int_{0}^{\infty} L^{j} \varphi(L) dL = \frac{(-1)^{m+1}}{(j+1)(j+2)\dots(j+m+1)} \int_{0}^{\infty} L^{j+m+1} \varphi^{(m+1)}(L) dL$$
(14)

Comparing (13) and (14), we see that (14) is equivalent to :

$$\sum_{i=1}^{n} (p_i L_i^{m+1}) L_i^j = \int_0^\infty \left[ \frac{(-1)^{m+1}}{m!} L^{m+1} \varphi^{(m+1)}(L) \right] L^j dL, \quad j = 1, 2, \dots, 2n-1$$
(15)

Since the integrals of the RHS of (15) converge, these equations state that the  $L_i$  are the nodes and that the  $p_i L_i^{m+1}$  are the weights of the n-point Gauss quadrature for the measure  $\frac{(-1)^{m+1}}{m!} L^{m+1} \varphi^{(m+1)}(L) dL$ .

Comparing again (13) and (14), we have :

$$\sum_{i=1}^{n} (p_i L_i^{m+1}) L_i^j = \frac{(j+1)(j+2)\dots(j+m+1)}{m!} \int_0^\infty \varphi(L) L^j dL, \quad j = 1, 2, \dots, 2n-1$$
(16)  
=  $\frac{(j+1)(j+2)\dots(j+m+1)}{m!} \mu = \xi \quad i = 1, 2, \dots, 2n-1$ (17)

$$\frac{(j+1)(j+2)\dots(j+m+1)}{m!}\mu_j = \xi_j, \quad j = 1, 2, \dots, 2n-1$$
(17)

The three-term recurrence relation of the classical Chebyshev algorithm is applied to the modified moments  $\xi_{j}$ defined by the RHS of (17) to compute the nodes and weights of the quadrature which also uniquely determine the coefficients of the spline approximation  $(p_i, L_i)$ .

# **CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES**

J'ai pu commencer à appréhender toute la complexité et toutes les difficultés liées à la maîtrise des réactions de précipitation dès mes premières années de recherche lors de mon doctorat, consacré à la précipitation des oxalates d'actinides et de lanthanides. Les procédés de précipitation sont d'une manière générale associés à de forts enjeux industriels qui portent à la fois sur le génie du design cristallin et le contrôle des opérations industrielles. L'objectif est de maîtriser la qualité et la composition des particules solides obtenues en sortie du réacteur afin de répondre à des spécifications préétablies. La qualité est principalement caractérisée par la structure interne cristallographique et par la morphologie qui détermine l'aspect externe de la particule. Quant à la composition, elle est extrêmement délicate à maîtriser dans le cas des solutions solides, du fait notamment de sa sensibilité vis-à-vis des phénomènes de micromélange. Les contraintes associées aux études décrites dans ce mémoire sont d'autant plus strictes qu'elles s'appliquent à de la matière radioactive.

Au travers de ma thèse, j'ai commencé par m'intéresser aux aspects thermodynamiques et cinétiques, avec la description de l'état de sursaturation des solutions et la détermination des lois cinétiques. Par la suite, j'ai eu l'opportunité professionnelle de pouvoir poursuivre ces études de compréhension des mécanismes impliqués dans les réactions de précipitation et d'étendre mes recherches à d'autres domaines, tels que la thermohydraulique ou les méthodes numériques, en me penchant sur les écoulements au sein des réacteurs ainsi que sur la problématique de la résolution du bilan de population. En effet, l'étude des procédés de précipitation offre l'immense avantage de concerner des disciplines variées, que j'ai pu aborder au travers d'études aussi bien expérimentales que numériques.

Pour mener à bien ces recherches, j'ai eu la chance de travailler en collaboration avec des équipes universitaires et industrielles, reconnues pour leur expertise.

Ma première collaboration a été avec le Laboratoire Réactions et Génie des Procédés de Nancy, qui se poursuit, depuis, au travers de thèses, de stages ou d'occasions privilégiées d'échanges à la fois scientifiques et techniques extrêmement profitables sur des thématiques très spécialisées.

Ma collaboration avec le Service de Simulation Thermohydraulique du CEA Grenoble a porté à la fois sur des aspects expérimentaux avec des acquisitions de champs de vitesses locales par anémométrie laser et sur des aspects modélisation avec la mise au point de schémas numériques hydrodynamiques. Cela m'a permis de me familiariser avec la mécanique des fluides numérique, qui est désormais fortement présente dans les études de génie chimique, et de prendre pleinement conscience que, bien que les codes de calcul soient de plus en plus complets et offrent de plus en plus de facilité, leur application nécessite de l'expertise dans l'analyse des choix des modèles, notamment pour la turbulence dont la modélisation reste l'une des plus grande difficultés dans les simulations.

Concernant la partie mathématique appliquée associée à la résolution du bilan de population, je me suis rapprochée de chercheurs du CEA (Saclay, Cadarache et Marcoule), car même si les équations du bilan de population sont loin d'être nouvelles, leur résolution en vue d'aboutir aux distributions de taille nécessite des développements numériques, notamment dans la perspective d'un couplage à un calcul CFD.

Enfin, les études menées sur la compréhension des mécanismes élémentaires nécessitant des outils de caractérisation spécifiques, j'ai entretenu des liens très étroits avec les laboratoires d'analyse du CEA Marcoule, le Laboratoire d'Etude des Matériau d'Actinides et le Laboratoire de Métallographie et d'Analyses Chimiques, avec qui nous avons pu breveter de nouvelles techniques.

Mes travaux m'ont amenée à intervenir en tant qu'expert auprès d'AREVA, tout d'abord dans le cadre du recyclage du combustible irradié avec la branche *Nuclear Cycle* d'AREVA (AREVA NC), puis sur les procédés d'extraction de l'uranium et la fabrication du combustible nucléaire avec la branche AREVA *Mines*.

Mes activités professionnelles m'ont également permis de travailler avec des équipes américaines dans le cadre du recyclage de leur plutonium militaire stocké à Savannah River, mais aussi japonaises à propos de leur usine de retraitement à Rokkashomura ou encore européennes dans le cadre de réseaux.

Mes travaux s'inscrivent dans des problématiques à forts enjeux industriels dans le cadre à la fois des usines actuelles et du futur avec les nouvelles générations de réacteurs. Elles interviennent en soutien au fonctionnement des ateliers industriels, mais aussi pour le dimensionnement et le choix de nouveaux procédés répondant aux exigences d'un nucléaire durable.

Les contraintes imposées par la manipulation de matière radioactive m'ont conduit à adapter les approches décrites dans la littérature. Ainsi, pour chacun des mécanismes, nucléation, croissance cristalline ou agglomération, j'ai proposé de nouvelles méthodes originales, soit du point de vue théorique, soit du point de vue technologique, et qui ont toutes fait l'objet de publications. Le dispositif breveté pour la nucléation continue encore aujourd'hui à être utilisé pour des mesures de cinétiques de nucléation primaire que ce soit au CEA ou par d'autres sociétés. Les lois cinétiques déterminées sont toujours appliquées dans les codes en tenant compte des écarts à l'idéalité pour simuler le fonctionnement quotidien des usines. Une autre avancée importante correspond à l'expression de la sursaturation dans le cas des solutions solides. La nouveauté réside dans le formalisme proposé qui s'adapte à tout type de composé mixte. Du point de vue hydraulique, outre l'aspect novateur de la modélisation par simulation des grands tourbillons, le réacteur à effet vortex joue un rôle central dans le retraitement du combustible irradié puisqu'il permet de traiter la totalité du plutonium actuellement produit en France pour EDF, mais aussi pour des clients étrangers. Les modélisations hydrodynamiques ont généralement des « espérance de vie » plus limitées en raison de l'évolution rapide des systèmes informatiques. Cependant, en ayant choisi de développer une modélisation par approche LES, nos simulations devraient rester d'actualité quelques années encore. Quant au modèle de micromélange, il correspond à une avancée significative pour des applications plus universelles dans le domaine du génie chimique ; il joue un rôle prépondérant dans le cas des solutions solides.

Enfin, sur la base des études thermodynamiques, cinétiques et hydrodynamiques, j'ai proposé une modélisation globale de type hybride combinant modèle multizone et CFD, qui a le mérite de constituer un premier outil particulièrement utile dans le domaine nucléaire en vue du dimensionnement, de l'optimisation ou de l'adaptation des procédés de précipitation. Ce couplage turbulence - chimie présentée peut être appliqué à tout autre système de précipitation moyennant la connaissance des données à l'équilibre, des lois cinétiques et des schémas d'écoulement.

Mes recherches ont ainsi permis d'aboutir à la mise en place d'une démarche générale pour étudier les précipitations et les coprécipitations d'actinides et de lanthanides. Sont désormais disponibles des méthodes adaptées à la manipulation de matière radioactive pour déterminer les propriétés thermodynamiques et les lois cinétiques de nucléation, croissance et agglomération, des outils pour modéliser l'hydrodynamique et les phénomènes de micromélange et un couplage CFD - bilan de population pour simuler les procédés de précipitation dans leur globalité. Mes travaux ont pu être valorisés au travers de publications ou de participations à des congrès nationaux (CRISTAL, SFGP, journées thématiques...) ou internationaux, dédiés soit à l'industrie du nucléaire, soit à la thématique de la précipitation - cristallisation selon un point de vue théorique ou plus tourné vers les préoccupations des industriels. J'ai notamment été membre du comité scientifique international d'organisation de Collaborative Conference on Crystal Growth (3CG) qui s'est tenu à Orlando en 2012.

C'est avec un grand plaisir que j'ai pu coencadrer trois thèses et deux post-doctorats ; deux ont été récompensés par le prix annuel de la société française de l'énergie nucléaire (SFEN) appuyant ainsi les avancées significatives qui ont pu être réalisées. Le post-doctorat de B. Zoppé a été récompensé en 2009 pour ses applications industrielles et la thèse de S. Lalleman a été récompensée en 2012 pour les améliorations apportées du point de vue de la sûreté nucléaire.

Pour conclure, je dirais que la force de mes travaux est d'avoir pu réunir différentes thématiques afin d'aboutir à une compréhension fine et une représentation précise des phénomènes, mais aussi de reposer sur des études à la fois expérimentales et numériques. Le chemin est encore long pour garantir une compréhension et une maîtrise parfaites des réactions de précipitation et de coprécipitation, qui, encore aujourd'hui, font appel à des connaissances empiriques.

En effet, l'ensemble des thématiques que j'ai pu aborder appellent à la poursuite des études afin d'étendre leurs applications à des systèmes plus complexes, tels que les coprécipitations de solutions solides, les procédés en lit fluidisé ou la prise en compte des effets des impuretés sur les mécanismes.

Du point de vue des composés mixtes, le défi est de pouvoir prédire non seulement la composition de la phase solide formée, mais également la distribution exacte de la composition au sein même de la particule, depuis le cœur jusqu'à sa surface. Ces compositions sont fortement dépendantes des conditions chimiques et hydrodynamiques et, notamment, du micromélange qui joue un rôle clef dans l'évolution de la distribution de la composition au sein des particules solides. Si dans un réacteur parfaitement mélangé, les conditions constantes conduisent à la formation de cristaux de composition homogène, il en est tout autre dans le cas de schémas d'écoulement plus complexes. Les techniques de déterminations des lois cinétiques devront être adaptées, en particulier au niveau des modèles mathématiques de façon à pouvoir prendre en compte la variation de la composition de la phase solide.

Du point de vue hydrodynamique, les études concernent désormais les développements polyphasiques afin d'étudier le comportement propre des cristaux formés au sein du réacteur au cours de la réaction de précipitation.

En termes de procédé, il s'agit de développer l'application d'autres technologies, telles que le lit fluidisé, à la précipitation/coprécipitation des actinides. Les modélisations à mettre en place devront très certainement être de type bidirectionnel pour représenter l'impact de la présence de la phase solide sur les champs d'écoulements. Dans le cas des procédés de coprécipitation, les modélisations devront inclure les phénomènes de compétition réactionnelle entre les différentes phases susceptibles de se former.
Tous ces axes de réflexion, discutés dans les différents chapitres, nous promettent de passionnantes et captivantes études à la fois théoriques et appliquées, accompagnées de thèses audacieuses, de discussions scientifiques circonstanciées ainsi que de nombreuses publications !

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- Aoun, M., E. Plasari, R. David, J. Villermaux, 1996. Are barium sulphate kinetics sufficiently known for testing precipitation reactor models ?. Chemical Engineering Science, 51(10), 2449-2458.
- Armenante, P.M., D.J. Kirwan, 1989, Mass transfert to microparticles in agitated systems. Chemical Engineering Science, 44, 2781-2796.
- Astilleros, JM., C. M. Pina, L. Fernandez Diaz and A. Putnis, 2003. Supersaturation functions in binary solid solution-aqueous solution systems. Geochimica et Cosmochimica Acta. 67 (9), 1601-1608.
- Aubin J., Fletcher D.F., Xuereb C., 2004. Modelling turbulent flow in stirred tanks with CFD: the influence of the modelling approach, turbulence model and numerical scheme Exper. Therm. Fluid Sc. 28 (5), 431-445.
- Auchapt, P., Ferlay, A., 1981. Appareil à effet vortex pour la fabrication d'un procédé. Brevet FR 1 556 996.
- Baldyga J.J., Bourne J.R., 1989. Simplification of micromixing calculations. Part 1: derivation and application of new model. Chem. Eng. J., 42, 83.
- Baldyga J.J., Bourne J.R., 1989. Simplification of micromixing calculations. Part 1: derivation and application of new model. Chem. Eng. J. 42, 83.
- Baldyga, J.J., Bourne, J.R., 1984. A fluid approach to turbulent mixing and chemical reaction. Part I: Inadequacies of available methods. Part II: Micromixing in the light of turbulence theory. Part III: Computational and experimental results of the new micromixing model. Chem. Eng. Commun. 28, 231-281
- Bezzo, F., Macchietto, S., Pantelides, C.C., 2004. A general methodology for hybrid multizonal/CFD models Part I. theoretical framework. Computers and Chemical Engineering. 28, 501-511.
- Bromley, L.A., 1973. Thermodynamic properties of strong electrolytes in aqueous solutions. AIChE Journal. 19, 313-320.
- Burton, W.K., N. Cabrera, F.C. Franck, 1951. The Growth of Crystals and the Equilibrium Structure of Their Surfaces. Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences. 243(866), 299-358.
- Chapelet-Arab, B., G. Nowogrocki, F. Abraham and S. Grandjean, 2005. U(IV)/LN(III) unexpected mixed site in polymetallic oxalato complexes. Part II. Substitution of U(IV) for Ln(III) in the new oxalates (N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)Ln(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)2·nH<sub>2</sub>O (Ln=Nd, Gd). Journal of Solid State Chemistry. 178 (10), 3055-3065.
- Charrin, N., Moisy, P., Garcia-Argote, S., Blanc, P., 1999. Thermodynamic study of the ternary system Th(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> / HNO<sub>3</sub> / H<sub>2</sub>O. Radiochimica Acta. 86, 143–149.

- Costenoble, S., 2009. Modélisation de la coprécipitation d'oxalates mixtes d'uranium et de plutonium dans le cadre du recyclage du combustible nucléaire : solubilité des solutions solides oxalate. Thèse USTL
- Courtaud, B., Thiry, J. and Auger, F., 2010. Patent, France, WO 2010/051855.
- Davies, C.W., 1962. Ion association, Butterworths, London.
- Djogic, R., Cuculic V., Branica M., 2005. Croatica Chemica Acta. 4, 575-580.
- Doremus, R.H., 1970. Precipitation and crystal growth from solution. Croat. Chem. Acta, 42, 293-298.
- Eysseric C., 1994. Modélisation du fonctionnement d'un précipitateur à effet vortex, thèse INPL.
- Fernandez, D.P., Goodwin, A.R.H., Lemmon, E.W., Levlet Sengers, J.M.H., Williams, R.C., 1997. A formulation for the static permittivity of water and steam at temperatures from 238 K to 873 K at pressures up to 1200 MPa, including Derivatives and Debye-Hückel coefficients. J. Phys. Chem. Ref. Data, 26, 1125-1166.
- Fox R.O., 1996. Computational methods for turbulent reacting flows in the chemical process industry. Revue de l'institut Français du pétrole, 51(2), 215.
- Garside J., 1971. The concept of effectiveness factors in crystal growth. Chem. Eng. Sci. 26, 1425–1431.
- Gautschi W., 2004. Orthogonal Polynomials : Computation and Approximation. Oxford Science Publications.
- Gosman A.D., Pun W.M., Runchal A.K., Spalding D.B., Wolfshtein M., 1969. Heat and mass transfer in recirculating flows. Academic press.
- Grenthe I., Lagerman B., 1993. Radiochim. Acta, 61, 169-176.
- Grenthe I., 2004. In Chemical Thermodynamics of Uranium, ed. OECD Nuclear Energy Agency, 244, 562, 694, 697.
- Guichardon, P., L. Falk., 2000. Characterisation of micromixing efficiency by the iodide iodate reaction system. Part I: experimental procedure. Chemical Engineering Science. 55, 4233-4243.
- Guillaumont, R., T. Fanghanel, J. Fuger, I. Grenthe, V. Neck, D. A. Palmer, M. H. Rand, 2003. Update on the chemical thermodynamics of uranium, neptunium, plutonium, americium and technetium. Elsevier B.V. Amsterdam.
- Gurevich, A. M., 1961. The problem of the complex nature of uranium compounds. Radiokhimiya. 3, 321-338.

- Hamer, W.J., Wu, Y.C., 1972. Osmotic coefficients and mean activity coefficients of uniunivalent electrolytes in water at 25°C. J. Phys. Chem. Ref. Data. 1, 1047–1100.
- Hjertager L.K., Hjertager B.H., Solberg T., 2002. CFD modelling of fast chemical reactions in turbulent liquid flows. Computers and Chemical Engineering, 26, 507-515.
- Hjertager L.K., Osenbroch J., Hjertager B.H., Solberg T, 2000. Validation of the eddy dissipation concept for fast chemical reactions in turbulent flows. Chemical Reaction Engineering.
- Hounslow M.J, 1992. Nucleation, Growth and aggregation rates from steady-state experimental data. AIchE Journal, 36 (11).
- Jiménez C., Ducros F., Cuenot B., Bédat B., 2001. Subgrid scale variance and dissipation of in large eddy simulations. *Physics of Fluids*, 13 (6), 1748-1754.
- Jeong J., Hussain F., 1995. On the identification of a vortex. J. Fluid Mech., 285, 69-94.
- Kader B., 1993. Temperature and concentration profiles in fully turbulent boundary layers. Int. J. Heat Mass Transfer. 24 (9), 1541-1544.
- Kashchiev D., 2000. Nucleation : Basic theory with applications. Butterworth-Heinemann. Oxford
- Kashchiev D., van Rosmalen G.M., 2003. Review : nucleation in solutions revisited. Cryst. Res. Technol. 38 (7-8), 555-574.
- Katz, JJ., Seaborg, GT., Morss, LR., 1986. The chemistry of the actinide elements. USA
- Kirkova E., Djarova M., 1979. In Industrial Crystallization, 78, 81, Eds E.J. De Jong and Jancie S.J. Amsterdam.
- Kumar, S., Ramkrishna, D., 1996. On the solution of population balance equations by discretization—I. A fixed pivot technique. Chemical Engineering Science 51 (8), 1311-1332
- Laval, P., J.B. Salmon, M. Joanicot., 2007. A microfluidic device for investigating crystal nucleation kinetics. Journal of Crystal Growth. 303(2), 622-628.
- Lippmann F., 1980. Phase diagrams depicting aqueous solubility of binary mineral systems. N. Jb. Miner. Abh. 139 (1), 1-25.
- Magnussen B.F., Hjertager B.H., 1976. On mathematical modeling of turbulent combustion. In Proc. 16th Int. Symp. on Combustion. The Combustion Institute. Pittsburg USA, 719–727.

- Mathieu B., 2004. A 3D parallel implementation of the front-tracking method for two-phase flows and moving bodies. Proc. 177ème Session Société Hydrotechnique de France, Advances in the modelling methodologies of two-phase flows, Lyon France, November 2004.
- McCabe WL., 1929. Crystal growth in aqueous solution. I Theory. Industrial and Engineering Chemistry. 21, 30-33.
- Michard G., 1986. Dissolution d'une solution solide : compléments et corrections. Bull. Minéral. 109, 239-251.
- Nagata S., K. Yamamoto, M. Ujihara, 1958. Flow patterns of liquid in cylindrical mixing vessel without baffles. Mem. Fac. Engng. Kyoto Univ, 20, 336-349.
- Nagata, S., 1975. Mixing: Principle and Applications. Wiley.
- Nancollas G.H., Gardner G.L., 1974. Kinetics of crystal growth of calcium oxalate monohydrate. J. Crystal Growth, 21, 267-276.
- Nicoud F., Ducros F., 1999. Subgrid-scale stress modelling based on the square of the velocity gradient tensor, Flow, Turbulence and Combustion, 62, 183-200.
- Nielsen, A.E., 1961. Acta. Chem. Scand. 4, 441.
- Nielsen, A.E., 1964. Kinetics of precipitation, Pergamon. Oxford.
- Nielsen, A.E., 1969. Nucleation and growth crystals at high supersaturations. Kristall und Technik. 4(1), 17-38.
- Nielsen, A.E., 1984. Electrolyte crystal growth mechanisms. J. Crystal Growth, 67, 289-310
- Pitzer, K.S., 1991. Activity coefficients in electrolytic solutions, CRC Press, Boca Raton.
- Poinsot T., Veynante D., 2005. Theoretical and Numerical Combustion, Edwards editor.
- Prieto, M., A. Putnis and L. Fernandez Diaz, 1993. Crystallization of Solid-Solutions from Aqueous-Solutions in a Porous-Medium - Zoning in (Ba,Sr)SO<sub>4</sub>. Geological Magazine. 130 (3), 289-299.
- Putnis, A., C.M. Pina, J.M. Astilleros, L. Fernandez Diaz, M. Prieto, 2003. Nucleation of solid solutions crystallizing from aqueous solutions. Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series a-Mathematical Physical and Engineering Sciences, 361 (1804), 615-631.
- Putnis, A., M. Prieto and L. Fernandez Diaz, 1995. Fluid Supersaturation and Crystallization in Porous-Media. Geological Magazine. 132 (1), 1-13.

- Rand M., Fuger J., Neck V., Grenthe I., Rai D., 2008. In *Chemical Thermodynamics*, ed. OECD Nuclear Energy Agency, vol. 11, pp. 705,712,727,735,740.
- Rard, J.A., Miller, D.G., 1979. Isopiestic determination of the activity coefficients of some aqueous rare earth electrolyte solutions at 25°C. 4. La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Pr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, and Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, J. Chem. Eng. Data. 24, 348-353.
- Shriver, D.F., Atkins, P.W., 2001. Inorganic Chemistry, DeBoeck University, 43-44.
- Shtukenberg, A.G., Punin, Y.O., Azimov, P., 2006. Crystallization kinetics in binary solid solution-aqueous solution systems. American Journal of Science, 306 (7), 553-574.
- Shtukenberg, A.G., Punin, Y.O., Azimov, P., 2007. Crystallization kinetics in binary solid solution aqueous solution systems. Journal of Science. 307, 1046-1050.
- Sillèn L.G., 1967. The Ocean as a Chemical System. Science. 156, 1189–1197.
- Smagorinsky J., 1963. General circulation experiments with the primitive equations. I: The basic experiment. Month. Weath. Rev. 91(3), 99-165.
- Smoluchowski, MV., 1917. Mathematical theory of the kinetics of the coagulation of colloidal solutions. Z. Phys. Chem. 92, 129-168.
- Söhnel O. and Mullin JW., 1988. J. Colloid Interface Sci. 123, 43.
- Söhnel, O., Garside, J., 1992. Precipitation: basic principles and indutrial applications, Butterworth-Heinemann Ltd GB.
- Söhnel, O., J.W. Mullin., 1988. Interpretation of crystallization induction periods. Journal of Colloid and Interface Science. 123(1), 43-50.
- Spedding F.H., Weber, H.O., Saeger, V.W., Petheram, H.H., Rard, J.A., Habenschuss, A., 1976. Isopiestic determination of the activity coefficients of some aqueous rare earth electrolyte solutions at 25°C. 1. The rare earth chlorides. J. Chem. Eng. Data. 21, 341-360.
- Thorstenson, D.C., Plummer, L. N., 1977. Equilibrium Criteria for 2-Component Solids Reacting with Fixed Composition in an Aqueous Phase Example - Magnesian Calcites. American Journal of Science. 277 (9), 1203-1223.
- Vercouter, T., B. Amekraz, C. Moulin, E. Giffaut, P. Vitorge, 2005. Inorg. Chem. 44, 7570-7581.
- Villermaux J., Falk L., 1994. A generalized mixing model for initial contacting of reactive fluids. Chem. Eng. Sci. 49, 5127-5140.
- Vitorge, P., 2008. Law Mass action for co-precipitation. Rapport CEA CEA-R-6193. Saclay.

Volmer, M., A. Weber, 1926. Keimbildung in tibersätting gebilden. Zeitschrift für physikalisch Chemie. 119, 277-301.

Walton AG. 1969. Nucleation. AC Zettlemoyer Ed. Dekker New York. 225-243.

- Xuereb C., Poux M., Bertrand J., 2006. Agitation et mélange Aspects fondamentaux et applications industrielles. Dunod.
- Yang, M., H. Y. Wei., 2006. Application of a neural network for the prediction of crystallization kinetics. Industrial & Engineering Chemistry Research. 45(1), 70-75.