HAL
open science

Précipitation continue de produits minéraux : étude de l'influence des conditions de mélange à la précipitation sur les caractéristiques d'oxydes mixtes de cérium et de zirconium

Nicolas Di Patrizio

▶ **To cite this version:**

Nicolas Di Patrizio. Précipitation continue de produits minéraux : étude de l'influence des conditions de mélange à la précipitation sur les caractéristiques d'oxydes mixtes de cérium et de zirconium. Génie chimique. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2015. Français. NNT : 2015ENMP0001 . tel-01139348

HAL Id: tel-01139348

https://pastel.hal.science/tel-01139348v1

Submitted on 4 Apr 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

École doctorale n° 432: SMI

Doctorat ParisTech

T H È S E

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École nationale supérieure des mines de Paris

Spécialité " Génie des Procédés "

présentée et soutenue publiquement par

Nicolas DI PATRIZIO

le 26 janvier 2015

Précipitation continue de produits minéraux

Etude de l'influence des conditions de mélange à la précipitation sur les caractéristiques d'oxydes mixtes de cérium et de zirconium

Directeurs de thèse : **Jean-François HOCHEPIED**
AlainGAUNAND

Jury

MmeFabienne ESPITALIER, Professeur, RAPSODEE, Ecole des Mines d'Albi	Rapporteur
M.AlainDEMOURGUES, Directeur de Recherche, ICMCB, Bordeaux	Rapporteur
M. Frédéric GRUY, Professeur, LGF, Ecole des Mines Saint Etienne	Examinateur
M. Jérôme MORCHAIN, Maître de Conférences, LISBP, INSA Toulouse	Examinateur
M. Alain GAUNAND, Professeur, CTP, Ecole des Mines Paris	Examinateur
M. Jean-François HOCHEPIED, Chargé de Recherche, MAT, Ecoledes Mines Paris	Examinateur
M. Dominique HORBEZ, Docteur, Solvay	Invité

T H È S E

MINES ParisTech
Centre des Matériaux
10 rue Henri-Auguste Desbruères, 91100 Corbeil-Essonnes

Remerciements

Je remercie les rapporteurs Mme Fabienne Espitalier et M. Alain Demourgues pour l'intérêt qu'ils ont accordé à ce travail, ainsi que M. Frédéric Gruy et M. Jéröme Morchain pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Je remercie mes directeurs de thèse MM. Alain Gaunand et Jean-François Hochepied, pour leur encadrement. Un remerciement spécial à Jean-François pour sa disponibilité, son écoute et ses précieux conseils pendant ces trois années. Je te souhaite le meilleur pour la suite et d'avoir pleins de post-doctorants, doctorants et stagiaires prêts à exploiter et optimiser tous les nouveaux équipements du laboratoire !

Je remercie la société Solvay pour avoir financé ce sujet. Un grand merci à MM. Dominique Horbez, Julien Hernandez et Mme Lama Itani pour leur encadrement. Je remercie également MM. Marc Bagnaro et Pascal Pitiot pour nos nombreuses discussions, qui m'ont permis de mieux appréhender les phénomènes de mélange de solutions. Un grand merci à Mme Anne-Marie Destrem et M. Jean-Claude Magne pour leur aide lorsque je manipulais au CRI Paris.

Je remercie tous mes collègues du SCPI : Anne-Laure, Kinga et Rachel qui m'ont transmis le savoir-faire du SCPI et qui sont depuis parties vers de nouvelles aventures; Khalil et Adeline qui ont repris le flambeau de la synthèse de nanoparticules; Patrick, avec qui j'ai pu avoir de nombreux débats passionnants et passionnés, agrémentés d'un soupçon de mauvaise foi; Thierry, innovateur, bricoleur, manager qui, j'espère, obtiendra le financement de sa start-up. Enfin, un grand merci à Alexandre pour ces trois années passées ensemble, nos discussions, tes encouragements et ton soutien. Bon courage pour la fin !

Je remercie mes collègues de l'UCP, dirigé par M. Walter Fürst. Un remerciement particulier à Elise Provost qui m'a beaucoup aidé, spécialement sur les analyses Raman.

Enfin merci à ma famille, mes frères et sœurs et mes parents qui m'ont soutenu durant ces trois années. Merci à mes amis qui m'ont encouragé et aidé, spécialement Carole pour sa relecture attentive des annexes de ce manuscrit.

Enfin un grand merci à Laura pour sa présence tout simplement indispensable.

Notations 7

Introduction générale 15

1. Impact du mélange sur la précipitation de particules et propriétés physico-chimiques des oxydes de cérium et de zirconium. 17

1.1. Le mélange 17

1.1.1. Les processus de mélange 17

1.1.2. Influence du mélange sur un système chimique 23

1.1.3. Les micro-mélangeurs 24

1.1.4. Paramètres influençant le mélange 25

1.2. La précipitation de particules 28

1.2.1. Les processus de précipitation 28

1.2.2. La co-précipitation 34

1.2.3. Résumé des paramètres mis en jeu 38

1.2.4. L'influence du mélange sur la précipitation de particules 38

1.3. Les oxydes de cérium et de zirconium 41

1.3.1. L'oxyde de cérium 41

1.3.2. L'oxyde mixte de cérium et de zirconium 47

1.4. Conclusions et stratégie de l'étude 51

2. Montage expérimental 55

2.1. Introduction 55

2.2. Contraintes expérimentales et choix effectués 56

2.2.1. Géométrie des mélangeurs 56

2.2.2. Choix des pompes et des tubulures 58

2.3. Présentation du montage expérimental 60

2.3.1. Eléments nécessaires au bon fonctionnement de l'installation 60

2.3.2. Ajouts facultatifs 63

2.3.3. Automatisation du système : programmation sur Labview 66

2.3.4. Aspects liés à la sécurité 74

2.4. Démarrage de l'installation et fonctionnement en précipitation 75

2.4.1. Démarrage de l'installation 75

2.4.2. Etude de la répétabilité du mélange dans l'installation 81

2.4.3. Fonctionnement de l'installation en précipitation 81

3. Caractérisation et modélisation du mélange en mélangeur rapide à l'aide du système réactionnel de Villermaux-Dushman. 87

3.1. Introduction 87

3.2. Choix d'une méthode expérimentale de caractérisation du mélange 88

3.2.1. Revue des différentes méthodes expérimentales décrites dans la littérature...88

3.2.2. Le système réactionnel de Villermaux Dushman 91

3.2.3. Indice de ségrégation 94

3.3. Mise en place du protocole expérimental 97

3.3.1. Etalonnage de l'appareil UV 97

3.3.2. Choix des concentrations 98

3.3.3. Protocole expérimental.....101

3.4. Variation de l'indice de ségrégation mesuré en fonction des débits d'entrée des solutions et de la géométrie du mélangeur.....102

3.4.1. Débit d'alimentation compris entre 10 et 30L/h.....102

3.4.2. Débit d'alimentation compris entre 6 et 15L/h.....108

3.4.3. Comparaison des performances de deux mélangeurs homothétiques 110

3.4.4. Mesure d'un indice de ségrégation en réacteur semi-fermé agité.....112

3.4.5. Conclusions 113

3.5. Revue bibliographique des modèles de mélange lagrangien.....114

3.5.1. Modèle de Coalescence-Redispersion 114

3.5.2. Les modèles de micro-mélange par diffusion 115

3.5.3. Modèle de mélange par Engouffrement-Déformation-Diffusion (EDD) [5].....117

3.5.4. Modèle de mélange limité par l'Engouffrement.....123

3.5.5. Modèle d'interaction par échange avec la moyenne 126

3.5.6. Modèle d'alimentations ségrégées 128

3.5.7. Le modèle généralisé de mélange.....129

3.6. Application du modèle de l'engouffrement : estimation d'un temps de mélange à partir des expériences de Villermaux-Dushman 130

3.6.1. Le modèle de l'engouffrement à iso-volume 130

3.6.2. Application du modèle pour estimer un temps de mélange à partir du système réactionnel de Villermaux-Dushman 135

3.7. Comparaison du modèle de l'engouffrement avec une simulation numérique de l'écoulement.....159

3.8. Conclusions.....163

4. Impact du mélange sur les propriétés de particules d'oxydes mixtes de cérium et de zirconium. 167

4.1. Introduction 167

4.2. Impact du mélange sur les propriétés catalytiques des particules. 169

4.2.1. Procédé de synthèse des particules.....169

4.2.2. Méthodes de caractérisation des particules calcinées.....172

4.2.3. Evaluation des performances de mélange.....175

4.2.4. Analyse des particules calcinées.....177

4.2.5. Conclusions 190

4.3. Etude des particules en sortie du réacteur de mélange 191

4.3.1. Mode opératoire 192

4.3.2. Méthodes de caractérisation 195

4.3.3. Précipitation d'oxydes mixtes de cérium et zirconium.....204

4.4. Impact du mélange sur la complexation et les sursaturations des espèces 238

4.4.1. Approche du problème 238

4.4.2. Spéciation du système 239

4.4.3. Modélisation du mélange et couplage avec algorithme de spéciation.....245

4.4.4. Composition théorique des particules en fonction de la qualité du mélange ..257

4.5. Conclusions.....273

Conclusions et perspectives 275

Annexe 1 : Plan des des brides de sortie de pompe et du mélangeur à rétrécissement conique. 280

Annexe 2 : Compatibilité chimique des matériaux. 282

Annexe 3 : Schéma de principe du fonctionnement du programme Labview de contrôle de l'installation expérimentale 283

Annexe 4 : Protocole d'étalonnage de l'appareil UV-visible pour la quantification du triiodure 284

Annexe 5 : Modélisation de la réaction de Villermaux-Dushman en mélangeur rapide et algorithme de résolution. 286

Annexe 6 : Méthodes de caractérisation.....297

Annexe 7 : Algorithme de traitement des spectres Raman 320

Annexe 8 : Estimation de la teneur en nitrates des particules en fonction du pH de sortie du réacteur de mélange.....329

Annexe 9 : Algorithme de spéciation des solutions.....331

Annexe 10 : Algorithme de modélisation du mélange couplée à une speciation des espèces en mélangeur rapide 339

Annexe 11 : Algorithme de modélisation du mélange couplée à une spéciation des espèces en réacteur semi-fermé agité.....345

Annexe 12 : Modélisation du mélange couplée à une spéciation des espèces : bilans de matière et concentrations finales 362

Références.....365

Notations

Les symboles qui n'apparaissent que dans certains paragraphes ne sont pas inclus dans cette liste.

B_{hkl}	Largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (hkl) (rad)
C^0	Concentration de référence (mol.L^{-1})
$C_{éq}$	Concentration de solide dissous dans l'eau en équilibre avec le solide pur (mol.L^{-1})
C_{fP}	Concentration finale en particules (g.L^{-1})
C_i	Concentration de l'espèce i (mol.L^{-1})
$\langle C_i \rangle$	Concentration de l'espèce i dans l'environnement local de la zone de mélange (mol.L^{-1})
$C_{i,0}$	Concentration initiale (ou dans l'alimentation du mélangeur rapide) de l'espèce i (mol.L^{-1})
$C_{i,méso}$	Concentration de l'espèce i dans la zone méso-mélangée (mol.L^{-1})
$C_{i,réacteur}$	Concentration de l'espèce i dans le réacteur en dehors de la zone méso-mélangée (mol.L^{-1})
$C_{i,S}$	Concentration en sortie du mélangeur rapide de l'espèce i (mol.L^{-1})
$C_{i,m}$	Concentration de l'espèce i dans la zone micro-mélangée (mol.L^{-1})
$C_{i,Jm}$	Concentration de l'espèce i dans la zone micro-mélangée riche en l'espèce J (mol.L^{-1})
$C_{i,J0}$	Concentration initiale de l'espèce i dans la zone riche en l'espèce J (mol.L^{-1})
D	Coefficient de diffusion du nucleus critique (m^2.s^{-1})
D_{10}	Diamètre moyen en nombre des agglomérats (m)
D_{43}	Diamètre moyen en volume des agglomérats (m)
D_H	Diamètre hydraulique (m)
D_i	Coefficient de diffusion de l'espèce i (m^2.s^{-1})
$D_{réacteur}$	Diamètre du réacteur (m)
D_t	Diffusivité turbulente (m^2.s^{-1})
E	Paramètre d'engouffrement (s^{-1})
E_{NH3}	Excès stœchiométrique d'ammoniac
F_E (i)	Débit molaire entrant de l'espèce i (mol.s^{-1})
F_S(i)	Débit molaire sortant del'espèce i (mol.s^{-1})
G	Vitesse de croissance cristalline (m.s^{-1})

HRB1	Mélangeur rapide HartridgeRoughton à rétrécissement brusque, canaux d'entrée de 1mm de côté
HRB2	Mélangeur rapide HartridgeRoughton à rétrécissement brusque, canaux d'entrée de 2mm de côté
HRC1	Mélangeur rapide HartridgeRoughton à rétrécissement conique, canaux d'entrée de 1mm de côté
HRD1	Mélangeur rapide HartridgeRoughton sans rétrécissement, canaux d'entrée de 1mm de côté
J_{hom}	Vitesse de nucléation primaire homogène ($m^{-3}.s^{-1}$)
K_1	Constante d'équilibre de la réaction $H_2BO_3^- + H^+ = H_3BO_3$ ($L.mol^{-1}$)
K_3	Constante d'équilibre de la réaction $I_2 + I^- = I_3^-$ ($L.mol^{-1}$)
K_a	Constante de l'équilibre NH_3/NH_4^+
K_{coude}	Coefficient de pertes de charge singulières liées à un coude
K_{P1}	Constante de formation du précipité $Ce(OH)_{4(am)}$
K_{P2}	Constante de formation du précipité $Ce(OH)_{3(am)}$
K_{P3}	Constante de formation du précipité $Zr(OH)_{4(am)}$
K_{S_i}	Produit de solubilité du solide i
K_{sing}	Coefficient de pertes de charge singulières
$K_{sing,RB}$	Coefficient de pertes de charge singulières liées à un rétrécissement brusque
$K_{sing,RC}$	Coefficient de pertes de charge singulières liées à un rétrécissement conique
$K_{sing,E}$	Coefficient de pertes de charge singulières liées à un élargissement
K_{diff}	Facteur de forme
L_C	Echelle intégrale de la turbulence (m)
L_{hkl}	Taille des cristallites (nm)
L_ω	Longueur des éléments de fluide de diamètre δ_ω (m)
M_i	Masse molaire de l'espèce i ($g.mol^{-1}$)
N	Nombre de molécules constituant un nucleus
N^*	Nombre de molécules constituant le nucleus de taille critique
N_{ag}	Vitesse d'agitation (s^{-1})
N_{ij}	Fréquence de collision entre les particules i et j ($m^{-3}.s^{-1}$)
N_P	Nombre de puissance du mobile d'agitation
$Ø_{int}$	Diamètre du tuyau d'injection des solutions en réacteur (m)
P	Pression (Pa)
P_{inc}	Probabilité d'incorporation d'un fluide de composition différente
P_C	Puissance consommée dans l'installation de mélange (W)
P_e	Paramètre indiquant si la zone de mélange formée est riche en l'une ou l'autre

	des espèces mélangées
Pzc	Potentiel de charge nul (V)
$Q_{consigne}$	Débit de consigne ($L.h^{-1}$)
Q_e	Débit du fluide entrant ($m^3.s^{-1}$)
$Q_{mesuré}$	Débit du fluide déduit de la perte de masse ($L.h^{-1}$)
Q_P	Débit de pompage du mobile d'agitation ($m^3.s^{-1}$)
Q_T	Débit total de fluide dans la chambre de mélange ($L.s^{-1}$)
R	Constante des gaz parfaits ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)
Re	Nombre de Reynolds
Re_{ag}	Nombre de Reynolds d'agitation
$Re_{chambre}$	Nombre de Reynolds dans la chambre de mélange
Re_S	Nombre de Reynolds en sortie de la chambre de mélange
R_i	Cinétique de la réaction i ($mol.L^{-1}.s^{-1}$)
$R_{i,J}$	Vitesse de production de l'espèce i par les différentes réactions dans le volume J
S_{BET}	Surface spécifique mesurée ($m^2.g^{-1}$)
S_i	Sursaturation par rapport au solide i
S_N	Surface d'un nucleus (m^2)
Sc	Nombre de Schmidt
T	Température (K)
T_{amb}	Température ambiante (°C)
T_{max}	Température maximale de réductibilité (°C)
TC	Indicateur Raman de l'homogénéité des particules
TN	Indicateur Raman de la teneur en nitrates des particules
V_b	$V_{réacteur}$ - V_{inj} (m^3)
V_E	Volume d'une goutte entrant dans le réacteur de mélange (m^3)
V_f	Volume total de fluide injecté (m^3)
V_{H2}	Volume de dihydrogène consommé ($mL.g^{-1}$)
V_{HRB2}	Volume de la chambre de mélange dans le mélangeur HRB2 (m^3)
V_i	Volume de la solution riche en l'espèce i (dm^3)
V_{i0}	Volume initial de la solution riche en l'espèce i (dm^3)
V_{im}	Volume de la zone de micro-mélange riche en l'espèce i (dm^3)
V_{inj}	Volume proche du mobile d'agitation (m^3)
V_m	Volume de mélange (dm^3)
$V_{mél}$	Volume dans lequel s'est déroulé le mélange (m^3)
$V_{réacteur}$	Volume de fluide présent dans un réacteur agité (m^3)

$V_{réacteur,0}$	Volume de fluide initialement présent dans un réacteur agité (m^3)
$V_{sol,inj}$	Volume de solution injectée dans un réacteur semi-fermé agité (m^3)
V_t	Volume total de fluide (dm^3)
X_I	Rendement de la réaction $H_2BO_3^- + H^+ = H_3BO_3$
X_{II}	Rendement de la réaction $5I^- + IO_3^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O$
X_i	Fraction volumique de la zone riche en l'espèce i
X_i^e	Fraction volumique de la zone riche en l'espèce i qui se mélange
X_{i0}	Fraction volumique initiale de la zone riche en l'espèce i
X_{im}	Fraction volumique de la zone de micro-mélange riche en l'espèce i
X_{im0}	Fraction volumique initiale de la zone micro-mélangée riche en l'espèce i
$X_{im,max}$	Maximum atteint par la fraction volumique de la zone micro-mélangée riche en l'espèce i au cours du mélange.
$X_{i,méso}$	Fraction volumique de la zone riche en l'espèce i micro-mélangée dans la zone méso-mélangé
X_{itot}	Fraction volumique de la zone riche en l'espèce i
X_m	Fraction volumique de la zone micro-mélangée
$X_{méso}$	Fraction volumique de la zone méso-mélangée
X_S	Indice de ségrégation d'un fluide
$X_{S,max}$	Indice de ségrégation dans la cas d'un mélange très dégradé
$X_{s,modèle}$	Indice de ségrégation estimé par le modèle
Y	Rendement de transformation de H^+ en un mélange I_2, I^-
Y_S	Rendement de transformation de H^+ en un mélange I_2, I^- dans le cas d'une ségrégation totale

a_i	Activité de l'espèce i
a_m	Paramètre d'une maille tétragonale (Å)
d	Densité d'une solution
$d_{1,R}$	Diamètre de la canalisation avant un rétrécissement (m)
$d_{2,R}$	Diamètre de la canalisation après un rétrécissement (m)
$d_{1,E}$	Diamètre de la canalisation avant un élargissement (m)
$d_{2,E}$	Diamètre de la canalisation après un élargissement (m)
d_{ag}	Diamètre du mobile d'agitation (m)
d_N	Diamètre du nucleus critique
d_P	Diamètre d'une particule (m)
D_{pore}	Diamètre des pores dans une particule (m)
e	Erreur sur les débits ($L.h^{-1}$)

f	Fraction de mélange
g	Accélération de la pesanteur ($m.s^{-2}$)
h_{ag}	Hauteur du mobile d'agitation (m)
$k = 1/l_p$	Nombre d'onde (m^{-1})
k_2	Constante cinétique de la réaction de Dushman ($L^4.mol^{-4}.s^{-1}$)
k_a	Facteur de forme d'aire
k_{Bol}	Constante de Boltzmann ($J.K^{-1}$)
k_{EC}	Energie cinétique turbulente ($m^2.s^{-2}$)
k_r	Coefficient dépendant de la rugosité des parois d'une canalisation
k_{Re}	Coefficient dépendant du nombre de Reynolds du fluide
k_V	Facteur de forme de volume
l_C	Largeur de la cuve de mesure en spectroscopie UV-visible (cm)
l_{canal}	Longueur de la canalisation (m)
l_e	Largeur du canal d'entrée de la chambre de mélange (m)
pH_{final}	pH obtenu lorsque la réaction de précipitation est terminée
pH_{TN}	pH apparent de précipitation
$pH_{théorique}$	pH théorique calculé en considérant l'absence de nitrates dans les particules synthétisées
q_c	Débit de circulation d'un fluide dans un réacteur agité ($m^3.s^{-1}$)
n'	Pas de discrétisation
n_i	Nombre de particules i (m^{-3})
r	Rayon d'une particule (m)
r_2	Cinétique de la réaction de Dushman ($mol.L^{-1}.s^{-1}$)
$r_{chambre}$	Rayon de la chambre de mélange
r_S	Rayon de la canalisation en sortie de la chambre de mélange (m)
t_{boucle}	Durée d'une boucle dans le programme de pilotage de l'installation de mélange rapide (s)
t_C	Temps de circulation dans un réacteur agité (s)
t_d	Temps caractéristique de dispersion turbulente (s)
t_{diff}	Temps caractéristique du mélange dans le modèle de diffusion sans déformation (s)
t_{DS}	Temps caractéristique du processus visqueux diffusif (s)
t_{ind}	Temps caractéristique de formation d'une particule de taille r (s)
t_m	Temps caractéristique du processus visqueux convectif (s)
$T_{m,IEM}$	Temps caractéristique de mélange dans le modèle de l'IEM (s)
t_N	Temps caractéristique de nucléation (s)

$t_{N,hom}$	Temps caractéristique de nucléaire primaire homogène (s)
t_{r2}	Temps caractéristique de la réaction de Dushman (s)
t_S	Temps caractéristique du processus inertiel convectif (s)
u	Vitesse du fluide ($m.s^{-1}$)
$u_{déf}$	Vitesse de déformation locale des zones de mélange ($m.s^{-1}$)
u_{inj}	Vitesse du fluide dans un réacteur semi-fermé agité au voisinage du point d'injection ($m.s^{-1}$)
v_m	Volume molaire des particules ($m^3.mol^{-1}$)
z	Hauteur du fluide (m)

$\Delta G_{hét}$	Enthalpie libre associée à la nucléation primaire hétérogène (J)
ΔG_{hom}	Enthalpie libre associée à la nucléation primaire homogène (J)
ΔG_i	Enthalpie libre de la réaction de dissolution de l'espèce i ($J.mol^{-1}$)
Δm	Variation de masse (g)
$\Delta P_{géométrie}$	Pertes de charge liées aux géométries des mélangeurs (Pa)
$\Delta P_{mesurée}$	Différence de pression entre l'amont et l'aval du mélangeur rapide (Bar)
$\Delta P_{mélange}$	Pertes de charge participant au mélange (Pa)
$\Delta P_{régulière}$	Pertes de charge régulières (Pa)
$\Delta P_{singulière}$	Pertes de charge singulières (Pa)
Δt	Temps pendant lequel une solution est sursaturée en une seule espèce
Λ	Echelle intégrale de la turbulence (m)
Λ_c	Echelle intégrale des fluctuations de la concentration (m)
ψ	Fréquence de déformation (s^{-1})
$\Omega_{hét}$	Facteur pré-exponentiel pour la nucléation primaire hétérogène ($m^{-3}.s^{-1}$)
Ω_{hom}	Facteur pré-exponentiel pour la nucléation primaire homogène ($m^{-3}.s^{-1}$)

α	Age de la zone de mélange (s)
β	Facteur de forme
$\beta_{NO3-,i}$	Constante de formation du complexe avec i anions nitrates
β_i	Constante de formation du complexe i
γ_i	Coefficient d'activité de l'espèce i
γ_{SL}	Tension interfaciale ($J.m^{-2}$)
δ	Taille des paquets de fluide (m)
δ_t	Taille d'une tranche caractéristique dans le modèle de diffusion avec déformation (m)

δ_ω	Diamètre limite des paquets de fluide (m)
ε	Puissance spécifique moyenne dissipée ($W.kg^{-1}$)
$\bar{\varepsilon}$	Puissance spécifique dissipée localement dans un réacteur ($W.kg^{-1}$)
ε_C	Vitesse de dissipation de la variance de la concentration ($mol^2.m^{-6}.s^{-1}$)
ε_λ	Coefficient d'extinction à la longueur d'onde λ ($L.cm^{-1}.mol^{-1}$)
η	Contraintes du réseau cristallin
η_B	Echelle de Batchelor (m)
η_K	Echelle de Kolmogorov (m)
θ_B	Angle de Bragg (rad)
$\theta_{hét}$	Angle de contact entre un nucleus et un support de nucléation hétérogène (°)
λ_{diff}	Longueur d'onde de la radiation utilisée en diffraction des rayons X (nm)
λ_{frott}	Coefficient de pertes de charge par frottement
λ_{Raman}	Longueur d'onde du laser Raman (nm)
μ^0	Potentiel chimique dans l'état de référence choisi ($J.mol^{-1}$)
μ_{SS}	Potentiel chimique d'une solution hors équilibre ($J.mol^{-1}$)
$\mu_{éq}$	Potentiel chimique d'une solution à l'équilibre ($J.mol^{-1}$)
ν_i	Viscosité cinématique du fluide i($m^2.s^{-1}$)
ρ_f	Masse volumique d'un fluide ($g.L^{-1}$)
ρ_S	Masse volumique du solide s ($kg.m^{-3}$)
σ	Ecart type
σ_C	Variance de la distribution en concentration
τ	Temps de passage dans un réacteur ouvert en régime permanent (s)
τ_ω	Temps caractéristique de l'homogénéisation des concentrations dans les tourbillons de diamètre δ_ω (s)
$\vec{\omega}$	Vecteur tourbillon
φ	Coefficient local de puissance spécifique dissipée
ω_{CR}	Fréquence de mélange de paquets de fluide dans le modèle de Coalescence-Redispersion

Introduction générale

Les procédés de synthèse des particules d'oxydes métalliques par (co)précipitation font intervenir une succession d'étapes, traditionnellement en réacteurs fermés ou semi-fermés, souvent suivies de traitements thermiques dans des fours à haute température qui permettent d'obtenir les particules de caractéristiques souhaitées, notamment en termes de cristallinité, taille et morphologie. En plus d'une augmentation de la productivité, le passage à un mode de synthèse continu permet d'obtenir des domaines de fonctionnement (temps de passage, rampe de température, micro-mélange,…) inaccessibles en réacteurs (semi) fermés.

La précipitation de particules nait d'un écart à la solubilité – sursaturation – provoqué par un changement de composition (mélange de solutions réactives) ou de température (synthèse hydrothermale). De la compétition entre les processus de nucléation, de croissance et d'agglomération au cours du temps résultent des particules de morphologies, de tailles ou de structures différentes. D'un point de vue industriel le mélange de deux solutions réactives est souvent réalisé en réacteur semi-fermé agité avec l'injection d'un ou plusieurs réactifs qui se mélangent à la solution déjà présente dans le réacteur. L'utilisation de mélangeurs rapides pour la précipitation de particules permet, outre le passage en continu de cette étape, d'atteindre une qualité de mélange inégalable en réacteur fermé ou semi-fermé associée à des temps de séjour très courts. L'emploi de tels dispositifs de mélange pour la précipitation de particules fait l'objet d'études de plus en plus nombreuses puisqu'ils permettent d'obtenir des particules de tailles ou de morphologies différentes de celles obtenues en réacteurs fermés. Cependant, l'absence de corrélation fiable entre la géométrie du mélangeur, ses dimensions et les caractéristiques des particules synthétisées rend difficile l'utilisation de mélangeurs rapides pour des installations industrielles.

La complexité des phénomènes mis en jeu lors du mélange de deux solutions (transfert de l'énergie turbulente vers les plus petites échelles, formation de zones plus ou moins homogènes, transfert de matière par diffusion,…) explique la difficulté d'une part de caractériser le mélange de manière expérimentale ou numérique et d'autre part de proposer un modèle simple permettant de prédire son influence sur des processus chimiques, ce qui rend difficiles les études d'extrapolation.

Solvay est l'un des leaders dans la production de particules mixtes de cérium et de zirconium utilisées dans les pots catalytiques trois voies. Afin d'explorer de nouveaux domaines dans les propriétés catalytiques de ces matériaux, la synthèse des particules en mélangeur rapide

a été considérée. **L'objectif des travaux de recherche présentés dans ce mémoire est de comprendre l'influence du mélange sur la co-précipitation d'oxydes mixtes de cérium et de zirconium. Il s'agit d'une part de déterminer les paramètres pilotant le mélange et d'autre part, de mettre en évidence les caractéristiques des particules (composition, taille, morphologie,…) sur lesquelles l'intensité du mélange a un impact. Ainsi, par un modèle, nous pourrons relier ces paramètres de contrôle aux caractéristiques des particules.**

La première partie consiste en une introduction bibliographique des phénomènes de mélange et de précipitation. Les propriétés des oxydes mixtes de cérium et zirconium sont ensuite détaillées en nous concentrant en particulier sur celles ayant un impact direct sur les propriétés catalytiques du matériau.

Dans la seconde partie du manuscrit, nous décrivons l'installation de mélange rapide originale réalisée dans le laboratoire académique pendant cette thèse. Le choix des composants et des matériaux est justifié et le programme d'automatisation du système expliqué. Des mélangeurs rapides de type vortex sont utilisés.

La mise en évidence des paramètres contrôlant le mélange est détaillée dans la partie 3. Cette étude a été réalisée en deux temps. Tout d'abord, un système chimique est utilisé afin de caractériser expérimentalement le mélange. Un modèle décrivant le mélange dans les dispositifs de mélange est ensuite proposé. L'impact de la géométrie des mélangeurs rapides a été plus particulièrement analysé.

Enfin, la dernière partie de ce manuscrit décrit les essais de co-précipitation d'oxydes mixtes de cérium et de zirconium effectués dans différentes conditions de mélange. L'influence du mélange sur les propriétés catalytiques de particules calcinées à 1100°C est étudiée dans un premier temps. Les particules obtenues directement en sortie du réacteur de mélange sont ensuite caractérisées. Enfin un modèle simple associant une description des phénomènes de mélange étudiée dans la troisième partie et une étude des équilibres en solution est utilisé afin de comprendre les résultats expérimentaux obtenus.

1. Impact du mélange sur la précipitation de particules et propriétés physico-chimiques des oxydes de cérium et de zirconium.

1.1. Le mélange

1.1.1. Les processus de mélange

1.1.1.1. Différents niveaux de mélange

Lorsque deux fluides miscibles se rencontrent, ils homogénéisent leur contenu : ce phénomène est appelé mélange. Ce terme général regroupe un certain nombre de processus qui mettent en jeu des échelles spatiales ou temporelles différentes et que nous allons décrire dans cette partie.

Le mélange peut être décomposé en deux échelles principales : le **macro-mélange** et le **micro-mélange** [1]. Le macro-mélange concerne l'homogénéisation des concentrations à l'échelle de tout le réacteur (échelle macroscopique) et est également qualifié de mélange distributif. En effet, il traduit l'existence d'une distribution des temps de séjour et s'exprime à travers les âges internes des paquets de fluide [2]. Le micro-mélange traduit l'homogénéisation des concentrations à l'échelle microscopique ou moléculaire. Il met en jeu la diffusion des espèces entre des éléments du fluide de concentrations différentes. Cette diffusion est accélérée par le processus visqueux convectif qui crée une structure en feuillets et augmente l'interface de diffusion des espèces entre les paquets de fluide [3]. Ce processus est décrit plus en détail dans la partie 3.5.3.

Un fluide est considéré comme macro-mélangé, si la concentration moyenne des espèces (à l'échelle du réacteur pour un réacteur fermé ou semi-fermé agité ou dans une tranche pour un réacteur continu) est constante. Néanmoins, il peut exister des fluctuations des concentrations autour de ces valeurs moyennes. Un fluide est considéré comme micro-mélangé si la variance des concentrations est nulle [4].

La description des phénomènes de micro-mélange s'appuie sur l'analyse du spectre de l'énergie turbulente E(k) proposée par Kolmogorov et celle des fluctuations du champ de

concentration G(k) [5] (Figure 1-1). D'après les travaux de Kolmogorov [6, 7], E(k) peut s'écrire:

$$E(k) = \varepsilon^{2/3} k^{-5/3}$$

avec ε la puissance spécifique dissipée (en $W.kg^{-1}$) et k le nombre d'onde qui est l'inverse d'une échelle de taille pouvant être attribuée à la taille des paquets de fluide ($k=1/\delta$, en m^{-1}).

Pour un nombre de Sc >>1 (avec Sc le rapport entre la viscosité cinématique νdu fluide et la diffusivité massique des espèces), Obukhov [8] et Corrsin [9] montrent que

$$G(k) = \varepsilon_c \varepsilon^{-1/3} k^{-5/3}$$

pour k compris dans l'échelle inertielle convective. ε_c représente la vitesse de dissipation de la variance de la concentration.

Dans l'échelle visqueuse convective, Batchelor montre que [10]:

$$G(k) = \varepsilon_c \left(\frac{\nu}{\varepsilon}\right)^{1/2} k^{-1}$$

A partir de ces expressions, nous pouvons distinguer trois échelles de mélange [5] (Figure 1-1) :

- Pour $k_C < k < k_\eta$, c'est-à-dire pour $\eta_K < \delta < L_C$ avec η_K, l'échelle de Kolmogorov (en m) et L_C, l'échelle intégrale de la turbulence (en m), les plus gros paquets de fluide sont déformés et désintégrés sous l'effet de la turbulence. Ainsi leur taille diminue. Ce processus est connu sous le nom d'inertiel convectif.
- Pour $k_\eta < k < k_B$, ou encore $\eta_B < \delta < \eta_K$ avec η_B, l'échelle de Batchelor (en m), les forces de viscosité l'emportent sur l'énergie de turbulence qui chute alors fortement. Les paquets de fluide continuent à être déformés par les forces visqueuses tandis que la diffusion des espèces d'un paquet à l'autre commence à se produire dans une structure en feuillets créée sous l'effet de la vorticité.
- Enfin, lorsque $k > k_B$ ou $\delta < \eta_B$, la déformation des paquets de fluide est compensée par la diffusion des espèces d'un paquet à l'autre. Les concentrations s'homogénéisent.

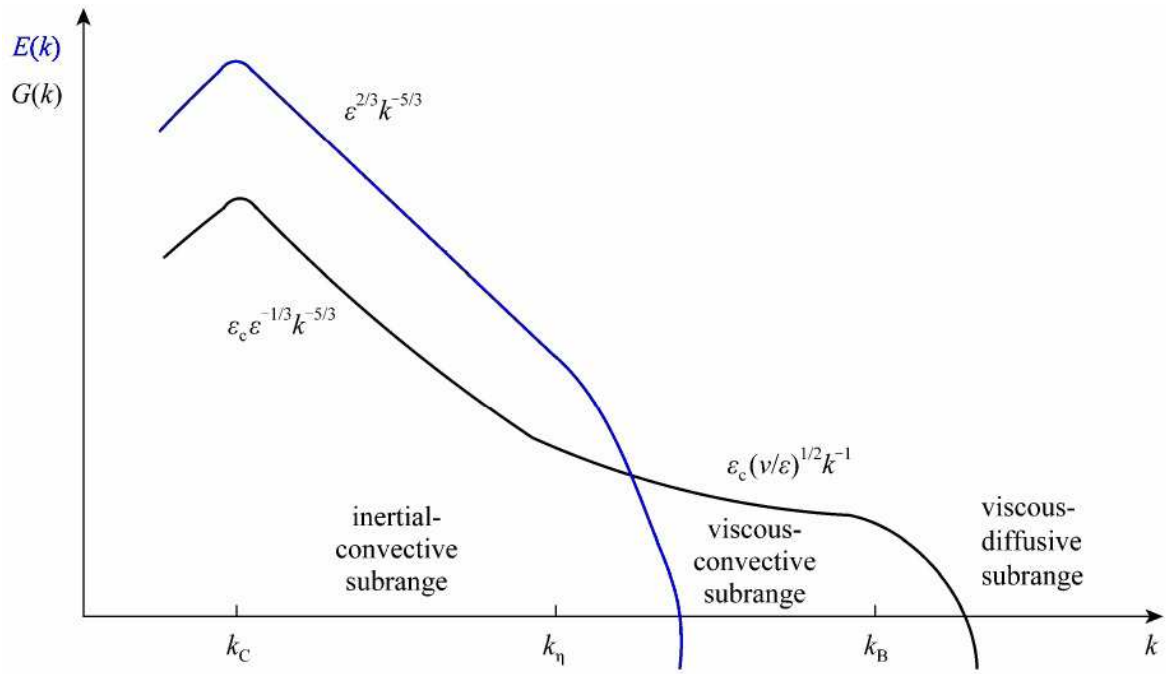


Figure 1-1 : Evolution de l'énergie turbulente E(k) et du spectre des fluctuations de concentration G(k) (échelle log-log) [3].

Les processus de macro- et de micro-mélange ont lieu à des échelles très différentes (de l'ordre du cm ou du mm pour le macro-mélange et de l'ordre du µm pour le micro-mélange). Pour faire le lien entre ces deux échelles, un autre mécanisme de mélange intervient : le **méso-mélange**. Ce terme désigne en réalité deux phénomènes : la dispersion turbulente du fluide entrant et le processus inertiel convectif de désintégration des tourbillons créés sous l'effet de la turbulence [11].

Lorsqu'un fluide entre dans un réacteur, il échange de la matière avec l'environnement proche du point d'injection. On parle de dispersion turbulente. Dans le cas où la dispersion du fluide entrant (méso-mélange) est plus lente que la diffusion des espèces (micro-mélange), cela peut avoir un impact sur une réaction chimique très rapide (par rapport aux processus de méso et micro-mélange). Ce phénomène a été décrit par Baldyga [12] dans le cas de l'injection d'un fluide dans un réacteur semi-fermé agité en considérant que le tuyau d'injection représente une source ponctuelle (diamètre du tuyau très petit devant l'échelle du méso-mélange et l'échelle du réacteur). Il se forme alors un panache de fluide entrant qui s'étend (Figure 1-2). Ce panache constitue alors l'environnement dans lequel se déroulent les processus de mélange inertiels convectifs et diffusifs.Ce phénomène a également été décrit à travers un mécanisme simple de diffusion par Villermaux et David [13].

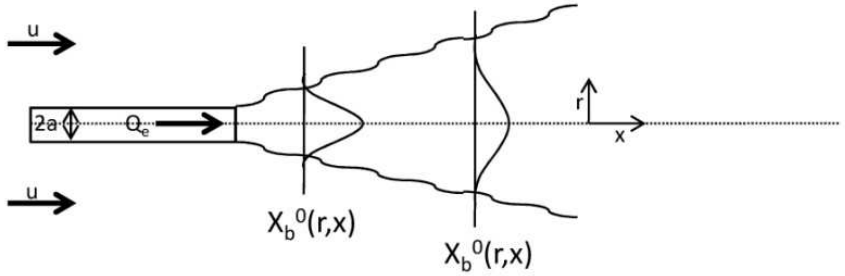


Figure 1-2 : Représentation de la dispersion turbulente d'un fluide B entrant au débit Qe ($m^3.s^{-1}$) dans un autre fluide A qui a une vitesse u ($m.s^{-1}$). X_b^0 représente la fraction volumique du fluide B au cours de la dispersion du panache [12].

Le processus inertiel convectif décrit la désintégration des plus gros tourbillons créés sous l'effet de la turbulence jusqu'à une taille critique où l'énergie de rotation de ces tourbillons est maximale. Ce phénomène peut intervenir de deux manières différentes dans le processus global de mélange. Dans une approche simple, nous pouvons considérer que ce processus intervient avant le micro-mélange. Il impose alors la taille des paquets de fluide dans lequel se produit le micro-mélange. Dans une approche plus complexe, nous pouvons considérer que les tourbillons les plus larges constituent l'environnement des phénomènes de micro-mélange. La décroissance de ces gros tourbillons a alors un impact direct sur le micro-mélange puisqu'il en modifie l'environnement [14, 15]. Ce second aspect est présenté plus en détail dans la partie 3.5.4.

Ces différents niveaux de mélange sont liés et interagissent. Ainsi le macro-mélange, à travers la distribution des temps de séjour, détermine les concentrations des différents paquets de fluide qui subissent le méso- et le micro-mélange. De plus, c'est ce processus qui permet de modéliser le transport des paquets de fluide dans des environnements dont les propriétés de turbulence varient (dans l'hypothèse où l'on se place dans un repère lagrangien) [4, 16, 17]. D'autre part, comme nous l'avons expliqué, le méso-mélange peut affecter l'environnement des paquets de fluide et donc avoir un impact sur le micro-mélange. Ainsi, Li et al. ont montré l'importance du méso-mélange sur la dynamique globale du mélange [18]. Plus le méso-mélange est rapide, plus nous atteindrons rapidement l'échelle critique des paquets de fluide accélérant le processus de micro-mélange.

Chaque processus de mélange décrit précédemment a sa propre dynamique et son temps caractéristique. Prenons le cas de l'injection d'un fluide dans un réacteur semi-fermé agité mécaniquement. L'agitateur provoque la circulation du fluide injecté. Ce dernier est donc convecté dans tout le réacteur où il passe par des zones de turbulence et de composition

différentes. Ce processus décrit le macro-mélange et est caractérisé par le temps moyen de circulation t_C défini par [19, 20]:

$$t_c = \frac{V_{réacteur}}{q_c}$$

avec q_C le débit de circulation ($m^3.s^{-1}$) qui dépend du mobile d'agitation utilisé et de sa vitesse de rotation et $V_{réacteur}$ volume de fluide dans le réacteur (m^3).

La dispersion turbulente est caractérisée par un temps t_d au bout duquel on considère qu'il n'y a plus d'interactions entre les éléments du panache formé en sortie du tuyau d'injection [11]. Nous pouvons constater qu'en diminuant le débit d'injection des réactifs ou encore en augmentant la vitesse d'agitation, l'influence de la dispersion turbulente peut être amoindrie.

$$t_d = \frac{q_B}{uD_t}$$

avec q_B le débit entrant du fluide ($m^3.s^{-1}$), u, la norme de la vitesse moyenne du fluide dans le réacteur à l'environnement du point d'injection ($m.s^{-1}$) et D_t la diffusivité turbulente ($m^2.s^1$).

Le processus inertiel convectif est caractérisé par un temps t_S [11] :

$$t_S = A\left(\frac{\Lambda_c{}^2}{\varepsilon}\right)^{1/3} \qquad \text{E1}$$

avec A, une constante et Λ_C, l'échelle intégrale des fluctuations de la concentration (m).

Enfin le micro-mélange peut être décrit par deux temps [5, 21] : t_m qui caractérise le processus visqueux convectif et t_{DS} qui caractérise la décroissance des paquets de fluide jusqu'à l'échelle de Batchelor, également appelé processus visqueux diffusif :

$$t_m = B\sqrt{\frac{\nu}{\varepsilon}}$$

$$t_{DS} = \sqrt{\frac{\nu}{\varepsilon}} f(Sc)$$

avec B, une constante et f(Sc), une fonction qui dépend du nombre de Schmidt Sc.

Finalement, la comparaison de ces différents temps permet de mettre en évidence le processus qui limite le mélange et ainsi de simplifier la modélisation.

Les expressions des temps de mélange données plus haut montrent la relation entre ces temps et la puissance dissipée dans un mélangeur à l'échelle locale ou globale. On voit donc

qu'afin d'effectuer un mélange il faut une source d'énergie permettant la diffusion des molécules de l'un des fluides dans l'autre. Un mélange correspond en fait à un transfert vers les plus petites échelles de l'énergie cinétique provenant de la vitesse des fluides incidents dans le cas d'un micro-mélangeur ou de l'énergie dissipée par une turbine dans le cas d'un réacteur agité. Ce transfert est réalisé par la division des grands tourbillons en tourbillons plus petits. La dimension de Kolmogorov $\eta_K = \left(\frac{\nu^3}{\varepsilon}\right)^{1/4}$ [2] correspond à la dimension critique en dessous de laquelle les forces de frottement visqueux l'emportent sur les forces d'inertie, permettant la dissipation de l'énergie turbulente et donc le micro-mélange.

Finalement, la cascade de mélange peut être représentée par la Figure 1-3.

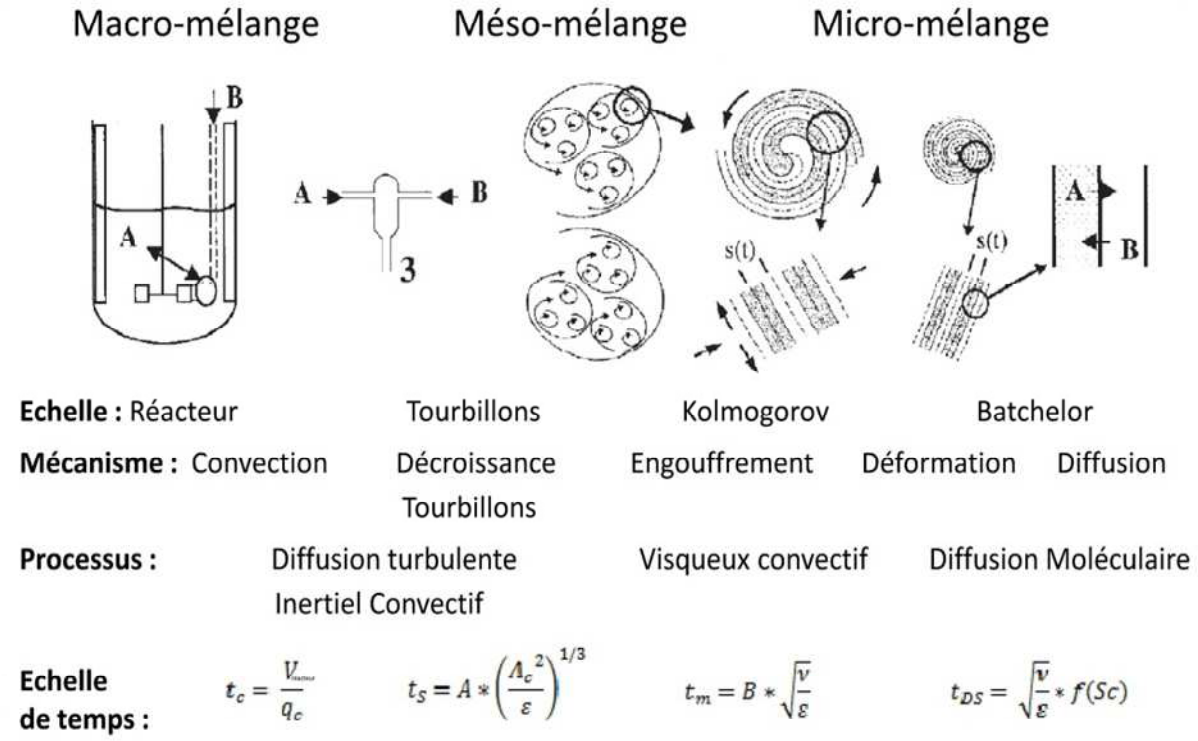


Figure 1-3 : Représentation des phénomènes de mélange [22].

Jusqu'à présent nous avons décrit le mélange en des termes temporels. Le micro-mélange peut également être décrit par l'état de ségrégation du fluide.

1.1.1.2. L'état de ségrégation d'un mélange [23]

Dans un fluide imparfaitement mélangé, il existe des fluctuations locales de la concentration C(t) d'une espèce. La variance σ_C de la distribution en concentration p(C) peut alors être calculée :

$$\sigma_C{}^2 = \int_0^{C_{max}} (\bar{C} - C)^2 p(C) dC$$

avec $\overline{C}$ la concentration moyenne.

L'état de ségrégation X_S du fluide est alors défini comme le rapport entre cette variance à un instant t et celle au début du processus de mélange σ_{C0}.

$$X_S = \frac{\sigma_C{}^2}{\sigma_{C0}{}^2}$$

Lorsque les fluides sont parfaitement micro-mélangés, cet indice est égal à 0. Le fluide est alors constitué de molécules individuelles, libres de se déplacer dans tout le fluide. Au contraire, lorsque l'indice de ségrégation est égal à 1, le fluide est complètement ségrégé. Il est constitué de paquets gardant chacun leur identité et n'interagissant pas les uns avec les autres. A tout instant, une taille des paquets ségrégés peut être définie.

1.1.2. Influence du mélange sur un système chimique

Pour des réactions dont les temps caractéristiques sont plus rapides ou du même ordre de grandeur que les temps de mélange, ce dernier peut avoir une influence importante sur le rendement de la réaction ou la distribution finale des produits [24]. En effet, la réaction se déroulera avant l'homogénéisation complète des concentrations dans le réacteur et pourra donc se produire dans des zones plus ou moins riches en certains éléments. C'est en particulier le cas des réactions de polymérisation ou de précipitation. La masse molaire des polymères ou la taille des particules peuvent dépendre de la vitesse où le mélange est réalisé [25-27].

Trois situations peuvent se présenter [28] :

- **Régime chimique :** le mélange est très rapide par rapport à la réaction. Ainsi la réaction limite la vitesse globale du système et le mélange n'a pas d'impact sur la distribution finale des produits ou le rendement de la réaction.
- **Régime diffusif :** la réaction est très rapide par rapport au processus de mélange. Dans ce cas, la vitesse globale est limitée par la diffusion des réactifs d'un liquide vers l'autre.
- **Régime mixte :** les vitesses de réaction et de micro-mélange sont du même ordre de grandeur.

Les micro-mélangeurs permettent de diminuer fortement et de contrôler les temps de micro-mélange par rapport aux réacteurs mécaniquement agités grâce à la bien plus grande puissance mécanique qui est dégradée par unité de volume.

1.1.3. Les micro-mélangeurs

Les micro-mélangeurs ont tout d'abord été inventés afin d'étudier la cinétique de réactions. En effet, par l'injection très rapide de deux fluides dans un petit volume, ils améliorent grandement le macro- et le méso-mélange qui sont alors souvent considérés comme non limitants.

Un micro-mélangeur est composé, dans la plupart des cas, de deux tuyaux d'entrée permettant d'injecter les solutions réactives, d'une chambre de mélange où les réactions chimiques se déclenchent et d'un tube de sortie. On peut également trouver dans la littérature des mélangeurs avec quatre tuyaux d'entrée (qui permettent par exemple d'injecter deux solutions réactives concentrées et deux solutions non réactives accomplissant ainsi l'étape de réaction et celle de dilution en même temps) [29-31]. Les dimensions caractéristiques d'un micro-mélangeur (diamètre des tubes d'entrée et diamètre de la chambre de mélange) sont inférieures au cm et sont parfois de l'ordre de quelques micromètres. Il existe de nombreuses géométries. Dans cette thèse, nous nous intéresserons aux mélangeurs dynamiques, qui utilisent uniquement l'énergie cinétique des fluides d'alimentation pour réaliser le mélange [28]. Ainsi un contrôle de cette énergie cinétique et donc du débit d'entrée des fluides permet de contrôler la puissance spécifique dissipée dans le mélangeur et donc de contrôler le mélange. En augmentant le débit des

fluides, le temps de mélange est diminué. On peut ainsi repasser dans le régime chimique pour la réaction considérée.

Quatre micro-mélangeurs statiques principaux peuvent être cités : le T de mélange [32-40], le Y de mélange [41-44], le mélangeur vortex de type Hartridge Roughton (en anglais Multi-Inlet Vortex Reactor ou MIVR) [29, 31, 41, 42, 44-47] et le réacteur à jets confinés (en anglais Confined Impinging Jet Reactor ou CIJR) [30, 38, 48-53] (Figure 1-4).

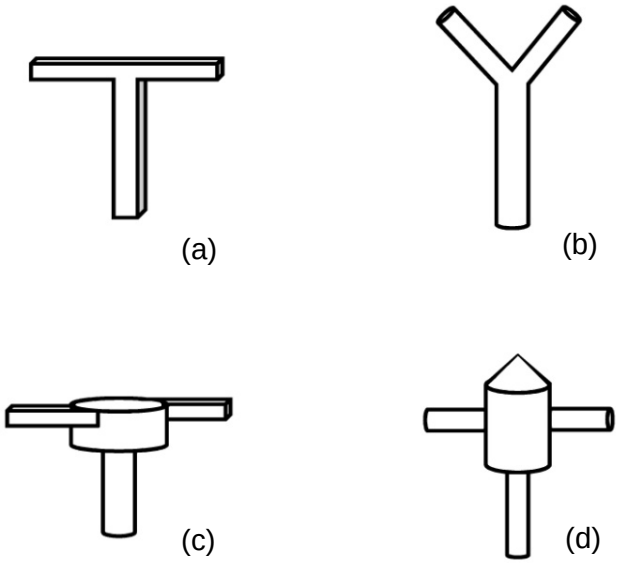


Figure 1-4 : Différents types de micro-mélangeur : (a) T de mélange à section carrée; (b) Y de mélange à section circulaire; (c) Hartridge Roughton avec section d'entrée carrée; (d) Réacteur à jets confinés.

1.1.4. Paramètres influençant le mélange

Nous avons vu dans la partie 1.1.1 que le mélange était associé à un transfert de l'énergie turbulente vers les petites échelles. En particulier, les temps de méso- et de micro-mélange sont liés à la puissance spécifique dissipée ε. En augmentant l'énergie apportée à un réacteur, on accélère le mélange.

D'autres paramètres influencent également les performances de mélange d'un réacteur. Tout d'abord, la viscosité des solutions intervient dans le calcul des temps de micro-mélange. Ainsi deux solutions visqueuses auront plus de mal à se mélanger. Ce résultat a été confirmé par les travaux de Baldyga et al.en réacteur semi-fermé agité [54, 55]. Par ailleurs Lindenberg et al. montrent par l'expérience et la simulation que le mélange se dégrade dans un mélangeur de type Hartridge Roughton lorsque le rapport entre les viscosités de deux solutions augmentent [42]. Dans le cas d'un Y de mélange, le même constat est réalisé pour

des débits inférieurs à 12L/h. Pour des débits supérieurs, l'augmentation du rapport entre les viscosités semble améliorer le mélange (ceci étant expliqué par une perte de symétrie de l'écoulement).

D'autre part, la géométrie de la chambre de mélange dans le cas de micro-mélangeur peut avoir une influence sur les performances de mélange. Par exemple, Lindenberg et al. comparent les performances d'un Y de mélange avec celles d'un mélangeur de type Hartridge Roughton [41]. Ils constatent alors que le mélange est moins bon dans l'Y de mélange à même puissance spécifique dissipée. Pour des puissances spécifiques faibles, les performances se rejoignent, ceci étant sûrement dû à au régime laminaire qui s'installe pour des débits d'alimentation trop faibles. Kashi et al. ont également réalisé une étude comparative de cinq mélangeurs de géométrie différente [56] : T de mélange, Y de mélange, T de mélange avec section trapézoïdale, injecteurs concentriques et réacteur de type chenille (équivalent à un T de mélange dont les parois présentent des défauts de surface) avec un diamètre interne des mélangeurs de l'ordre 500µm. Ils montrent également le rôle joué par la géométrie sur l'efficacité du mélange (Figure 1-5). En utilisant le système réactionnel de Villermaux Dushman (partie 3.2.2) couplé à une modélisation du mélange par le modèle de l'Interaction par Echange avec la Moyenne (partie 3.5.5), ils décrivent le temps de mélange par une relation de la forme :

$$t_m = a\,\varepsilon^b$$

Ils trouvent ainsi un couple de paramètre {a,b} pour chaque géométrie de mélangeur étudié. Remarquons la présence d’une asymptote pour les hautes valeurs de puissance spécifique dissipée dans le cas du mélange « caterpillar ». Il semble y avoir un temps de mélange minimal que l’on peut atteindre avec ce système. Ainsi rien ne prouve qu’un temps de mélange nul soit atteint lorsque les puissances spécifiques dissipées deviennent très importantes dans les différents mélangeurs.

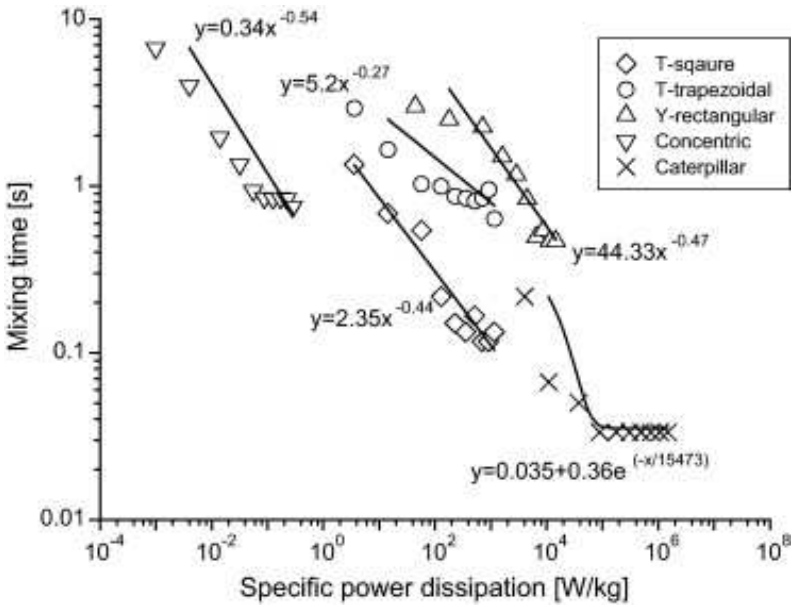


Figure 1-5 : Evolution du temps de mélange avec la perte de charge pour 5 géométries de mélangeur [56].

En réalité, la géométrie du mélangeur a un impact, sur la redistribution de la puissance dissipée (participation au mélange, échauffement aux parois par les forces visqueuses, changement de direction des fluides par la présence de singularités,...). Toute l'énergie injectée dans un mélangeur ne sert pas au mélange. D'autre part, la géométrie du mélangeur peut accélérer le macro et le méso-mélange en favorisant l'entrelacement des fluides dans le cas des mélangeurs de type Hartridge Roughton par exemple qui par la formation d'un vortex améliore les performances de mélange [37].

En réacteur mécaniquement agité, la forme et la dimension du mobile d'agitation ont une influence directe sur les temps de macro-mélange et sur la dispersion turbulente du fluide entrant. En effet, les mobiles d'agitation ont des débits des pompage différents qui impactent le débit de circulation du fluide et donc le temps de macro-mélange [57]. D'autre part, la vitesse du fluide environnant le point d'injection sera différente en fonction de la géométrie du mobile et donc la dispersion du fluide injectée dans le réacteur sera plus ou moins rapide. Enfin, les différents mobiles d'agitation ne dissipent pas l'énergie de la même façon et avec la même intensité. Par exemple, une turbine Rushton dissipe la plupart de son énergie dans une petite zone autour du mobile d'agitation. Au contraire, une turbine avec trois pâles inclinées dissipe son énergie de façon plus homogène dans le réacteur. Cependant, elle dissipera moins d'énergie au total que la turbine Rushton à même vitesse d'agitation [20].

1.2.La précipitation de particules

1.2.1. Les processus de précipitation

1.2.1.1. Le moteur de la précipitation : la sursaturation [58]

La précipitation d'une espèce est provoquée à partir d'une solution par un écart à l'équilibre. La solution contient plus de soluté qu'elle ne peut en dissoudre. A partir d'une solution aqueuse, une réaction de précipitation peut alors s'écrire :

$$A_m B_{n_{(aq)}} \Leftrightarrow A_m B_{n_{(s)}}$$

La force motrice de la précipitation est la différence de potentiel chimique entre la solution de départ (μ_{ss}) où le soluté a l'activité a_S et la suspension à l'équilibre ($\mu_{éq}$) où l'activité est notée $a_{éq}$. Cette différence est assimilée à une affinité chimique :

$$\mathcal{A} = \mu_{SS} - \mu_{éq} = (\mu^0 + RTln(a_S)) - \left(\mu^0 + RTln(a_{éq})\right) = RTln\left(\frac{a_S}{a_{éq}}\right)$$

avec μ^0, le potentiel chimique de l'espèce précipité dans l'état de référence choisi ($J.mol^{-1}$)
R, la constante des gaz parfaits ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)
T, la température (K)

La sursaturation représente l'écart à l'équilibre et s'écrit :

$$S_{A_m B_{n_{(s)}}} = \frac{a_S}{a_{éq}}$$

L'activité a_i d'une espèce i peut s'écrire, à partir de sa concentration C_i (mol/L) :

$$a_i = \gamma_i \frac{C_i}{C^0}$$

avec γ_i le coefficient d'activité de l'espèce i et C^0 la concentration de référence, égale à $1 mol.L^{-1}$.

Dans le cas idéal de solutions infiniment diluées, les coefficients d'activité des espèces en solution sont pris égaux à 1. On calcule alors la sursaturation à partir du rapport des concentrations.

Une précipitation s'accompagne très souvent d'une ou plusieurs réactions chimiques entre des espèces ioniques qui vont former des espèces insolubles qui précipitent :

$$mA^{p+} + mB^{(m/n)p-} = A_m B_{n(s)}$$

La sursaturation peut alors s'écrire, avec $K_{S_{A_m B_{n(s)}}}(T)$ le produit de solubilité du solide :

$$S_{A_m B_{n(s)}} = \frac{{a_A}^m {a_B}^n}{K_{S_{A_m B_{n(s)}}}(T)}$$

Sous l'effet de cette force motrice, des solides vont apparaître sous forme de nuclei. On parle de nucléation.

1.2.1.2. La nucléation

Nous pouvons distinguer plusieurs mécanismes de nucléation (Tableau 1-1) :

Nucléation primaire (sans présence du précipité dans le réacteur)	Homogène (spontanée au sein du liquide Hétérogène (à la surface des parois ou d'autres particules)
Nucléation secondaire (à partir du précipité considéré)	Apparente (présence de cristaux de semence) Vraie (interaction entre le cristal et la solution) Par contact (collision entre cristaux ou avec une surface)

Tableau 1-1 : Classification des processus de nucléation

1.2.1.2.1. *Nucléation primaire homogène*

En solution, les molécules ou ions précurseurs du solide se rassemblent sous forme d'amas et se redispersent constamment. Il existe cependant une probabilité pour que l'amas formé atteigne une taille critique à partir de laquelle il est stable thermodynamiquement.

Nous pouvons alors raisonner sur l'enthalpie libre (de Gibbs) ΔG_{hom} de formation d'un embryon à l'état solide à N molécules. Elle est la somme de l'énergie nécessaire pour former un amas de N molécules et de celle permettant de stabiliser les molécules de la surface de l'amas :

$$\Delta G_{hom} = -Nk_{Bol}Tln(S) + S_N\gamma_{SL}$$

avec k_{Bol}, la constante de Boltzmann ($J.K^{-1}$)

γ_{SL}, la tension interfaciale ($J.m^{-2}$)

S_N, la surface de la particule (m^2)

La fonction $\Delta G_{hom}(N)$ présente un maximum pour N = N*. L'amas formé contenant N* molécules est appelé noyau critique et peut être interprété comme étant le plus petit noyau nécessaire pour avoir formation de particules. Il a pour rayon r*.

$$N^* = \frac{2\beta v^2 {\gamma_{SL}}^3}{(k_{Bol}Tln(S))^3}$$

$$r^* = \frac{2k_a}{3k_V}\frac{v\gamma_{SL}}{k_{Bol}Tln(S)}$$

avec v, le volume moléculaire ($m^3.mol^{-1}$)

β, le facteur de forme.

k_a, le facteur de forme d'aire.

k_V, le facteur de forme de volume.

La vitesse de la nucléation primaire homogène peut être assimilée à la vitesse de formation des amas de taille r*. Elle estexprimée par la fréquence de nucléation (en nombre de germes par unité de volume et de temps) :

$$J_{hom} = \Omega_{hom} * exp\left(-\frac{\beta v^2 {\gamma_{SL}}^3}{\left(k_{Bol}Tln(S)\right)^2 k_{Bol}T}\right)$$

$$\Omega_{hom} = \frac{D}{{d_N}^5 N^*} * \sqrt{\frac{4\Delta {G_{hom}}^*}{3\pi k_{Bol}T}}$$

avec D, le coefficient de diffusion de l'espèce précurseur ($m^2.s^{-1}$)

d_N, le diamètre de l'entité précurseur

Nous pouvons alors définir un temps de nucléation par :

$$t_{N,hom} = \frac{1}{J_{hom}}$$

avec, 1 une constante qui représente l'inverse d'un volume (m^{-3})

La nucléation primaire homogène est le mécanisme de nucléation prépondérant pour des solutions dont la sursaturation est très élevée. Nous verrons plus loin dans cette thèse que c'est le cas pour nos systèmes.

1.2.1.2.2. *Nucléation primaire hétérogène*

La nucléation hétérogène a lieu lorsque la solution contient des impuretés ou des germes. Elle nécessite des sursaturations moins fortes que la nucléation primaire homogène. L'amas se forme en surface d'une impureté. L'enthalpie de formation du germe critique est moindre. Prenons l'exemple d'une particule sphérique. Même si le rayon du nucleus reste le même, l'amas ne constitue plus qu'une calotte sphérique et non une sphère complète (Figure 1-6). On peut montrer que l'enthalpie libre $\Delta G_{hét}{}^{*}$de formation d'un amas de taille critique en nucléation hétérogène est liée à celle de la nucléation homogène par la relation :

$$\Delta G_{hét}{}^{*} = \Delta G_{hom}{}^{*} \frac{2 - 3\cos(\theta_{hét}) + \cos^3(\theta_{hét})}{4}$$

On a alors :

$$J_{hét} = \Omega_{hét} \exp\left(-\frac{\Delta G_{hét}{}^{*}}{k_{Bol}T}\right)$$

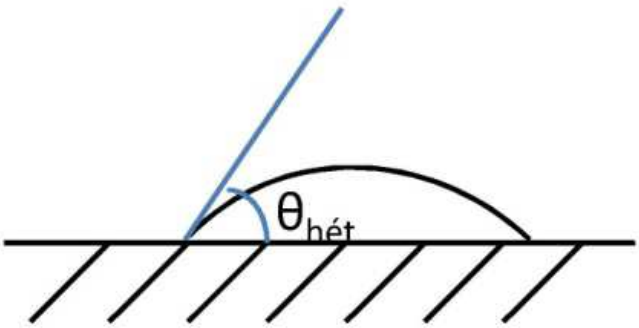


Figure 1-6 : Nucléation primaire hétérogène et angle de contact $\theta_{hét}$.

1.2.1.2.3. *Nucléation secondaire*

Nous n'entrerons pas dans les détails de la nucléation secondaire car elle a peu de chance d'être présente dans notre système. On peut distinguer trois mécanismes de formation de nouveaux cristaux lorsque le précipité est déjà présent dans le réacteur :

On appelle nucléation secondaire apparente les cristallisations par ensememcement. Des germes de taille le plus souvent calibré sont introduits dans une solution sursaturée. On favorise alors la croissance d'une semence en évitant la nucléation primaire. Les nuclei formés correspondent alors à des débris cristallins collés à la surface des cristaux de semence.

La nucléation secondaire vraie se rapproche de la nucléation homogène. Les interactions entre les particules déjà présentes et la solution favorisent la formation de nouveaux nuclei.

La nucléation secondaire par contact est liée aux collisions entre les particules et les parois du réacteur ou du mobile d'agitation ou encore entre particules. De telles collisions peuvent provoquer une atttrition des particules et donc la formation de nouvelles entités. On comprend bien que ce mécanisme dépend fortement du l'hydrodynamique du milieu (importance de la turbulence, vitesse de rotation et géométrie du mobile d'agitation,...).

1.2.1.3. La croissance [59]

Lorsqu'un nucleus est formé, il croît pour atteindre un état de plus grande stabilité tant que la solution est sursaturée. Les mécanismes de croissance sont complexes. Nous ne décrirons pas en détail tous les mécanismes proposés dans la littérature et nous nous contenterons d'énoncer les points clés. La croissance peut être contrôlée par deux phénomènes : la diffusion du soluté de la solution vers la surface de la particule et la réaction de surface préalable à l'incorporation (désolvatation, orientation par rapport à la structure cristalline, adsorption).

L'intégration d'une molécule sur une surface cristalline est un phénomène complexe. Dans un premier temps, la molécule est adsorbée à la surface du cristal où elle est partiellement désolvatée. Ensuite elle diffuse à la surface jusqu'à trouver une zone où elle peut être incorporée à la particule. Si elle n'en trouve pas, elle retourne en solution. Un cristal est toujours limité par des surfaces planes, ou des surfaces rugueuses en crans ou en escaliers

(Figure 1-7). La vitesse de croissance sur les surfaces rugueuses est très rapide et celles-ci disparaissent rapidement. La vitesse de croissance d'un cristal est donc limitée par celle de ses surfaces planes selon deux mécanismes : la croissance par germination bidimensionnelle ou la croissance par dislocation. Ces deux mécanismes ont fait l'objet d'études détaillées dans la littérature [59].

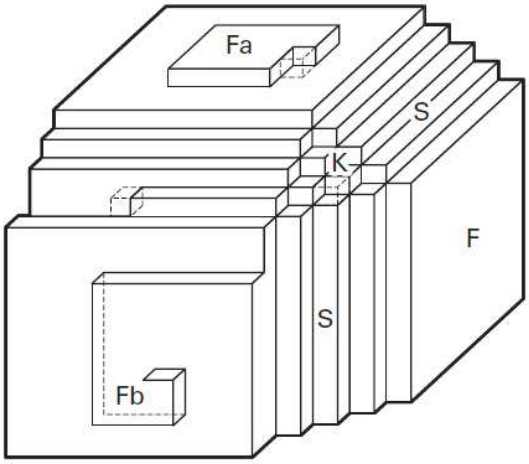


Figure 1-7 : Représentation d'un cristal exhibant des faces planes (F), en escaliers (S) ou en crans (K). Les faces F croissent soit par germination bidimensionnelle (Fa) soit par dislocation (Fb)

Finalement, la vitesse G de croissance d'une face du cristal (en $m.s^{-1}$) est estimée en couplant le processus de croissance par diffusion des espèces vers la surface d'une particule et le processus d'incorporation de ces espèces sur cette la surface [58].

Nous pouvons alors définir un temps d'induction comme le temps pour précipiter des particules de rayon r : $t_{ind} = t_N + t_g$ avec t_N le temps caractéristique de nucléation (primaire ou secondaire) et t_g le temps que met une particule pour croître jusqu'à avoir un rayon r [60].

1.2.1.4. L'agglomération [61]

Une fois formées, les particules peuvent s'associer pour former un ensemble homogène et cohérent. On parle d'agglomération ou d'agrégation. Les surstructures formées peuvent être distinguées en fonction des liaisons mises en jeu [20]:

- La coagulation ou floculation met en jeu des liaisons faibles de type van der Waals.

- L'agrégation forme un assemblage rigide de particules cristallines par formation de ponts cristallins ou par attachement orienté des cristaux.
- L'agglomération forme un assemblage plus ou moins lâche de particules.

Ces mécanismes mettent en jeu la collision de plusieurs particules entre elles ainsi que les forces inter-particulaires dont dépendent la probabilité d'adhésion des particules après le choc ainsi que la cohésion de la structure formée.

Les forces inter-particulaires dépendent de la nature de la surface des particules formées ainsi que du milieu de précipitation. Les particules seront plus ou moins chargées en surface créant des forces attractives ou répulsives qui favoriseront leur adhésion.

Les mécanismes de collision dépendent de l'hydrodynamique du milieu de précipitation. Plusieurs expressions sont proposées [62-65]. Citons pour exemple la formulation de Camp et Stein pour un milieu turbulent [62]:

$$N_{ij} = \frac{4}{3}\sqrt{\frac{\varepsilon}{\nu}}(r_i + r_j)^3 n_i n_j$$

avec N_{ij}, la fréquence de collision entre les particules i et j ($nb.m^{-3}.s^{-1}$)
r_i et r_j, les rayons des particules i et j (m)
n_i et n_j, le nombre de particules i et j

Nous pouvons constater qu'en régime turbulent, la fréquence de collision des particules et donc leur probabilité à s'agglomérer dépendnt de la puissance spécifique dissipéeε dans le réacteur de mélange. Cette puissance est souvent plus importante en mélangeur rapide.

1.2.2. La co-précipitation

La co-précipitation consiste en la précipitation de plusieurs espèces dans la même structure cristalline. L'espèce majoritaire ou alors celle qui précipite le plus facilement impose sa structure cristalline. Les autres espèces s'incorporent alors dans cette structure. Deux approches différentes permettent de modéliser la co-précipitation. La première s'appuie sur des considérations thermodynamiques. Elle cherche à caractériser la composition du solide en équilibre avec la phase liquide. La seconde approche prend en compte l'aspect cinétique de l'incorporation d'une espèce dans un réseau cristallin. Les deux approches sont complémentaires.

1.2.2.1. Approche thermodynamique [66]

Considérons la réaction de dissolution d'une mole de composé $A_{1-x}B_xC$dans une solution aqueuse :

$$A_{1-x}B_XC \leftrightarrow (1-x)A^{q+} + xB^{q-} + C^{q-}$$

Elle est équivalente à une réaction de dissolution de (1-x) moles de AC et de x moles de BC:

$$AC \leftrightarrow A^{q+} + C^{q-}$$

$$BC \leftrightarrow B^{q+} + C^{q-}$$

Soit ΔG_{AC} et ΔG_{BC} les enthalpies libres de Gibbs associées à la dissolution des espèces AC et BC. On a :

$$K_{S_{AC}} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{AC}}{RT}\right)$$

$$K_{S_{BC}} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{BC}}{RT}\right)$$

avec K_{AC} et K_{BC} les produits de solubilité des réactions de dissolution de AC et BC tels que définis dans la partie 1.2.1.1.

Dans l'hypothèse de solution solide idéale, les activités des constituants de la phase solide sont égales à leur fraction molaire x et (1-x). ALors, l'enthalpie libre de dissolution du composé $A_{1-x}B_xC$ peut s'écrire :

$$\Delta G(x) = (1-x)\Delta G_{AC} + x\Delta G_{BC} - RT(xln(x) + (1-x)\ln(1-x))$$

Les deux premiers termes correspondent aux enthalpies de dissolution de AC et BC pondéré par leur présence dans la particule. Le dernier terme est lié à l'entropie de mélange de A et B dans la solution solide sous l'hypothèse d'une répartition aléatoire de A et B.

Finalement, le produit de solubilité K(x) de $A_{1-x}B_xC$ s'écrit :

$$K(x) = K_{AC}^{1-x}\, K_{BC}^{x}\, x^x\, (1-x)^{1-x}$$

La sursaturation S(x) de la solution s'écrit alors

$$S(x) = \left(\frac{S_{AC}}{1-x}\right)^{1-x}\left(\frac{S_{BC}}{x}\right)^{x}$$

avec S_{AC} et S_{BC} les sursaturations de la solution par rapport aux solides AC et BC telles quedéfinies dans la partie 1.2.1.1.

1.2.2.2. Approche cinétique

L'approche thermodynamique donne des informations sur la composition des particules lorsque l'équilibre du système est atteint. Or la cinétique peut jouer un rôle important en particulier si certaines espèces sont plus rapides à se précipiter que d'autres. Cela peut modifier la composition finale du produit et introduire des distributions hétérogènes de composition au sein des particules formées [67].

Walton distingue quatre types de co-précipitation selon l'état d'équilibre du système et la miscibilité des phases solides [68]. Si l'écart à l'équilibre est faible et les deux phases solides miscibles, la thermodynamique peut décrire la composition finale des particules. Si les phases ne sont pas miscibles, on a adsorption des molécules en surface des particules. Si les sursaturations sont très importantes, la cinétique aura une forte influence sur la composition finale des particules dans le cas de phases miscibles. Si les phases ne sont pas miscibles et pour de fortes sursaturations la formation du "co-précipité" aura lieu par agrégation ou occlusion des deux solides.

Trois mécanismes peuvent décrire l'incorporation des atomes d'une phase cristalline dans une autre :

- L'incorporation homogène : les atomes de l'espèce qui s'incorpore occupent les sites normalement occupés par les atomes de la phase hôte. Ce mécanisme est favorisé si les différentes espèces mis en présence ont une affinité chimique (rayon ionique proche, configuration électronique et valence similaires).
- L'incorporation dans les défauts cristallins
- L'incorporation hétérogène : incorporation physique d'éléments déjà présents dans la solution. Cela peut se traduire par des zones plus riches en certains éléments à l'intérieur du réseau cristallin.

La thermodynamique prédit une incorporation homogène des espèces. Au contraire, la prise en compte des phénomènes cinétiques avec formation très rapide de certains solides par rapport à d'autres ou encore la difficulté pour certaines espèces de s'incorporer dans le réseau cristallin hôte peuvent expliquer la présence des autres mécanismes d'incorporation.

La description des mécanismes cinétiques de co-précipitation est complexe et nous n'en ferons pas une étude détaillée. Nous pouvons cependant citer des paramètres pouvant influencer la co-précipitation.

Rayon ionique et atomique :

L'incorporation d'espèces étrangères dans un réseau cristallin est favorisée si la taille des ions est proche. En effet, puisque l'atome incorporé se substitue à un atome de la phase hôte, cette substitution est favorisée si les atomes sont de même taille afin d'éviter une distorsion trop importante de la phase cristalline non favorable énergétiquement. Rappelons que plus la phase cristalline est compacte moins elle demande d'énergie pour se former.

Phase cristalline :

Lorsque la quantité des deux espèces qui peuvent précipiter est proche, une co-précipitation homogène est favorisée si les deux espèces précipitent dans le même réseau cristallin. Dans le cas contraire, l'une des espèces doit adapter son réseau cristallin ce qui demande une énergie importante. La précipitation de deux espèces indépendamment l'une de l'autre est alors plus favorable.

Effet de la température :

L'effet de la température est complexe et multiple puisqu'elle joue sur de nombreuses caractéristiques de la phase solide. Tout d'abord, elle peut affecter différemment la solubilité des différentes phases pures mises en jeu. De plus, elle peut modifier la complexation des ions en solution et donc leur facilité à précipiter et s'incorporer dans les phases cristallines (désolvatation plus difficile). Enfin, la température peut conduire à des transitions de phase.

Présence de complexes :

La complexation des espèces en solution modifient leur propension à précipiter en faisant chuter leur activité. Cette technique est en particulier utilisée pour la préparation de composés ultra purs où les impuretés sont complexées afin d'éviter leur précipitation [69].

1.2.3. Résumé des paramètres mis en jeu

Nous avons décrit les processus mis en jeu lors de la précipitation ou la co-précipitation de particules. La précipitation fait intervenir plusieurs étapes : la nucléation, c'est-à-dire la formation de plusieurs « centres de croissance », les nuclei, suivie de leur croissance. A cette production de solide peut se superposer l'agglomération des particules entre elles. Ces trois étapes peuvent se succéder ou entrer en compétition. Ainsi, lorsque la sursaturation est importante, la nucléation est favorisée par rapport à la croissance des particules [58]. Dans ce cas les particules obtenues en fin de réaction sont nombreuses, petites et la distribution en taille des particules plus étroite en raison de leur naissance simultanée. Cependant, un plus grand nombre de particules favorise la probabilité de collision entre particules de volume *v* et donc leur agglomération si les conditions sont favorables. A faible sursaturation au contraire, la vitesse de nucléation est plus faible et la croissance d'un petit nombre de nuclei les conduit à une taille plus grande. De plus, la sursaturation diminue lentement au cours du temps de séjour du mélange particules/solution. La nucléation peut se poursuivre et les particules finales présentent des âges différents donc des tailles différentes. Ainsi, la précipitation de particules fait intervenir de nombreux facteurs liés les uns aux autres (sursaturation, nombre de nuclei, probabilité de collision et d'agrégation, énergie de surface…) et prédire la distribution en taille des particules obtenues en fin de précipitation (réacteur fermé ou semi-fermé) ou en sortie de précipiteur (réacteur ouvert continu) demande de connaître les expressions cinétiques d'au moins trois processus.

Le paramètre clé des processus de précipitation est la sursaturation des solutions qui dépend de la concentration des espèces. Or nous avons vu que la vitesse d'homogénéisation des concentrations dans un réacteur dépend de la qualité du mélange. Pour des sursaturations élevées, la cinétique de nucléation pourra être plus rapide ou du même ordre de grandeur que la vitesse de mélange. Il y a donc une influence du mélange sur la précipitation des particules. Le même raisonnement peut être tenu pour la co-précipitation. De plus l'homogénéité des particules formées dépend de la différence de sursaturation des précipités purs pouvant être formés.

1.2.4. L'influence du mélange sur la précipitation de particules

Dans son article de 1958, Danckwert évoque le premier l'influence que peut avoir le mélange sur les réactions de précipitation [23]. Il faut cependant attendre les travaux de Beckert et

Larson en 1969 pour avoir une première modélisation de ce problème. Ces travaux sont suivis de ceux de Baldyga et Pohorecki en 1978 qui utilisent le modèle de l'Interaction par Echange avec la Moyenne (partie 3.5.5) afin de décrire les effets du mélange sur la distribution en taille des particules [5]. Les études se sont ensuite multipliées en utilisant en particulier le système modèle du sulfate de baryum dont les cinétiques sont connus afin de comprendre l'influence des différents niveaux de mélange sur la distribution finale en taille des particules [70, 71].

Les premières études ont été réalisées en réacteur mécaniquement agité. L'augmentation de la vitesse d'agitation peut avoir des conséquences diverses selon la géométrie du réacteur de précipitation. Ainsi, Pohorecki et Baldyga montre qu'en réacteur fermé, l'augmentation de la vitesse de rotation du mobile d'agitation diminue la taille des particules de sulfate de baryum formées [72]. D'autre part les mêmes auteurs montrent qu'en réacteur continu, le phénomène inverse se produit : l'augmentation de la vitesse d'agitation augmente la taille des particules [73]. En réacteur semi-fermé agité, un minimum dans la courbe représentant la taille des particules en fonction de la vitesse d'agitation des fluides est observé [74]. On voit alors qu'il y a compétition entre différents processus. Ainsi l'augmentation de la vitesse de mélange peut augmenter la valeur locale de la sursaturation favorisant l'apparition de nombreux nuclei de petites tailles. D'autre part, l'augmentation de la turbulence peut favoriser la diffusion des espèces vers la surface des particules et ainsi accélérer leur croissance.Enfin comme nous l'avons vu précédemment, l'augmentation de la turbulence du milieu peut favoriser l'agglomération ou l'agrégation des particules augmentant la taille de l'agglomérat formé dans le réacteur. Il faut bien comprendre qu'à travers le terme "taille de particules", nous désignons la taille de l'édifice récupéré en sortie du réacteur.

L'utilisation des mélangeurs rapides pour la précipitation est relativement récente. En effet, l'apparition de particules dans la chambre de mélange peut poser des problèmes de bouchage et d'instabilité de l'installation. Le contrôle est alors plus délicat. Cependant, comme nous l'avons vu dans la partie 1.1.3, les mélangeurs rapides permettent de s'affranchir des problématiques de macro- et de méso- mélange.

Parmi les travaux de précipitation en mélangeur rapide, nous pouvons citer ceux de Schwarzer et al. [75, 76], de Kockmann [39]ou encore de Ying et al. [35]sur la précipitation de $BaSO_4$ dans un T de mélange, de Marchisio et al. sur la précipitation du même système dans un CIJR [50, 51]. Les équipes de Marchisio ont également précipité du dioxyde de titane dans un mélange Hartridge Roughton [45]. Li et al. ont étudié la précipitation de magnétite dans un T de mélange et dans un mélangeur Hartridge Roughton [44]. Salvatori et al. réalisent la précipitation de carbonate de calcium dans un mélange Hartridge Roughton

[47]. Casanova et Higuita ont étudié la précipitation de carbonate de calcium dans un T de mélange sous haute pression (jusqu'à 40MPa) [77]. La précipitation de la boehmite a été étudiée par Haberkorn dans un Y de mélange [43]et Ying dans un T de mélange [35]. Blandin et al. ont précipité de l'acide salicylique dans un T de mélange [32]. Enfin citons les travaux de Sue qui fait suivre une précipitation dans un T de mélange par un mûrissement dans un tube continu pour diverses espèces ($PbSO_4$, $BaSO_4$, PbS, ZnS,...) [78].

Cette liste est loin d'être exhaustive mais elle montre que la même tendance se dessine pour les précipitations de particules en mélangeur rapide. En effet, tous ces auteurs constatent une diminution de la taille de particules avec l'amélioration de la qualité du mélange, conséquence de l'augmentation des débits d'entrée des réactifs à une géométrie donnée. Lorsque plusieurs mélangeurs de géométrie différente sont utilisés, à un débit d'entrée de réactifs donné, celui présentant les meilleures performances de mélange produit les particules les plus petites [44]. De même, il est souvent constaté un resserrement de la distribution en taille autour de la valeur moyenne. Ceci peut s'expliquer par la meilleure homogénéisation des concentrations avant que la nucléation des particules ne commence lorsque le mélange est plus intense. La sursaturation pour l'espèce qui précipite sera alors plus importante et surtout égale dans l'ensemble du réacteur. Cela favorise l'apparition de nombreux nuclei de petite dimension qui croissent de façon homogène. Cette influence du mélange sur la précipitation est plus ou moins marquée en fonction de l'espèce précipitée.

Parmi les études qui nous intéressent le plus, citons celles de Palanisamy et Paul [34] et de Tseng et al. [33] sur la précipitation d'oxyde de cérium dans un T de mélange et en réacteur semi-fermé agité. Ces auteurs utilisent comme précurseur le nitrate de Ce(III) et réalisent la précipitation par de l'ammoniaque. Ils constatent que la distribution en taille des particules est plus petite et plus homogène lorsque la précipitation est réalisée en mélangeur rapide. De plus en réacteur semi-fermé agité, l'agglomération des particules est plus importante. Ils montrent également que la précipitation en mélangeur rapide favorise la formation de Ce_2O_3 qui est transformé en CeO_2 en réacteur semi-fermé par l'apport d'oxygène de l'air qui se dissout dans la solution. Ainsi, la réaction en mélangeur rapide se fait sous atmosphère inerte et cela peut avoir une conséquence que la composition finale des particules formées. Zhou et al. ont étudié l'influence de la vitesse de rotation du mobile dans un réacteur semi-fermé agité. Ils constatent qu'une augmentation de la turbulence dans le réacteur diminue la taille des agglomérats formés mais n'a pas d'impact sur la taille des particules [79].

Peu d'études ont été réalisées sur la co-précipitation de particules en mélangeur rapide. Nous pouvons citer celles de Mouret et al sur la co-précipitation d'oxydes d'aluminium et de titane dans différents appareils de mélange (T de mélange, sliding disk et CIJR) [80] ou

encore celle de Siddiqui et al. sur la co-précipitation d'oxydes de fer(II) et de fer(III) dans un CIJR [52]. Ces auteurs constatent une diminution de la taille des particules avec l'augmentation du débit d'entrée des réactifs mais ils ne font pas de remarques sur l'homogénéité des particules formées.

1.3.Les oxydes de cérium et de zirconium

1.3.1. L'oxyde de cérium

1.3.1.1. Propriétés structurelles [81]

Le cérium est une terre rare appartenant à la famille des lanthanides pour lesquels la couche électronique 4f est partiellement remplie. Le Tableau 1-2 résume quelques propriétés de cérium.

Sa structure électronique dans l'état fondamental est de la forme $[Xe]4f^2 6s^2$. Le cérium est susceptible de se présenter sous deux degrés d'oxydation différents : Ce^{3+} et Ce^{4+}. Pour les lanthanides, l'état le plus stable est le trivalent. Cependant, la stabilité supplémentaire apportée par une couche $4f^0$ vide explique l'existence de Ce^{4+}. La présence de ces différents degrés d'oxydation en fait un matériau très utilisé dans la catalyse. Le potentiel d'oxydo-réduction du couple Ce(IV)/Ce(III) varie de 1.3V (dans 1N de HCl) à 1.8V (6N $HClO_4$) et dépend de l'électrolyte utilisé. Malgré cette valeur élevée, le Ce(IV) est relativement stable en milieu aqueux (particulièrement en milieu très acide) probablement pour des raisons cinétiques[82]. L'hydrolyse du cérium est détaillée dans la partie 4.4.2.

Le cérium peut s'oxyder très facilement et former un oxyde allant de Ce_2O_3 à CeO_2 en fonction de la température et de la pression partielle en oxygène [83]. Il est cependant plus stable sous sa forme CeO_2. Le dioxyde de cérium, de densité 7.215 $g.cm^{-3}$ cristallise dans une structure de type fluorine et de groupe d'espace Fm3m (fiche PDF = 34-0394). Il s'agit d'un réseau cubique à faces centrées dont tous les sites tétraédriques sont occupés par les ions O^{2-} (Figure 1-8). Le Tableau 1-3 rassemble quelques données sur le dioxyde de cérium.

Symbole chimique	Ce
Nombre atomique	58
Masse moléculaire	140,12 $g.mol^{-1}$
Configuration Electronique	$[Xe]4f^2 6s^2$
Electronégativité	1.1
Valence	3 ou 4
Rayon ionique	Ce^{3+} : 114pm Ce^{4+} : 97pm
Potentiel d'oxydo-réduction $Ce(s) \rightarrow Ce^{3+} + e^-$	2,34V

Tableau 1-2 : Propriétés du cérium.

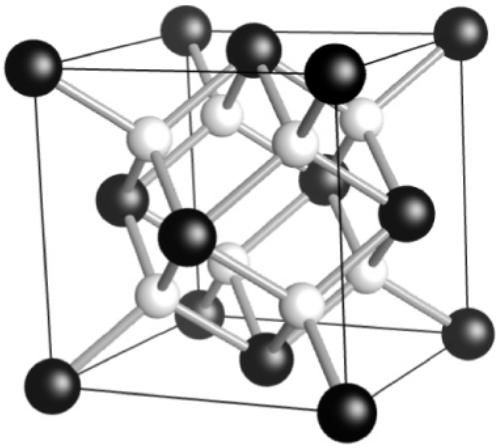


Figure 1-8 : Représentation de la structure fluorite : empilement cubique à faces centrées de Ce^{4+} (noir) où tous les sites tétraédriques sont occupés par O^{2-} (blanc).

Le dioxyde de cérium est de couleur jaune pâle. Ceci est attribué au transfert de charge entre le Ce(IV) et O(-II). La structure cristalline peut présenter des défauts en oxygène avec réduction partielle en Ce(III), en particulier lorsque la pression partielle en oxygène n'est pas assez importante lors de la formation de l'espèce. Le cas limite est la formation de Ce_2O_3 de couleur brune [84].

Masse moléculaire	172,1 $g.mol^{-1}$
Densité	7.215 $g.cm^{-3}$
Chaleur spécifique	460 $J.kg^{-1}.K^{-1}$
Température de fusion	2750K

Tableau 1-3 : Propriétés du dioxyde de cérium.

1.3.1.2. Méthodes de synthèses

De nombreuses voies de synthèse sont utilisées pour former le dioxyde de cérium. Notons que deux précurseurs principaux sont utilisés : le nitrate de cérium (III) et le nitrate de cérium (IV) et d'ammonium. Des synthèses à partir de sulfate de cérium (IV) peuvent également être réalisées. Dans ce paragraphe nous allons présenter quelques méthodes de synthèse de l'oxyde de cérium.

Synthèse par précipitation :

Il s'agit de la voie de synthèse la plus couramment utilisée. Elle suppose la mise en contact d'une solution contenant le cérium avec une autre solution basique, qui peut être de l'ammoniaque[85-88], de la soude[89, 90] ou encore de l'hexamethylenetetramine[91-93]. Avec l'augmentation du pH, il y a formation de complexes hydroxydes jusqu'à obtenir le précurseur de précipitation $Ce(OH)_3$ ou $Ce(OH)_4$ en fonction de la valence de l'espèce de départ. La solution est ensuite mûrie, c'est-à-dire chauffée à une température douce (souvent inférieure à 200°C) sous pression. Les particules ainsi formées peuvent être ensuite calcinées. On peut faire buller de l'oxygène dans le réacteur de précipitation pour oxyder le Ce(III) en Ce(IV). Cette méthode de synthèse est particulièrement sensible à la qualité du mélange comme nous l'avons vu précédemment.

Synthèse par microémulsion [94-96]:

Cette méthode correspond à une précipitation dans une phase aqueuse discrète. Deux solutions aqueuses sont préparées : l'une contenant le précurseur de Ce et un surfactant et l'autre contenant une base de précipitation et ce même surfactant. Les deux solutions sont dispersées dans un milieu organique. On forme des micelles. La formation des cristaux se fait alors par échange des réactifs lors de la collision entre deux micelles. Cette synthèse permet un contrôle précis de la distribution en taille de particules puisqu'elle dépend de la taille des micelles.

Synthèse par thermohydrolyse [97, 98]:

La solution contenant le précurseur de cérium est montée en température dans une enceinte hermétiquement fermée (comme un autoclave). La solubilité des particules dépendant de la température, des points de sursaturation vont apparaître et des particules sont formées. Plusieurs paramètres peuvent influencer la morphologie et la taille des particules obtenues par cette méthode : la température et la durée de son maintien, la rampe de montée en température ou encore le mode de chauffage. Des synthèses hydrothermales assistées par micro-ondes ont ainsi été réalisées [99-101]. Cette voie de synthèse peut également être adaptée en continu en faisant passer la solution dans un tube chauffé.

Dans ces travaux de thèse, nous réalisons la synthèse d'oxydes par précipitation avec de l'ammoniaque. Avant de former l'hydroxyde précurseur de la particule, le cérium forme des complexes avec les anions présents en solution. Les diagrammes potentiels-pH permettent de prédire la présence de complexes en solution et le pH de précipitation des particules (Figure 1-9).

Dans le cas de solutions de précurseurs contenant des nitrates, il peut y avoir une compétition entre la complexation du cérium par les nitrates et la complexation par des ions hydroxydes. Ce phénomène est discuté plus en détail dans la partie 4.4.2.

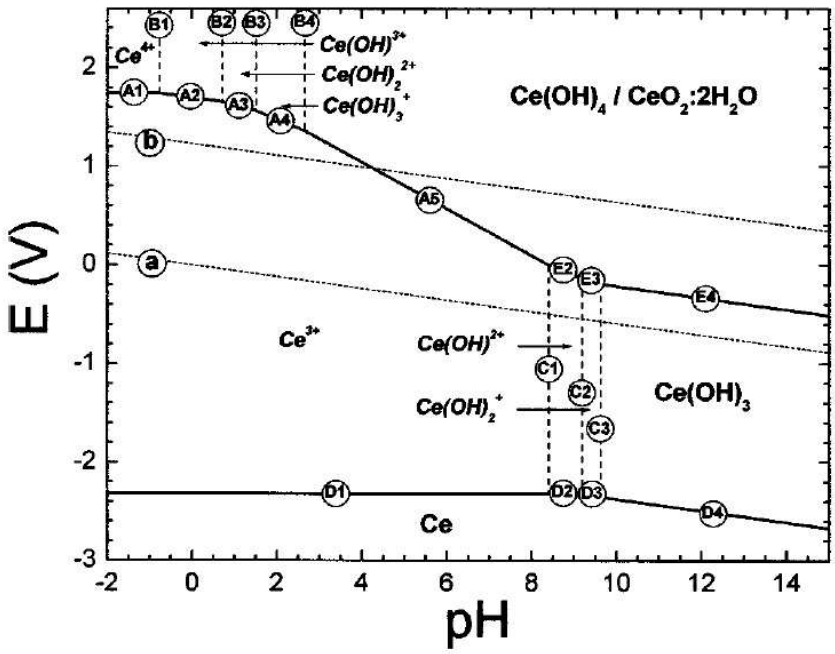


Figure 1-9 : Diagramme de Pourbaix du cérium en milieu perchlorate[102].

1.3.1.3. Applications

Le cérium est utilisé dans de nombreuses applications qui dépendent principalement de trois propriétés importantes du matériau :

- Sa très grande affinité avec l'oxygène et les sulfures.
- Ses deux degrés de valence.
- L'absorption et l'excitation des bandes énergétiques liées à sa structure électronique.

On peut retrouver des applications du cérium dans la métallurgie (pour purifier certains métaux des sulfures ou des oxygènes par exemple), dans l'industrie du verre (pour le polissage, la décoloration du verre ou encore l'absorption des rayonnements UV), en tant que sensibilisateur pour les lampes fluorescentes ou encore pour des applications catalytiques (oxydation du méthane ou du monoxyde de carbone par exemple). Cette liste est bien sûr loin d'être exhaustive. Pour plus d'informations sur le rôle du cérium, la revue "Cerium : a guide to its role in chemical technology" est conseillée [81].

Une application nous intéresse particulièrement dans le cadre de cette thèse : l'utilisation des oxydes de cérium pour le contrôle de l'émission des gaz d'échappement automobiles dans les pots catalytiques trois voies. L'objectif d'un pot catalytique est triple : oxyder les hydrocarbures non brulés; convertir le monoxyde de carbone en dioxyde de carbone et réduire les NO_X en N_2et CO_2 [103]. Il est composé de trois éléments : un catalyseur métallique souvent le platine ou le rhodium, un oxyde de cérium et un nid d'abeille en céramique qui joue le rôle de support. L'oxyde de cérium est un réservoir à oxygène pour le procédé. De plus il peut améliorer la réduction des NO_X par le Rhodium et en présence d'eau il améliore la conversion du monoxyde de carbone en favorisant la réaction de gaz à l'eau ($CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$). C'est son rôle de réservoir à oxygène qui nous intéresse particulièrement.

Les gaz d'échappement d'un moteur sont plus ou moins riches en oxygène. Or cette molécule est indispensable pour que le pot catalytique joue son rôle. Comme nous l'avons vu précédemment, l'oxyde de cérium peut adapter sa composition en fonction de la pression partielle en oxygène de l'atmosphère l'environnant[104]. Ceci est rendu possible par ses deux degrés d'oxydation :

$$2\ CeO_2 \leftrightarrow Ce_2O_3 + 1/2\ O_2$$

Ce processus se déroule en surface des particules. Ainsi plus la surface spécifique des particules est importante, plus l'oxyde de cérium est efficace dans les pots catalytiques [105,

106]. Le problème majeur de l'oxyde de cérium est la réduction de sa capacité à stocker et relâcher de l'oxygène lorsque la température augmente. En effet, l'oxyde de cérium n'est pas stable à haute température et les particules se frittent à partir de 800°C conduisant à une baisse de la surface spécifique [90, 107, 108]. L'amélioration des oxydes de cérium pour son utilisation dans les pots catalytiques s'est concentrée sur deux axes de recherche :

- L'amélioration de la mobilité des oxygènes du réseau cristallin qui pourrait alors participer au processus de surface à des températures faibles.
- L'amélioration de la stabilité du matériau à forte température.

Pour se faire on ajoute des dopants dans le réseau cristallin de l'oxyde de cérium. L'ajout de trivalents M^{3+}perturbe l'électroneutralité de la maille. Dans le cas de l'oxyde de cérium, la création de lacunes en oxygène est favorisée afin de rétablir l'électroneutralité [109]. Le réseau cristallin est alors perturbé et distordu ce qui favorise la mobilité des anions oxygène dans la particule. Ainsi les anions oxygène du cœur de la particule vont pouvoir participer au processus de surface.

Des études ont été réalisées en dopant l'oxyde de cérium avec de faible quantité d'yttrium [110-112], de lanthane [107] ou encore de praséodyme [107, 113-115]. Il est alors montré que l'ajout de trivalent augmente les lacunes en oxygène dans le réseau cristallin de l'oxyde de cérium. Les propriétés catalytiques du matériau sont donc améliorées.

De nombreuses études ont montré que la formation d'un oxyde mixte de cérium et de zirconium permettait d'améliorer la tenue en température du matériau. La surface spécifique d'un oxyde mixte $Ce_xZr_{(1-x)}O_2$ est plus importante à haute température de calcination que celle d'un oxyde de cérium pur. De plus l'ajout de zirconium améliore grandement la mobilité des oxygènes. En effet, des déformations quadratiques de la structure cristalline vont apparaître, créant des lacunes en oxygène et favorisant la mobilité des atomes. Cela améliore donc les propriétés catalytiques du matériau [116-118]. Par conséquent, les oxydes mixtes de cérium et de zirconium ont remplacé le dioxyde de cérium dans les pots catalytiques. Bien évidemment la quantité de zirconium doit être optimisée [106, 119]. On peut même trouver des oxydes mixtes cérium zirconium auquel sont rajoutés un ou plusieurs trivalents afin d'augmenter encore les propriétés catalytiques des particules à basse température [110, 120].

1.3.2. L'oxyde mixte de cérium et de zirconium

1.3.2.1. Propriétés structurelles de l'oxyde de zirconium

Le zirconium est un métal de transition de numéro atomique Z=40. Il est principalement présent sous forme de zircon $ZrSiO_4$. Le Tableau 1-4résume quelques propriétés du zirconium.

Symbole chimique	Zr
Nombre atomique	40
Masse moléculaire	91,2 $g.mol^{-1}$
Configuration Electronique	$[Kr]4d^2 5s^2$
Electronégativité	1.3
Valence	4
Rayon ionique	Zr^{4+} : 84pm

Tableau 1-4 : Propriétés du zirconium.

Le zirconium possède des propriétés physico-chimiques (résistance à la corrosion et à l'irradiation, grande pénétrabilité des neutrons lents et conservation des propriétés à haute température) qui en font un métal particulièrement utilisé dans l'industrie nucléaire.

L'oxyde de zirconium présente trois phases cristallographiques dont la stabilité dépend de la température[121]. Pour des températures inférieures à 1170°C, il est présent sous une phase monoclinique (fiche PDF = 37-1484). Pour des températures comprises entre 1170°C et 2370°C, la phase tétragonale est stable (fiche PDF = 50-1089). Enfin pour des températures supérieures à 2370°C, on le retrouve sous une phase cubique (fiche PDF = 20-0684). La température de fusion du dioxyde de zirconium est d'environ 2720°C [122]. Sous sa phase monoclinique, l'oxyde de zirconium a une densité de 5,68$g.cm^{-3}$.

L'oxyde de zirconium est préparé dans la plupart des cas par précipitation (avec de l'ammoniaque par exemple) à partir d'une solution de nitrate ou d'oxychlorure de zirconium [123]. On peut également le préparer par un procédé sol-gel [124] ou par hydrolyse [125].

En solution aqueuse le zirconium est très facilement hydrolysé. Il a tendance à former des oligomères, structure ionique rassemblant plusieurs atomes de zirconium comme par

exemple $Zr_4(OH)_8^{8+}$. L'hydrolyse du zirconium et sa complexation par des ions nitrates sont détaillées dans la partie 4.4.2.

1.3.2.2. Les oxydes mixtes de cérium et zirconium [126]

Les oxydes mixtes de cérium et de zirconium sont faciles à obtenir et forment des solutions solides. En effet, ils cristallisent dans des phases proches (cubique à phase centrée pour le CeO_2 et tétragonale voire cubique à très haute température pour le ZrO_2), ont la même valence et des rayons ioniques proches. Parmi les différentes méthodes de synthèse pouvant être trouvées dans la littérature, citons : co-précipitation [105, 106, 117, 119, 120, 127-130], procédé sol-ge l[116, 131-133], mélange de poudres [110, 127]. Nous évoquerons essentiellement les travaux réalisés en co-précipitation. En fonction de la façon dont ils sont synthétisés, mûris et calcinés, leurs performances catalytiques peuvent être différentes comme l'ont montré les chercheurs de Ford et Rhodia [126, 134]. De plus, l'homogénéité des particules synthétisées dépend du précurseur utilisé. La co-précipitation de Ce(IV) avec Zr(IV) conduit à des particules plus homogènes que celle de Ce(III) avec Zr(IV) [128, 135]. Dans le second cas, il peut y avoir un enrichissement en surface du cérium. Ceci peut être expliqué par la différence de solubilité des espèces : $K_S(Ce(OH)_4)$ et $K_S(Zr(OH)_4)$ sont proches et très inférieures à $K_S(Ce(OH)_3)$ (voir partie 4.4.2).

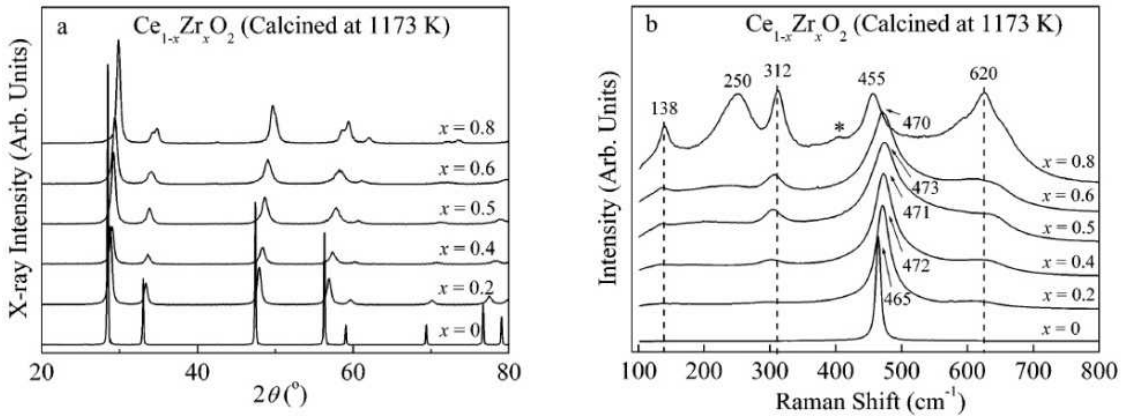


Figure 1-10 : Evolution des diffractogrammes (a) et des spectres Raman (b) mesurés pour des particules mixtes de cérium et zirconium calcinées à 1173K. Les diffractogrammes montrant la présence d'une seule phase et les spectres Raman permettent de la caractériser (un pic unique à 465cm-1 correspond à la structure fluorite de CeO2; les pics à 138, 250, 312, 455 et 620 cm-1 sont caractéristiques de la phase tétragonale de ZrO2) [129].

En fonction de la quantité relative de cérium et de zirconium présente dans la particule, la structure cristallographique est modifiée [132]. En posant x la quantité de cérium et (1-x) la quantité de zirconium, trois phases cristallines peuvent être identifiées (Figure 1-10) :

- Pour x > 0,5, phase cubique de type fluorine
- Pour 0,1 < x < 0,5, phase tétragonale
- Pour x < 0,1, phase monoclinique

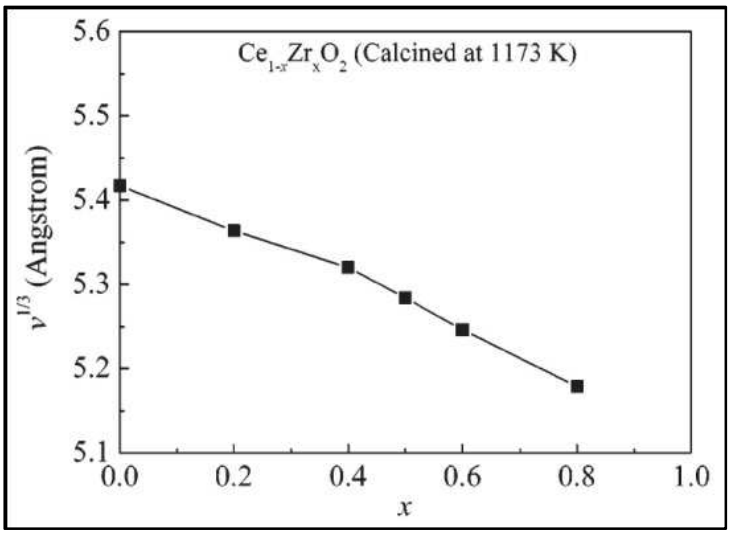


Figure 1-11:Diminution de $V^{1/3}$ avec V le volume de la maille de CexZr1-xO2 en fonction de la teneur en zirconium de la particule (échantillons calcinés à 1173K) [129]. La présence de la cassure dans la pente est liée au changement de phase de l'oxyde mixte.

La présence de zirconium dans une particule riche en cérium distord le réseau cristallin et diminue le paramètre de maille (Figure 1-11). Dans une particule riche en zirconium, la phase tétragonale est conservée jusqu'à des quantités importantes de zirconium. De plus, deux structures métastables t' et t'' ont été mises en évidence par des études Raman et de diffractions des rayons X [126]. La phase t'' est très proche d'une phase cubique avec un rapport c/a_F de l'ordre de 1 ($a_F = \sqrt{2}a_{tet}$ avec c et a_{tet}, les paramètres d'une maille tétragonale : voir annexe 6). Pour la phase t', le rapport c/a_F est compris entre 1,001 et 1,020 [136]. L'effet de l'incorporation de zirconium dans le réseau cristallin du cérium sur la répartition des oxygènes sur la phase cristalline ou encore sur l'évolution du paramètre de maille fait l'objet de nombreuses discussions. Il est en particulier très difficile de distinguer les phases t' ou t'' à cause de l'élargissement des pics en diffraction des rayons X dû à la taille nanométrique des particules synthétisées. L'utilisation de plusieurs techniques de mesure (comme la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman et la spectrométrie photo-électronique X) permettent d'obtenir des informations différentes sur la structure cristalline des échantillons et donc de mieux la comprendre. Les difficultés dans la détermination de la structure

cristalline des oxydes mixtes de cérium et zirconium sont montrées dans l'article de Di Monte et Kaspar [126].

L'incorporation de zirconium dans le réseau cristallin du cérium modifie le réseau en oxygène. Mamontov et al. ont observé une augmentation des lacunes en oxygène avec l'augmentation de la teneur en zirconium [137]. La distorsion du réseau cristallin par l'incorporation de zirconium augmente la mobilité des oxygènes améliorant les propriétés catalytiques du matériau [138].

La calcination des oxydes mixtes CeZr peut avoir deux effets sur l'homogénéité des particules [130]. Dans un premier temps, elle favorise la redistribution des atomes au sein du réseau cristallin améliorant l'homogénéité des particules [139]. Elle améliore également la cristallisation et augmente la taille des particules. Cependant, Kenevey et al. ont montré que pour des températures de calcination élevées, un phénomène de démixtion peut apparaître [140]. Il est lié à l'énergie de surface des particules. Lorsque ces dernières atteignent une taille critique, la contribution de cette énergie à l'énergie totale du système est trop faible pour permettre sa stabilisation, ceci conduisant à une démixtion d'autant plus facile que les quantités de cérium et de zirconium dans la particule sont proches [141]. De plus la démixtion est favorisée pour des conditions de synthèse non optimisées qui conduisent à des particules plus hétérogènes [126]. C'est en particulier la cas lorsque Ce(III) est utilisé comme précurseur [135]. La calcination à haute température peut alors être utilisée comme technique d'analyse révélatrice de l'homogénéité des échantillons au moment de leur synthèse.

La composition de surface des oxydes mixtes CeZr peut être déterminée par adsorption de méthanol et analyses infrarouges des liaisons créées [117, 142]ou par XPS (spectroscopie photo-électronique X) [135]. Dans le cas d'une co-précipitation aucun auteur ne détecte de différences significatives entre la composition moyenne du cœur de la particule et celle de sa surface. Les conclusions sont moins tranchées lorsque l'oxyde mixte est formé à partir de Ce(III). Certains auteurs constatent alors un enrichissement en cérium à la surface des particules [110, 143]. Il est cependant à noter qu'Atribak et al. préparent leurs oxydes mixtes par mélange des poudres suivi d'une calcination à 1000°C. Cette méthode de synthèse n'est pas optimale pour préparer des particules homogènes.

Di Monte et Kaspar montrent qu'il y a une amélioration notable des performances catalytiques du matériau lorsque l'homogénéité de la particule est améliorée [126]. Cependant cette condition n'est pas suffisante et nécessaire. La surface spécifique joue également un rôle important puisque les processus catalytiques ont lieu en surface des

particules. Enfin la morphologie des particules a également un impact sur ses propriétés catalytiques [144].

Finalement, nous pouvons constater que le mélange peut avoir une importance sur les performances catalytiques des particules. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, un bon mélange peut réduire la taille des particules, augmentant donc la surface spécifique du matériau formé. D'autre part, l'homogénéité des particules mixtes est augmentée dans le cas où les concentrations de toutes les espèces sont les mêmes en tout point du réacteur de précipitation.

1.4.Conclusions et stratégie de l'étude

Des études réalisées au centre de Recherche et d'Innovation de Solvay à Aubervilliers ont montré une amélioration des propriétés catalytiques d'oxydes mixtes de cérium et de zirconium lorsqu'ils sont précipités dans un mélangeur rapide de type Hartridge Roughton. L'objectif de ces travaux de thèse est alors de comprendre l'impact du mélange sur la co-précipitation d'oxydes mixtes de cérium et de zirconium.

Dans ce chapitre bibliographique, nous avons vu que le mélange et la co-précipitation font intervenir de nombreux facteurs liés les uns aux autres. Trois échelles de mélange ont été mises en évidence : le macro, le méso et le micro-mélange, chacune d'entre elles donnant le cadre de l'échelle inférieure. De nombreux paramètres influent sur la qualité du mélange : la viscosité des fluides, la géométrie du réacteur de mélange, du mobile d'agitation, la position du point d'injection des fluides ou encore leur débit d'entrée. En dehors de la viscosité, ces différents paramètres ont un impact direct sur la puissance spécifique dissipée dans le réacteur de mélange, paramètre clé décrivant les phénomènes demélange.

La précipitation de particules est liée à la sursaturation de la solution. Cette dernière contient plus de solutés qu'elle ne peut en dissoudre. Les cinétiques de nucléation et de croissance sont directement liées à cette valeur de la sursaturation. L'agglomération des particules dépend elle de l'hydrodynamique du milieu de précipitation et de la concentration des particules.

Le mélange a un impact important sur la précipitation de particules dans le cas de fortes sursaturations. En effet, un mauvais mélange engendrera des différences de concentration dans le réacteur, donc des différences de sursaturation. Les cinétiques de nucléation et de croissance seront alors différentes et cela aura une influence sur la taille des particules

formées et la distribution de cette dernière. D'autre part, le mélange a un impact sur l'hydrodynamique du milieu et donc pourra jouer un rôle sur l'agglomération des particules. De nombreux auteurs ont montré que l'utilisation d'un mélangeur rapide pour la précipitation de particules diminuait leur taille et resserrait leur distribution.

La co-précipitation est un phénomène plus complexe. En effet, il faut prendre en compte les différences de sursaturations des différentes espèces pouvant précipiter (approche thermodynamique) et leur cinétique de nucléation-croissance (approche cinétique). Des différences de sursaturation importantes dues à un mauvais mélange peuvent engendrer une hétérogénéité des particules.

L'homogénéité des particules est particulièrement importante dans les oxydes mixtes de cérium et zirconium ayant des applications pour la catalyse. La formation d'une solution solide homogène favorise la présence de lacunes en oxygènes et la mobilité de ces derniers au sein du réseau cristallin. Ainsi les oxygènes du cœur de la particule pourront participer au processus de réductibilité de surface améliorant les performances catalytiques de la particule à faible température. D'autre part, le zirconium empêche le frittage des particules à température de calcination modérée (1000°C) améliorant ainsi la stabilité thermique des oxydes de cérium dopés au zirconium. Cependant une hétérogénéité des particules au moment de la précipitation favorise la démixtion des phases cristallines lorsque la température de calcination augmente réduisant donc les propriétés catalytiques du matériau. La structure cristalline des particules de composition proche en cérium et zirconium n'est pas encore parfaitement définie malgré la littérature abondante à son sujet. Nous avons donc décidé de synthétiser des particules riches en cérium dans le cadre de cette thèse. Pour cette composition le matériau est bien décrit dans la littérature avec un réseau cristallin de type fluorite.

Les travaux de thèse ont été décomposés en trois parties distinctes :

- La mise en place d'une installation de mélange rapide reproductible et automatisée
- L'étude et la modélisation du mélange pour trois géométries de mélangeur Hartridge Roughton différentes. L'objectif est double. Tout d'abord, il s'agit de trouver une géométrie présentant de très bonnes performances de mélange (par rapport à un réacteur semi-fermé agité) et pour lequel nous n'avons pas de problèmes de stabilisation de l'installation en précipitation comme un bouchage de la chambre de mélange. D'autre part, un modèle de mélange dans de telles géométries doit être validé afin de l'associer à une description thermodynamique de notre co-précipitation

– L'étude de la co-précipitation d'oxydes mixtes de cérium et de zirconium en mélangeur rapide. L'objectif est alors de mettre en évidence les paramètres contrôlant cette précipitation.

2. Montage expérimental

2.1. Introduction

L'installation de mélange rapide doit être capable de réaliser un macro-, méso- et micro-mélange reproductible entre deux solutions réactives. Le mélange est lié à la puissance spécifique dissipée, valeur dépendant uniquement des débits d'entrée des réactifs pour un mélangeur donné. Il s'agit donc de contrôler ce débit d'entrée. Notre installation de mélange rapide doit répondre à plusieurscritères :

- Robustesse : la qualité de mélange dans le micro-mélangeur doit être peu sensible aux perturbations telles que des fluctuations des débits d'entrée.
- Sécurité : des règles et des outils (matériels ou algorithmiques) doivent être mis en place afin d'assurer la sécurité des personnes et permettre un arrêt rapide du système.
- Facilité d'utilisation : l'interface informatique doit être ergonomique et les interventions sur l'installation au cours d'une expérience doivent être limitées.
- Modulaire : certains éléments doivent pouvoir être remplacés (organe de mélange) ou ajoutés (nouveaux capteurs) rapidement.

A ces quatre critères principaux, trois critères secondaires peuvent être ajoutés :

- Compacité.
- Minimisation des coûts.
- Minimisation du volume de déchets produits à chaque essai.

Le système a été automatisé. Cela permet un meilleur réglage des débits d'entrée des réactifs, la multiplication des systèmes de contrôle et la minimisation des interventions de l'opérateur sur l'installation. L'objectif final est de contrôler l'expérience à partir d'un ordinateur déporté.

Le dispositif est composé de deux pompes à rotor hélicoïdal excentré véhiculant les fluides d'alimentation par le biais de tubulure en PVC au travers de mélangeurs HartridgeRoughton en PolyVinyliDeneFluoride (PVDF) de différentes géométries et interchangeables. L'une des pompes (disponible en deux exemplaires) dont le rotor est en PVDF et le stator en élastomère VITON assure l'alimentation en solutions acides – acide sulfurique ou nitrates de terres rares – pour des débits allant de 5 à 50L/h et une pression de refoulement de 12 bars.

Une autre pompe dont le rotor et le stator sont en INOX316L permet d'alimenter le mélangeur en solutions faiblement acides ou basiques pour des débits allant de 0 à 21L/h pour une pression de refoulement maximale de 8 bars. Les débits sont contrôlés par perte de masse : les deux solutions réactives sont posées sur des balances et l'évolution de la masse est suivie au cours de l'essai. Les pressions en entrée et sortie de la chambre de mélange sont mesurées par deux capteurs piezorésistifs en céramique permettant l'enregistrement de pressions relatives comprises entre 0 et 4 bars.Le prélèvement des fluides ou suspensions en sortie du mélangeur est effectué par l'action d'une électrovanne trois voies en polypropylène. Enfin un circuit de rinçagepermet d'injecter de l'eau permutée ou de l'acide sulfurique juste en amont du mélangeur dans l'organe de mélange sans avoir à purger toute l'installation (ce qui nécessite environ 1,5L de solution pour chaque ligne).

Dans ce chapitre, les différents éléments de l'installation expérimentale seront décrits. Le programme pilotant l'installation sera détaillé. Enfin le bon fonctionnement du montage sera vérifié dans le cas du mélange de deux solutions aqueuses sans réaction chimique et dans le cas de la précipitation de sulfate de baryum.

2.2.Contraintes expérimentales et choix effectués

2.2.1. Géométrie des mélangeurs

Parmi la famille des mélangeurs rapides dynamiques, il a été choisi d'utiliser des mélangeurs rapides de type vortex, dont les mélangeurs HartridgeRoughton font partie. Ansari et al. [37] ont montré l'intérêt de la création d'un vortex pour mélanger deux fluides. En effet, en les étirant, on augmente leur interface de contact. Les deux fluides sont d'abord entrainés par un mouvement de rotation avant de descendre le long de la chambre de mélange (Figure 2-1). De plus le fluide est accéléré vers le centre du vortex et la diffusion turbulente augmente. Le macro- et le méso-mélange des fluides sont ainsi plus rapides.

Une revue bibliographique a montré que trois géométries de mélangeurs Hartridge Roughton ont fait l'objet d'études publiées [30, 31, 41, 44]. Afin de comparer leurs performances, elles ont toutes les trois été fabriquées par la société ATIM Innovation en PolyVinyliDeneFluoride (PVDF), matériau inerte à nos solutions réactives (Figure 2-2).

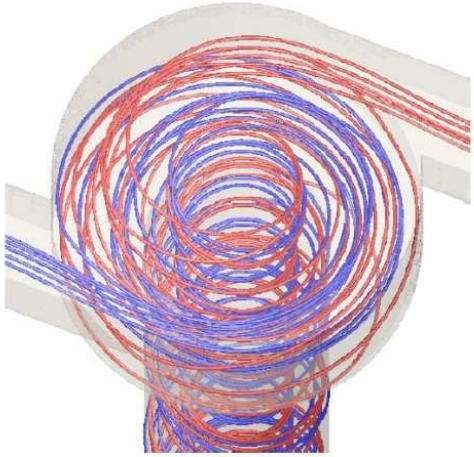


Figure 2-1 : Simulation numérique de la trajectoire des fluides à partir des entrées dans un mélangeur HartridgeRoughton. Simulations réalisées au CRI Paris Solvay.

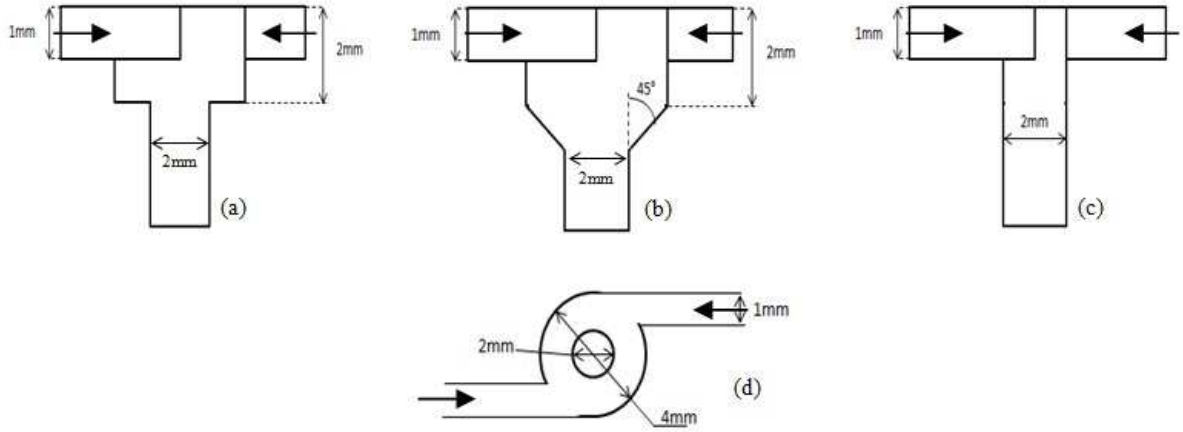


Figure 2-2 : Géométrie des chambres de mélange (a)Mélangeur à rétrécissement brusque HRB1, (b) Mélangeur à rétrécissement conique HRC1, (c) Mélangeur sans rétrécissement HRD1, (d) Mélangeurs à rétrécissement vu de dessus.

Les canaux d'entrée ont une section carrée d'un millimètre de côté. A un débit d'entrée donné, il a été choisi de conserver le nombre de Reynolds de sortie des mélangeurs pour les trois géométries. Le diamètre du tube de sortie est de 2mm, ce qui permet de passer un débit volumique maximal de 60L/h. Les deux fluides entrent tangentiellement par rapport à la chambre de mélange.

2.2.2. Choix des pompes et des tubulures

L'installation doit permettre le mélange de solutions aqueuses corrosives et oxydantes. Il s'agit alors de choisir des matériaux qui ne se dégraderont pas au contact des solutions. Le tableau en annexe 2 donne la compatibilité de différents matériaux en fonction des réactifs utilisés. On peut distinguer trois portions du dispositif expérimental : l'alimentation en solution acide (qui peut également contenir les ions métalliques), l'alimentation en solution basique et enfin la sortie du mélangeur. Le Tableau 2-1décrit les différentes solutions transportées en fonction de la réaction.

Réaction	**Ligne d'alimentation 1 :** réactifs	**Ligne d'alimentation 2 :** réactifs	**Sortie du mélangeur :** produits
Co-précipitation d'oxydes de cérium et de zirconium (détaillée dans la partie 4)	Mélange acide nitrique, nitrate de cérium et nitrate de zirconium Solutions très acide (pH<0.5) / Ce(IV) oxydant ($E°(Ce^{4+}/Ce^{3+})$ = 1.741V en pH très acide)[82, 145]	Ammoniaque (<10%) Solution corrosive / problème de compatibilité chimique avec certains matériaux plastiques	Solution basique (pH~9.3) contenant des particules d'oxydes mixtes de cérium et zirconium
Système réactionnel de Villermaux-Dushman (détaillée dans la partie 3)	Solution d'acide sulfurique Solution corrosive	Solution d'acide borique, d'iodure et d'iodate de potassium.	Solution basique (pH~8.5-9) contenant des ions triiodures (colorés)
Précipitation de sulfate de baryum (détaillée dans la partie 2.4.3)	Solution de sulfate de sodium	Solution de chlorure de baryum	Solution neutre contenant des particules de sulfate de baryum
Nettoyage de l'installation	Eau permutée Parfois acide sulfurique 98% juste en amont du mélangeur	Eau permutée Parfois acide sulfurique 98% juste en amont du mélangeur	Eau permutée Parfois acide sulfurique 98%

Tableau 2-1 : Solutions chimiques circulant dans les différentes parties de l'installation expérimentale en fonction de la réaction étudiée.

Dans notre installation les pompes doivent répondre à trois contraintes : assurer un débit volumique stable et contrôlable compris entre 4L/h et 40L/h pour se placer dans une gamme similaire à celle utilisée par l'industriel (des premières études réalisées chez l'industriel ont montré que des temps de mélange compris entre 0.1ms et 4ms pouvaient être atteints pour de tels débits d'alimentation des réactifs pour le mélangeur à rétrécissement brusque); permettre le transport de fluides corrosifs, oxydants et visqueux ; être capable de supporter des pressions de refoulement de l'ordre de 5 bars sans perturber les performances de la pompe. Notre choix s'est porté sur des pompes à rotor hélicoïdal excentré (autrement appelées pompes à vis excentrées) de type Moineau assurant un débit stable même lorsque ce dernier est faible et permettant le transport de fluides visqueux. Elles fonctionnent à l'aide d'une vis sans fin (animé par un moteur)- le rotor- tournant dans un stator. Le rotor et le stator sont parfaitement ajustés afin d'éviter de possibles fuites et donc un mauvais contrôle des débits du fluide. Par conséquent, ces pompes ne doivent jamais tourner à sec, car cela entraîne de forts frottements entre le stator et le rotor et conduit à une perte de performance de la pompe voire une casse. Deux pompes différentes sont présentes sur notre installation.
Une pompe de la gamme NEMO® produite par la société Netzsch dont le rotor est en PVDF et le stator en élastomère Viton®. Ces polymères ne sont pas dégradés par la solution de nitrate de cérium et de zirconium très corrosive et oxydante (annexe 2). Cette pompe sert donc au transport des solutions acides. Elle permet d'atteindre des débits compris entre 5 et 50L/h pour une pression de refoulement de 10 à 12 bars.
Une pompe de la gamme MOINEAU® produite par la société PCM dont le rotor et le stator sont en inox 316L. Cette pompe est utilisée sur la seconde ligne d'alimentation qui sert au transport de l'ammoniaque et du mélange d'acide borique, d'iodure de potassium et d'iodate de potassium. Elle permet d'atteindre des débits compris entre 0 et 21L/h sous une pression de refoulement de 8 bars.

Les débits pouvant être atteints par la pompe en inox sont plus faibles que ceux de la pompe NEMO®. Cependant cette dernière possède un stator en Viton®, matériau non inerte chimiquement vis-à-vis de l'ammoniaque. Néanmoins, pour des débits supérieurs à 20L/h, une seconde pompe de la gamme NEMO® est utilisée pour le transport de l'ammoniaque. Il a été vérifié qu'il n'y avait pas de dégradation de l'élastomère pour des applications de courte durée, où la pompe est en contact moins de 2 heures avec la solution d'ammoniaque.

Les brides d'entrée et sortie de pompe sont standardisées DN 20/PN 16. Cela correspond à des diamètres intérieurs et extérieurs respectivement de ¾'' et 2''.

Toutes les tubulures de l'installation sont en matériau polymère. Il s'agit de tuyaux souples en PVC transparent, inerte vis-à-vis des solutions utilisées. La transparence permet de

suivre la progression des fluides (la solution de nitrate de cérium est de couleur rouge-orangée) et de vérifier la présence de précipité en sortie du mélangeur (44mm après la sortie de la chambre de mélange). Au vu des dimensions des canaux d'entrée des mélangeurs rapides (section carré de 1mm de côté) il a été choisi d'utiliser des tuyaux d'alimentation de diamètre interne ID=4mm. Des brides sur mesure en PVC ont été réalisées par l'atelier du Centre des Matériaux des Mines Paristechafin de passer d'un diamètre intérieur de ¾'' (environ 19mm) à un diamètreintérieur de 3mm. Les plans sont donnés en annexe 1. Unrétrécissement progressif est réalisé afin de ne pas augmenter de façon importante les pertes de charge directement en sortie de pompe.

Enfin, les connectiques en entrée et sortie des mélangeurs et des capteurs de pression sont en polypropylène.

2.3.Présentation du montage expérimental

2.3.1. Eléments nécessaires au bon fonctionnement de l'installation

La Figure 2-3 montre un schéma de principe de l'installation dans son fonctionnement le plus simple. Le débit des fluides est contrôlé par perte de masse. Deux balances Mettler Toledo (Figure 2-4) mesurent l'évolution de la masse de chacune des deux solutions. Elles ont une capacité de 3200g (ce qui permet d'injecter environ 2.5L de chaque solution à chaque expérience, volume jugé suffisant) et une résolution de 0.1g. Le choix de la perte de masse comme contrôle des débits se justifie par trois raisons :

- Cela permet de connaître avec précision les masses injectées lors d'une expérience et donc les volumes (si la masse volumique des fluides est connue).
- Pour nos débits, l'utilisation de débitmètres à turbine Pelton fonctionnant avec une photodiode est envisageable mais la coloration de la solution de nitrates de cérium (rouge-orangé) peut perturber la mesure de débit.
- Le programme peut être utilisé pour des réactions en réacteur semi-fermé agité où l'on a besoin de connaître avec précision le volume de solution injectée.

Cependant cette méthode impose à la balance de transmettre des valeurs de pesée non stabilisées. De plus, pendant le temps de transmission, la balance arrête sa mesure et donc ne prend plus en compte la nouvelle variation de masse. Ainsi, la mesure du débit instantané par cette méthode est sujette à une erreur. Il s'agit alors de bien choisir l'intervalle de temps

entre deux transmissions de la valeur de la masse par la balance afin de moyenner au mieux l'erreur.

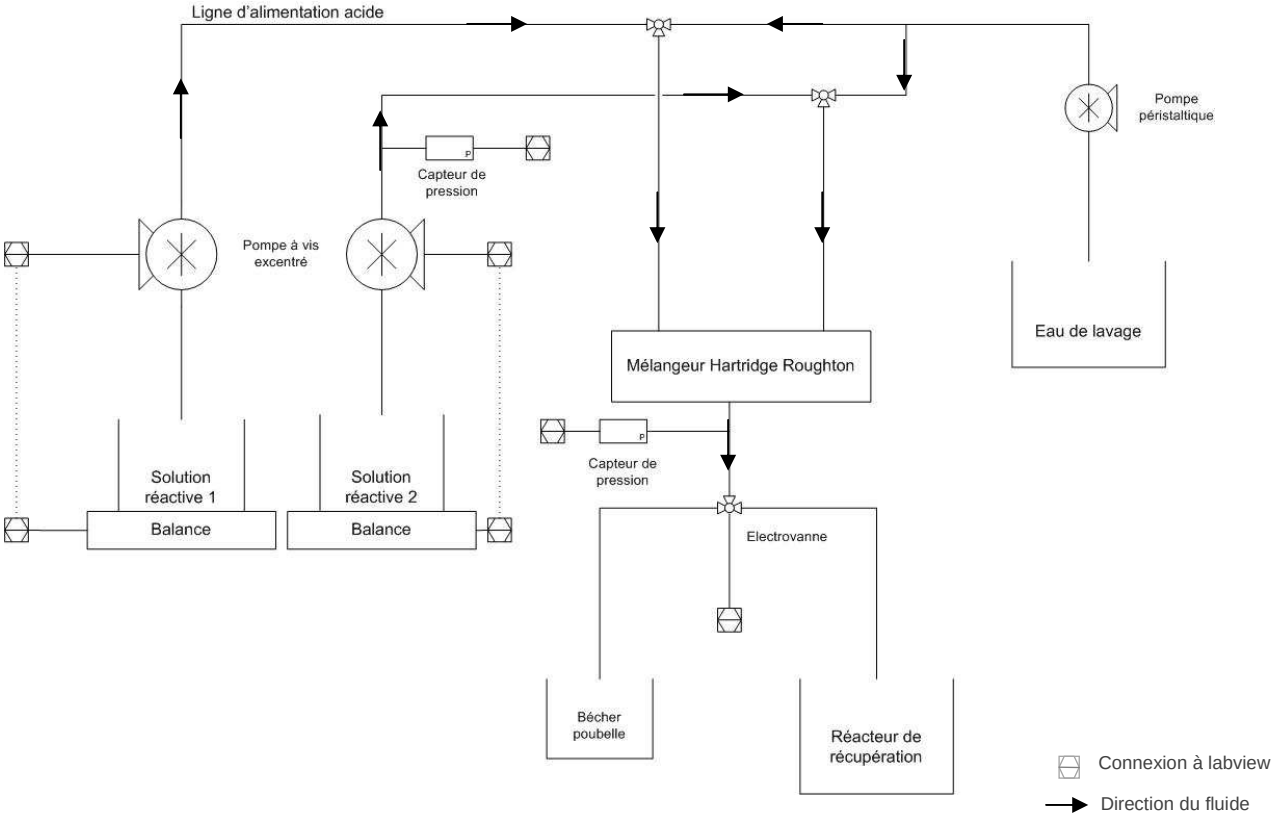
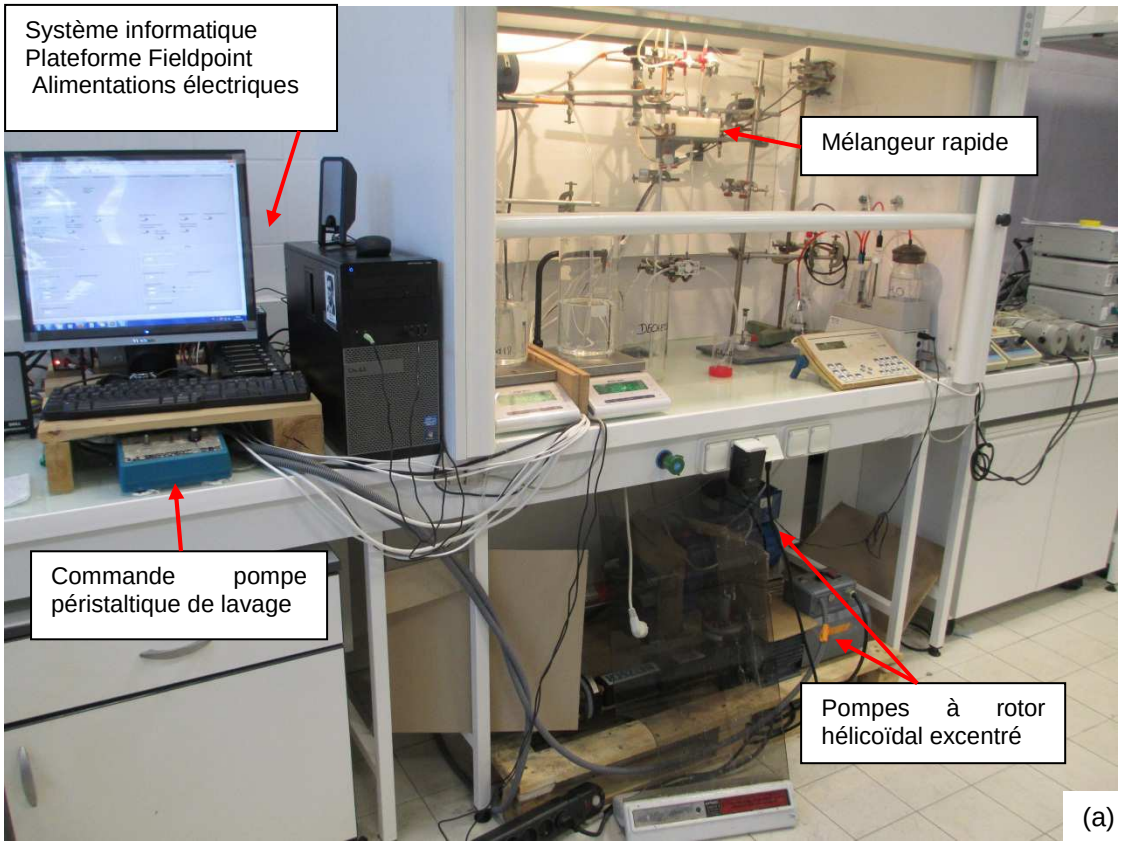
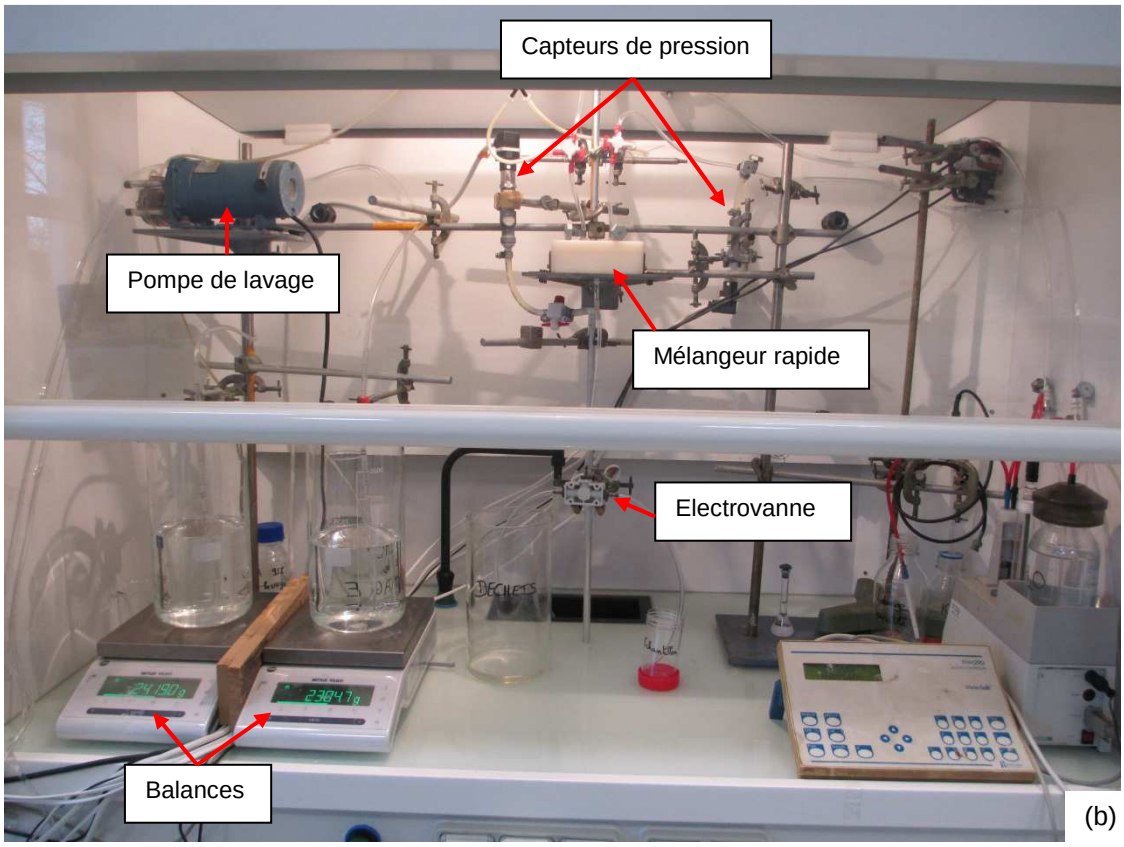


Figure 2-3 : Schéma simplifié du montage de mélange rapide.

La qualité d'un mélange est liée à la puissance spécifique dissipée. Des capteurs piézorésistifsde pression relative en céramique (Al_2O_3 96% - gamme MIDAS chez JUMO) placés en amont et en aval du mélangeur fournissent la pression relative P. Une partie du capteur en contact avec les fluides étant en acierinoxydable 304, il a été décidé de ne pas mettre de capteur sur la ligne transportant la solution de nitrates de cérium et de zirconium. Des essais préliminaires avec de l'eau et le système réactionnel de Villermaux-Dushman(voir parties 2.4.1 et 3.4) ont permis de vérifier que la pression était similaire dans les deux lignes d'alimentation en réactifs. Ces capteurs permettent de mesurer des pressions relatives comprises entre 0 et 4 bars pour une précision de +/- 0.014 bar (0.35% de la valeur de fin d'échelle).



(a)



(b)

Figure 2-4 : Installation expérimentale dans son fonctionnement le plus simple. (a) Vue générale du montage, (b) Partie sous sorbonne.

Une pompe péristaltique permet d'injecter de l'eau permutée ou de l'acide sulfurique dans le mélangeur afin de le nettoyer entre chaque expérience. Des vannes trois voies manuelles situées juste en amont du mélangeur permettent alors de basculer entre les lignes de réactifs et le système de nettoyage du mélangeur. Cela permet d'éviter de produire un trop grand volume de déchets. En effet, une fois que les lignes ont été remplies de réactifs (ce qui correspond à un volume de 700mL environ), des essais à différents débits peuvent être réalisés sans avoir à nettoyer toutes les lignes. Un remplissage d'une ligne d'alimentation avec les solutions demande environ 1.5 litre de solution. Les lignes étant toujours remplies de solutions (eau permutée ou solutions réactives) afin d'éviter tout fonctionnement à sec des pompes à vis excentrée, il s'agit de remplacer complètement une solution par une autre. Ainsi le remplissage et le rinçage des deux lignes produits environ 6 litres de déchets. On cherche donc à maximiser le nombre d'expériences une fois que les lignes ne contiennent que les solutions réactives.

Enfin une électrovanne trois voies est placée en sortie du mélangeur. Son corps est en polypropylène tandis que le matériau d'étanchéité est en EPDM (Ethylène-Propylène-Diène Monomère). Le déclenchement du prélèvement est contrôlé via l'interface informatique avec un temps de réponse de 10ms. Ce temps de réponse très court permet de limiter le risque de surpression dans l'installation et de bouchage en précipitation (pouvant apparaître lorsqu'une vanne est manipulée trop lentement). De plus, le contrôle du prélèvement par informatique permet de connaître précisément quand il a eu lieu.

2.3.2. Ajouts facultatifs

Certains éléments de l'installation non nécessaires à son bon fonctionnement peuvent être utilisés si besoin. Des emplacements ont été prévus pour ces éléments de façon à faciliter leur insertion (présence de raccords adéquats sur les lignes). La Figure 2-5 présente le montage complet.

Tout d'abord un capteur de pression peut être rajouté sur la ligne acide si les réactifs utilisés sont inertes à l'acier. Il permet de vérifier la bonne symétrie des deux lignes d'injection des réactifs et de détecter la présence éventuelle de fuites.

Il est possible de mesurer le pH des solutions en sortie du mélangeur par une sonde de pH de diamètre extérieur 4mm, s'insérant dans une dérivation du tuyau de sortie du mélangeur (Figure 2-6). Elle permet d'une part de connaître le pH directement en sortie du mélangeur et de détecter d'éventuels sauts de pH.

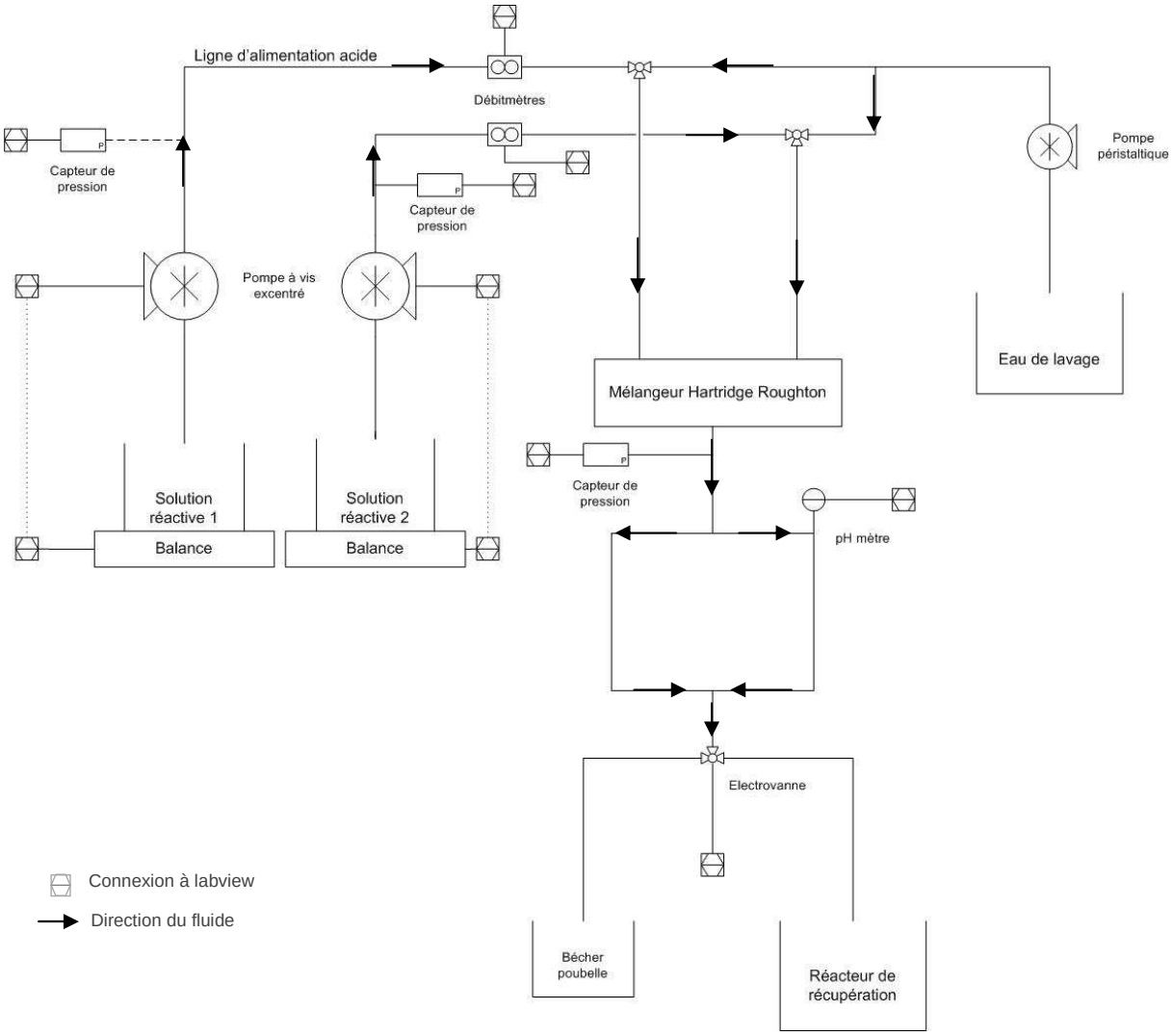


Figure 2-5 : Schéma du montage complet de mélange rapide.

Des débitmètres peuvent être insérés en sortie des pompes afin de connaître les variations de débit. Le fluide fait tourner une roue dentée comportant alternativement des sections blanches et noires. Les zones blanches réfléchissent la lumière provenant d'un laser infrarouge. Enfin un détecteur permet de mesurer la fréquence à laquelle la lumière est réfléchie. Cette fréquence est donc proportionnelle à la vitesse de rotation de la roue et donc au débit du fluide. Ainsi, ces débitmètres peuvent donner une mesure du débit à une fréquence plus rapide que celui calculé par perte de masse. Ils ne sont pas utilisés dans la boucle de régulation des pompes pour deux raisons :

- La coloration rouge-orangée de la solution de nitrates de cérium et zirconium peut perturber le fonctionnement de la photodiode détectant la fréquence de réflexion de la lumière.

- Ils sont sensibles au passage d'éléments supérieurs à 25µm (pouvant provenir de poussières présentent dans les solutions ou d'une dégradation de l'élastomère de la pompe Netzsch due à une mauvaise lubrification entre le rotor et le stator). Ceci peut entrainer un blocage de la roue dentée (ou de la dérivation amenant le fluide vers la roue dentée) et donc une altération de la mesure du débit. Or cette dernière est cruciale pour l'installation. En effet, une mauvaise mesure de débit peut entrainer un emballement des pompes, une augmentation de la pression voire des ruptures dans les canalisations ou une casse des appareils. La mesure des débits par perte de masse est jugée plus fiable. Des filtres à particules peuvent être placés en amont des débitmètres. Cependant ils augmentent fortement la pression en sortie des pompes et ne peuvent être utilisés qu'à faible débit d'injection des fluides.

Un débitmètre en PolyTétraFluoroEthylène (PTFE) fabriqué par la société McMillan peut être installé sur la ligne d'alimentation en acide. Il supporte une pression maximale de 4 bars et peut mesurer des débits compris entre 3 et 30 L/h.
Un débitmètre en Ryton® fabriqué par la société McMillan peut être installé sur la seconde ligne d'alimentation. Il supporte une pression de 7 bars et peut mesurer des débits compris entre 3 et 30L/h.

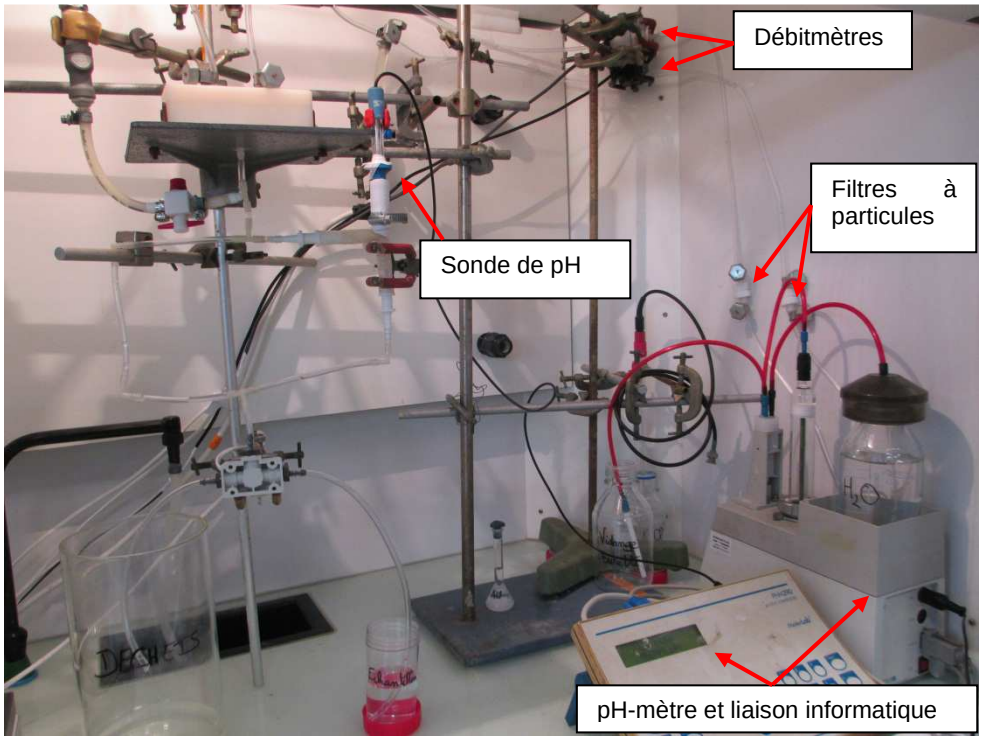


Figure 2-6 : Installation expérimentale complète.

2.3.3. Automatisation du système : programmation sur Labview

L'automatisation du montage a été réalisée à l'aide du logiciel Labview de National Instrument en utilisant la plateforme Fieldpoint pour connecter nos différents appareils (Figure 2-7). Nous n'utilisons que des informations analogiques (tension, intensité) pour piloter l'installation. Les commandes devant être gérées de façon binaire (ouvert/fermé) sont traitées à l'aide de relais.

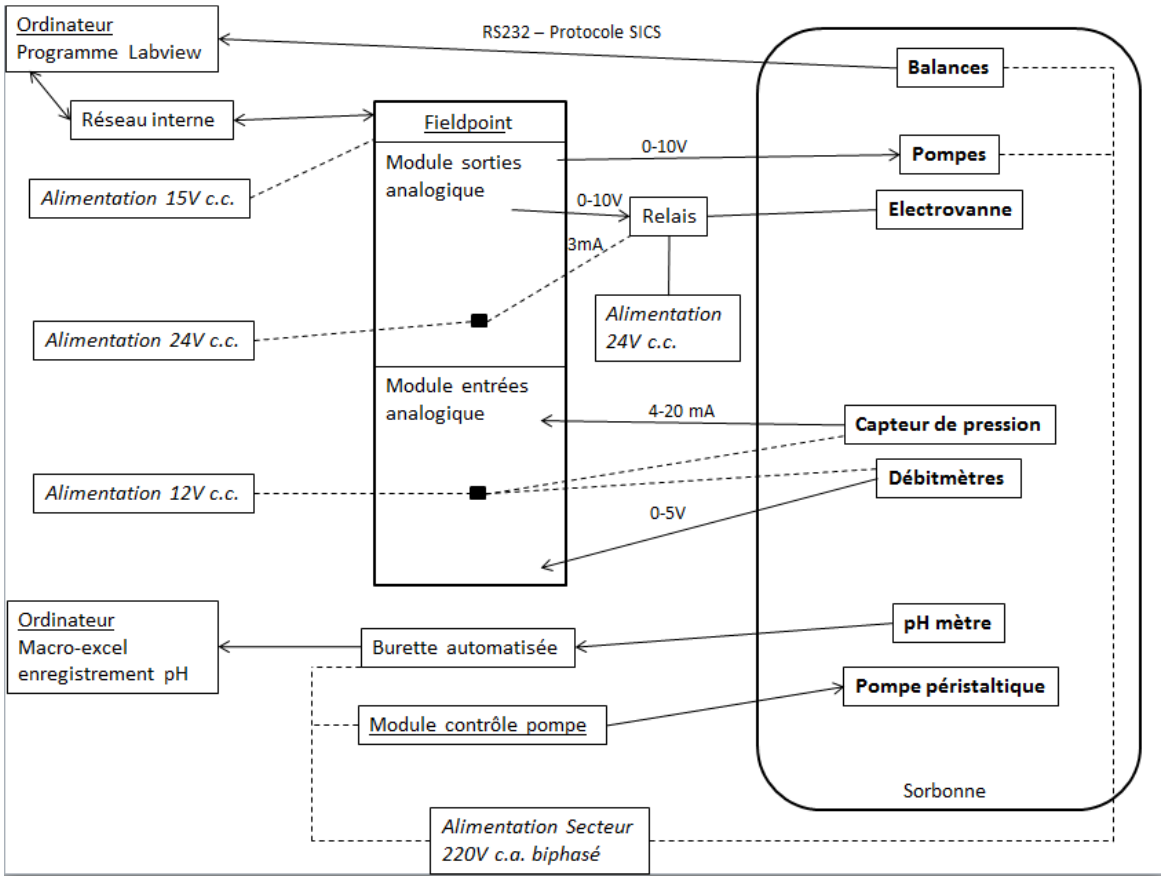


Figure 2-7 : Schéma simplifié de l'installation électrique (En gras : éléments du montage ; en italique : alimentations ; en souligné : éléments de contrôle). Les flèches représentent le sens de transfert de l'information.

Le programme se décompose en différentes sous-routines que nous allons décrire.

2.3.3.1. Régulation des débits

La régulation du débit est réalisée par perte de masse. Les solutions sont posées sur des balances qui mesurent une variation de masse (convertie en débit volumique) sous l'action

des pompes. Les balances communiquent avec un port RS232 et dialoguent par le protocole SICS développé par Mettler Toledo. Les drivers existant dans la bibliothèque de Labview pour les balances de Mettler Toledo ont dû être modifiés afin de correspondre à notre modèle.

Pour les deux pompes présentes sur l'installation, la vitesse de rotation du moteur qui entraîne le rotor est contrôlée via le module de sortie analogique présent sur la plateforme Fieldpoint et capable de générer une tension comprise entre 0 et 10V (sous une intensité de 1 mA) est commandé via la plateformeFieldpoint par le logiciel Labview. Un étalonnage des pompes a permis de déterminer la relation linéaire entre cette tension imposée et le débit.

Un programme a été développé sous Labview afin de réguler le débit (annexe 3).Il est composéd'une boucle de durée n millisecondes qui se répète (avec n en entier non nul défini par l'utilisateur – compris entre 3000 et 4000 pour nos essais, Tableau 2-2). Après démarrage de l'installation et initialisation des différentes variables (masse initiale mesurée par les balances, masses volumiques rentrées par l'utilisateur, consigne de débit et tolérance imposées par l'utilisateur), le programme rentre dans la boucle. Après une attente de n millisecondes, les masses sont mesurées. Le débit est alors calculé :

$$Q_{mesuré} = 3600\,\frac{\Delta m}{t_{boucle}\,\rho_f}$$

Avec, $Q_{mesuré}$ le débit du fluide (en L/h)

Δm, la variation de masse sur une période (en g)

t_{boucle}, la durée d'une boucle (en s)

ρ_f, la masse volumique du fluide (en g/L)

Ce débit est comparé à la valeur consigne $Q_{consigne}$ (en L/h) donnée par l'utilisateur et une erreur est calculée :

$$e_d = Q_{consigne} - Q_{mesuré}$$

Cette erreur est comparée à la valeur de tolérance rentrée par l'utilisateur.

La régulation s'effectue alors grâce à un correcteur PID (Proportionnel Intégral Dérivé) d'équation :

$$u(t) = K_p\left(e_d(t) + \frac{1}{T_i}\int_0^t e_d(t)dt + T_d\,\frac{de_d(t)}{dt}\right)$$

Avec à l'instant t, u(t) le signal de commande en volt, K_p le gain proportionnel, T_i le gain intégral (en seconde) et T_d le gain dérivé (en seconde). K_p, T_i et T_d doivent être optimisés pour chaque pompe.

Le régulateur PID remplit essentiellement trois fonctions. Il fournit un signal de commande u(t) en tenant compte de l'évolution du signal de sortie y(t) par rapport à la consigne w(t). Il élimine l'erreur statique grâce au terme intégrateur et enfin il anticipe les variations de la sortie u(t) grâce au terme dérivateur.

La régulation du débit par perte de masse peut se révéler problématique pour des débits rapides. Par exemple, à 15L/h, pour de l'eau, la masse varie de 0.1g (précision de la balance) toute les 24ms. La balance a un de temps de stabilisation de sa mesure de 1s et n'est donc pas capable de suivre avec précision les variations de masse. On impose donc à la balance d'envoyer une masse non stable ce qui engendre une erreur sur le calcul du débit : toutes les n millisecondes, la balance arrêtera sa mesure et enverra à l'ordinateur une valeur non stabilisée. Pendant le temps de l'envoi de données, elle passe en mode communication puis repasse brutalement en mode lecture pour une masse qui aura changée. Si le passage entre les modes lecture et écriture (envoi des données) est trop rapide, une erreur importante sera engendrée sur le calcul du débit réalisé par le programme. Ainsi il s'agit de bien choisir l'intervalle entre deux mesures de masse. La Figure 2-8présente les courbes de débit à 15L/h obtenues pour différents intervalles entre deux mesures de masse.

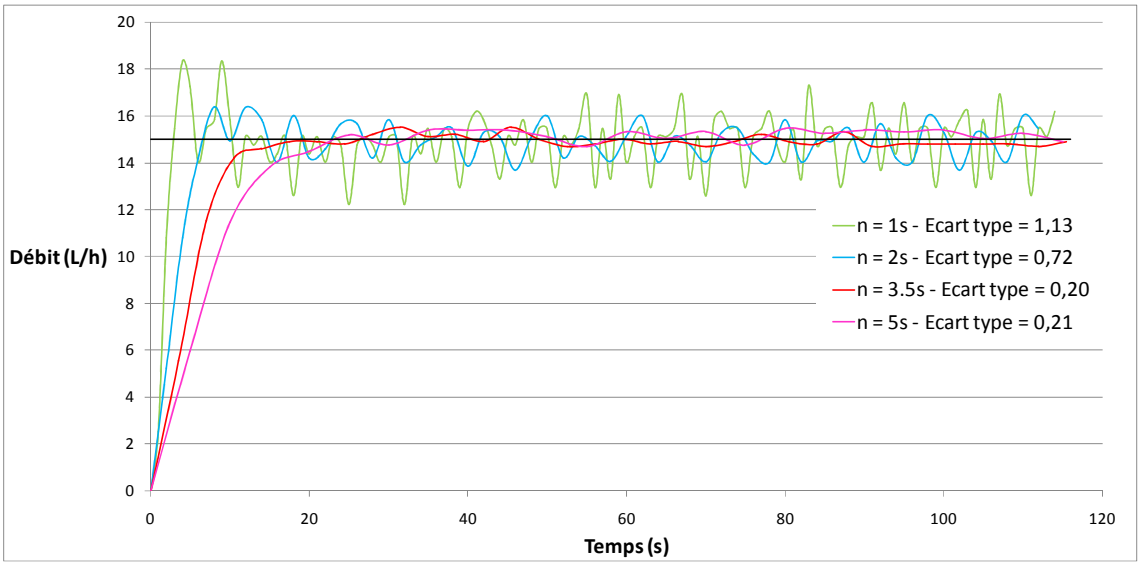


Figure 2-8 : Variation du débit calculé par perte de masse en fonction de l'intervalle choisi entre deux mesures de masse.

Afin de limiter l'impact de l'erreur de mesure des balances sur la régulation des pompes, le programme a été conçu en deux parties. Dans un premier temps, le programme ajuste la tension envoyée aux pompes afin d'atteindre le débit de consigne. Ensuite il se contente se vérifier que le débit ne s'écarte pas trop de cette valeur et l'ajuste légèrement si besoin. Algorithmiquement, cela se traduit par la présence d'un compteur qui s'incrémente à chaque boucle. Lors des quinze premières boucles, la tension est ajustée afin d'approcher au mieux le débit de consigne. On estime qu'au bout de 15 cycles le débit de consigne a été atteint. Les écarts à la valeur consigne sont alors plutôt attribuables aux erreurs de mesures et d'envois des balances. Ces erreurs doivent se moyenner sur un grand nombre de cycles. Ainsi le débit moyen est calculé pour dix boucles consécutives. Il est ajusté si l'erreur est supérieure à la tolérance imposée par l'utilisateur.

2.3.3.2. Mesure des débits sans régulation

Un second mode de fonctionnement sans régulation des pompes a été implémenté. Une consigne directe en tension peut être imposée par l'utilisateur. Le débit est alors enregistré mais sans rétroaction sur les pompes. Ce mode de fonctionnement a trois avantages :

- Il permet de vérifier la bonne stabilité des pompes lorsque la consigne en tension est constante (notamment lorsque les débitmètres sont connectés sur l'installation). Ce mode a permis l'étalonnage des pompes.
- Il permet une vidange rapide de l'installation sans utiliser les boucles de régulation
- Une balance peut être installée en entrée des pompes et une autre en sortie de l'installation afin de vérifier l'étanchéité des lignes. S'il y a présence de fuite, les deux débits calculés seront différents.

Enfin, le programme peut être utilisé avec d'autres types de pompes. En effet, ce sous-programme mesure et enregistre l'évolution de la masse des balances en fonction du temps. Ainsi il peut être utilisé pour des expériences en réacteur semi-fermé agité. Il n'y aura pas de régulation des débits mais seulement un enregistrement des débits et de la masse en fonction du temps.

2.3.3.3. Commande de l'électrovanne

L'électrovanne a un mode de fonctionnement binaire : elle est dans sa position 1 pour une tension inférieure à 23V et dans sa position 2 pour une tension égale à 24V et une puissance de 8W. Cette tension est fournie par un générateur de tension continue. Un relais joue le rôle d'interrupteur en connectant l'électrovanne au générateur de tension lorsqu'il est alimenté parune tension supérieure à 3V pouruneintensité de 3mA. Le module analogique Fieldpoint est capable de fournir un signal en tension compris entre 0 et 10V pour une intensité de 10mA s'il est alimenté par un générateur de tension de 24V. Il est donc utilisé pour activer le relais et donc piloter l'électrovanne.

L'opérateur active l'électrovanne directement via le programme écrit sur Labview. Le changement de voies s'effectue en 10 ms, ce qui limite les problèmes de surpression et de bouchage liés à un changement trop lent de position de la vanne trois voies.

De plus, afin deconnaître avec exactitude la puissance spécifique dissipée dans le mélangeur au moment du prélèvement de l'échantillon,chaque changement de position de l'électrovanne est inscrit dans le fichier d'enregistrement.

2.3.3.4. Enregistrement des données

Un module d'acquisition de données analogiques permet d'enregistrer les données (intensité ou tension) issus des capteurs de pression et des débitmètres. Le programme codé sous Labview les convertit en pression ou débit.

L'alimentation des capteurs de pression et des débitmètres est réalisée par un générateur de tension de 12V branché directement sur le module d'acquisition de données.

Les capteurs de pression doivent répondre à deux contraintes : être capables de mesurer avec précision des variations de pression de l'ordre de 0.1 bar et avoir une pression de rupture suffisamment élevée pour ne pas se détériorer si la pression augmente brutalement dans l'installation à cause d'un bouchage de la chambre de mélange. Au vu des pressions de refoulement de nos pompes, des capteurs mesurant une pression relative comprise entre 0 et 4 bars (pour une précision de +/- 0.014 bars) ont été jugés suffisants. En effet, les pressions mesurées excèdent rarement 2 bars et un capteur ayant une gamme de mesure plus étendu sera imprécis. Les capteurs de pression, une fois mis sous tension, délivrent une intensité comprise entre 4 et 20mA avec un temps de réponse inférieur à 2ms. Une relation

linéaire existe entre cette intensité et la pression mesurée par les capteurs. Ils ont une pression d'éclatementde 25 bars. Par ailleurs, le module d'entrée analogique code les données sur 12 bits ce qui permet de mesurer des variations d'intensité de 4.10^{-3}mAcorrespondant à des variations de pression de 10^{-3} bars, valeur inférieure à la précision des capteurs. Il n'engendre donc pas une erreur supplémentaire sur la mesure.

Les deux débitmètres génèrent un signal en tension compris entre 0 et 5V, proportionnel au débit des fluides.Deux modes d'enregistrement ont été programmés. D'une part, l'enregistrement peut être calé sur la régulation du débit. Ainsi à chaque fois que le programme calcule un débit par perte de masse (toutes les n millisecondes), il enregistre le débit donné par les débitmètres. L'enregistrement du débit par les débitmètres peut également être dissocié du calcul du débit par perte de masse. Par défaut dans ce mode de fonctionnement, le débit est mesuré toutes les secondes. Ceci permet de vérifier la stabilité des débits en sortie de pompe, indépendamment de la boucle de régulation.

Les données sélectionnées par l'utilisateur sont enregistrées dans un fichier d'extension .tdms (lisible sur Excel via l'ajout d'un module complémentaire) sous différents onglets :

- Onglet Balance 1 (et 2) : Variation de la masse en fonction du temps, débit calculé par perte de masse, débit mesuré en sortie de pompe par le débitmètre
- Onglet Capteur Pression 1 (et 2) : Intensité (en mA) reçue par le module d'acquisition, pression mesurée par le capteur, changement de position de l'électrovanne (signalé par 0 lorsque l'électrovanne est en position 1 et par 1 lorsque l'électrovanne est en position 2 qui correspond au prélèvement).
- Onglet contrôle manuel : Variation de la masse des balances en fonction du temps et débit calculé par perte de masse lorsque la régulation n'est pas active.

Le nom de ce fichier est rentré par l'utilisateur. Afin d'éviter que deux fichiers portant le même nom soient créés (auquel cas le fichier le plus ancien est écrasé par le nouveau), il a été décidé de rajouter le nombre de secondes depuis le 1er janvier 1900 à 00h00 au nom du fichier rentré par l'utilisateur.

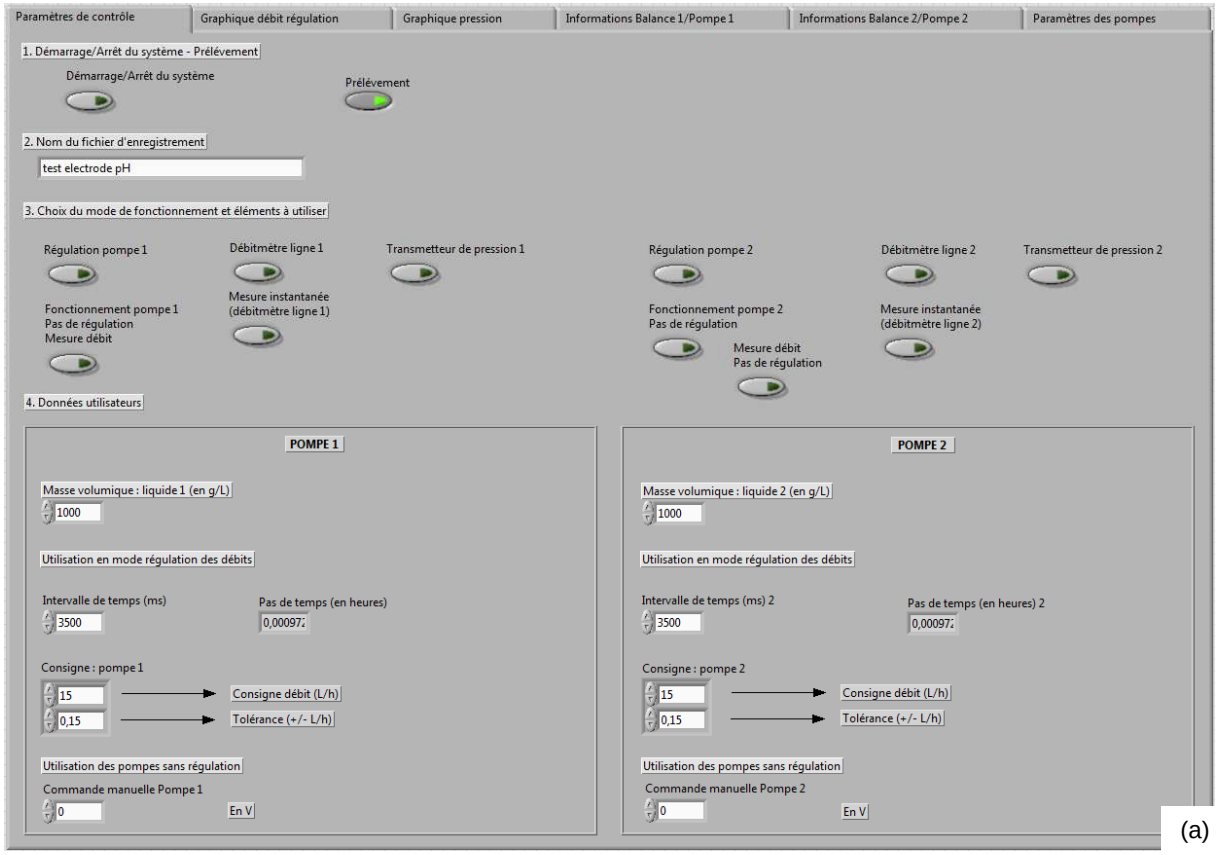
2.3.3.5. Interface utilisateur

L'interface utilisateur se veut simple (Figure 2-9). Certaines valeurs sont déjà enregistrées par défaut (dossier d'enregistrement des fichiers, valeurs des paramètres des PID, port de

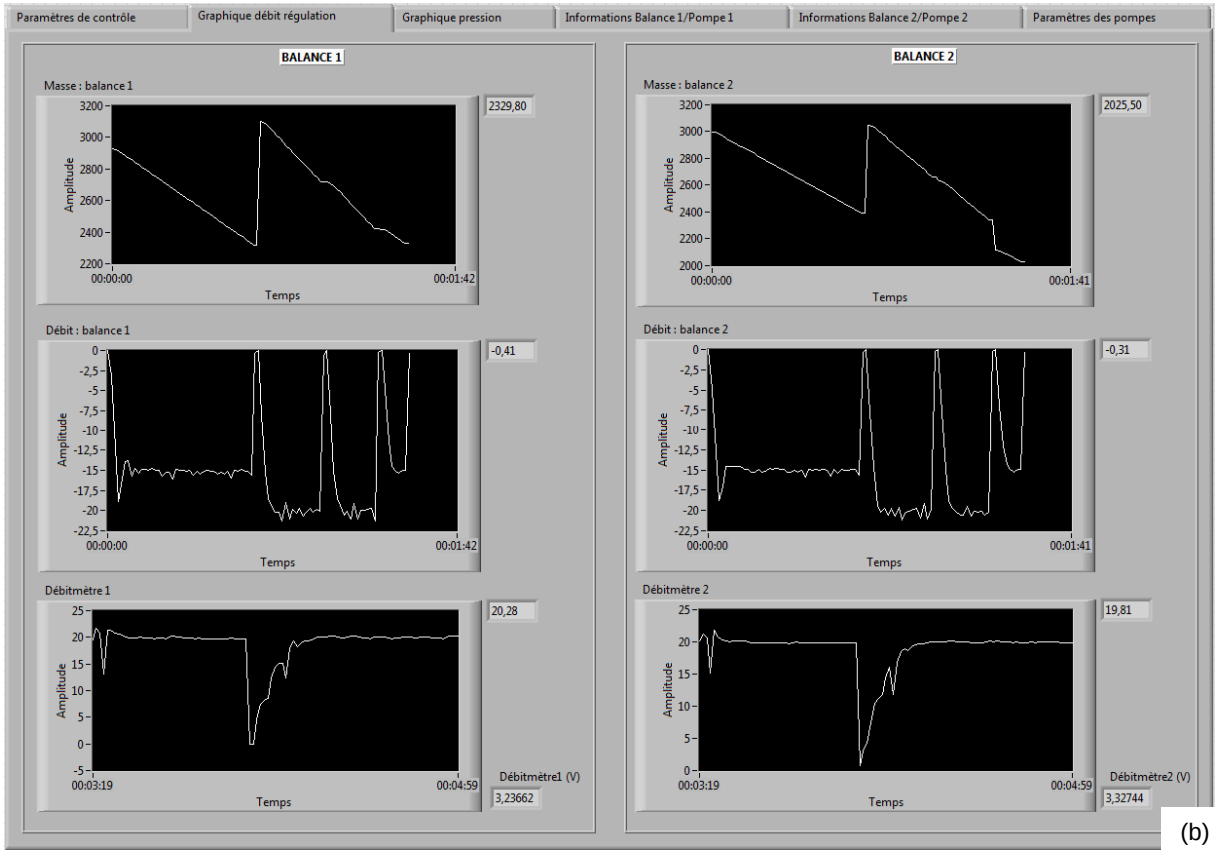
communication des balances, masse volumique de l'eau, intervalle de temps entre chaque mesure de masse). L'utilisateur peut cependant les modifier à sa guise pour mieux répondre à ses besoins. Il peut ensuite choisir quelles fonctions du programme il souhaite utiliser (Figure 2-9 a) :

- Régulation des débits : il doit alors rentrer la valeur du débit de consigne, une valeur de tolérance sur le débit, et le nom du fichier où sont enregistrées les données. Dans ce mode de fonctionnement, les masses et les débits sont enregistrés automatiquement.
- Utilisation des pompes sans régulation du débit : il rentre alors directement une valeur de consigne en tension. L'enregistrement des données est automatique dans ce mode pour la pompe 1 mais doit être activé pour la seconde pompe.
- Enregistrement de l'évolution des masses et des débits : cette option est à activer pour la pompe 2 si l'on souhaite enregistrer les données lorsque le mode régulation des débits n'est pas actif. C'est le cas lorsqu'une consigne en tension est envoyée directement aux pompes à vis excentrée ou si d'autres pompes (non reconnues par le programme) sont utilisées. Ce mode est donc utilisé principalement dans deux cas : afin de tester la stabilité du débit lorsqu'une consigne constante est envoyée aux pompes et afin d'enregistrer l'évolution de la masse lors d'expériences en réacteur semi-fermé agité (utilisation d'une pompe péristaltique).
- Enregistrement des débits mesurés par les débitmètres : il s'agit de vérifier au préalable si les débitmètres ont bien été connectés. L'utilisateur peut choisir entre deux modes de fonctionnement comme expliqué dans la partie 3.3.4 (mesure du débit calé sur la régulation ou indépendante).
- Enregistrement des pressions : on peut choisir quel capteur de pression activer (en entrée ou en sortie du mélangeur ou les deux).

Durant l'expérience, l'utilisateur peut visualiser l'évolution des masses mesurées par les balances, des débits volumiques calculés par perte de masse ou mesurés par les débitmètres (Figure 2-9 b) et des pressions mesurées par les capteurs. En fonction des options choisies, certains graphes deviennent actifs.



(a)



(b)

Figure 2-9 : Interface utilisateur : (a) Onglet « Paramètres de contrôle », (b) Onglet « Visualisation débit régulation ».

2.3.4. Aspects liés à la sécurité

L'installation présente plusieurs éléments sensibles. Tout d'abord les solutions utilisées sont très corrosives et l'ammoniac irrite les voies respiratoires. Ainsi les balances et le micro-mélangeur sont placés sous une hotte ventilée et fermée.

En cas de bouchage de l'installation, les surpressions engendrées peuvent rompre certaines connectiques. L'utilisateur doit être protégé d'éventuelles projections de solutions réactives et ses interventions sur l'installation lors d'un essai doivent être limitées. En particulier l'installation de l'électrovanne évite de manipuler une vanne trois voies directement en sortie de précipiteur, manipulation qui peut engendrer de fortes augmentations de pression si elle n'est pas réalisée assez rapidement. Lors d'un essai, la seule opération à effectuer par l'opérateur est le remplacement des béchers de prélèvements, opération devant être réalisée sorbonne fermée avec les EPI (Equipements de Protection Individuelle) nécessaires (gants, blouse et lunettes). Enfin des protections (en carton et en verre) ont été placées afin d'éviter tout risque de projection sur les personnes se trouvant devant la sorbonne.

L'utilisation des deux vannes trois voies placées en amont du mélangeur permettant le rinçage de celui-ci, par l'injection d'acide sulfurique ou d'eau permutée dans la chambre de mélange via une pompe péristaltique (dont le système de commande est situé en dehors de la sorbonne). Cette manipulation s'effectue sorbonne ouverte lorsque les pompes à vis excentrées sont arrêtées. Elle est donc sans risque.

Afin d'éviter tout contact entre les solutions et l'appareillage électrique (capteur de pression, débitmètres, connectiques des balances, plateforme Fieldpoint, ordinateur), le système informatique a été déporté en dehors de la sorbonne et tous les câbles électriques sont placés dans des gaines en plastique étanche afin d'éviter tout court-circuit.

Enfin des procédures de sécurité ont été implémentées dans le programme informatique qui contrôle l'installation. Tout d'abord, l'activation de deux boutons différents permet le démarrage de l'installation. Cela permet à l'opérateur de vérifier d'une part que toutes les données ont bien été rentrées dans le programme et qu'il n'y a pas de soucis sur l'installation avant le démarrage de cette dernière.

Afin d'éviter tout emballement des pompes (dû par exemple à une masse volumique fausse), le programme s'arrête (et la tension envoyée aux pompes revient à sa valeur initiale de zéro) si la tension envoyée aux pompes excède une certaine valeur limite (la tension envoyée à la

pompe 1 doit être comprise entre 0 et 5 Volts tandis que la tension envoyée à la pompe 2 doit être comprise en 0 et 9 Volts). La même sécurité existe pour la mesure de pression : le programme s'arrête si la pression en amont du mélangeur excède 2,5 bars.

Les pompes à rotor hélicoïdal excentré se dégradent si elles tournent à sec. Afin d'éviter qu'une telle situation se produise en mode régulation des débits, le programme s'arrête automatiquement si la valeur de masse transmise par les balances ne varie plus (cette sécurité s'applique après démarrage des pompes). Enfin, le programme vérifie à son lancement, qu'une masse est bien présente sur les balances.

Les deux pompes sont branchées sur une multiprise avec interrupteur permettant un arrêt manuel immédiat de l'installation si besoin.

2.4.Démarrage de l'installation et fonctionnement en précipitation

2.4.1. Démarrage de l'installation

2.4.1.1. Etude de la stabilité des pompes

Dans un premier temps des essais avec de l'eau ont été effectués sur l'installation pour chacune des lignes afin de vérifier la stabilité des pompes, d'estimer la durée minimale de chaque cycle en fonction des débits de consigne et de vérifier l'étanchéité des connectiques pour les pressions atteintes aux différents débits.

L'importance du choix de la durée minimale de chaque cycle a été discutée dans la partie 2.3.3.1. Il s'agit de choisir un temps suffisamment long pour limiter l'erreur due au temps de stabilisation des balances. Cependant, un temps trop lent augmente le temps de réaction de l'installation à des perturbations. Le Tableau 2-2 donne les durées de chaque cycle optimisées en fonction des débits de consigne souhaités.

$Q_{consgine}$ (L/h)	6	8	10	15	20	30
t_{boucle} (s)	3	3	3	3.5	4	4

Tableau 2-2 : Durée d'une boucle de régulation en fonction du débit d'entrée des réactifs.

La stabilité des pompes a été vérifiée en comparant les débits obtenus par perte de masse et par la mesure directe par les débitmètres en sortie de pompe. La Figure 2-10 présente les variations du débit pour deux débits de consigne.

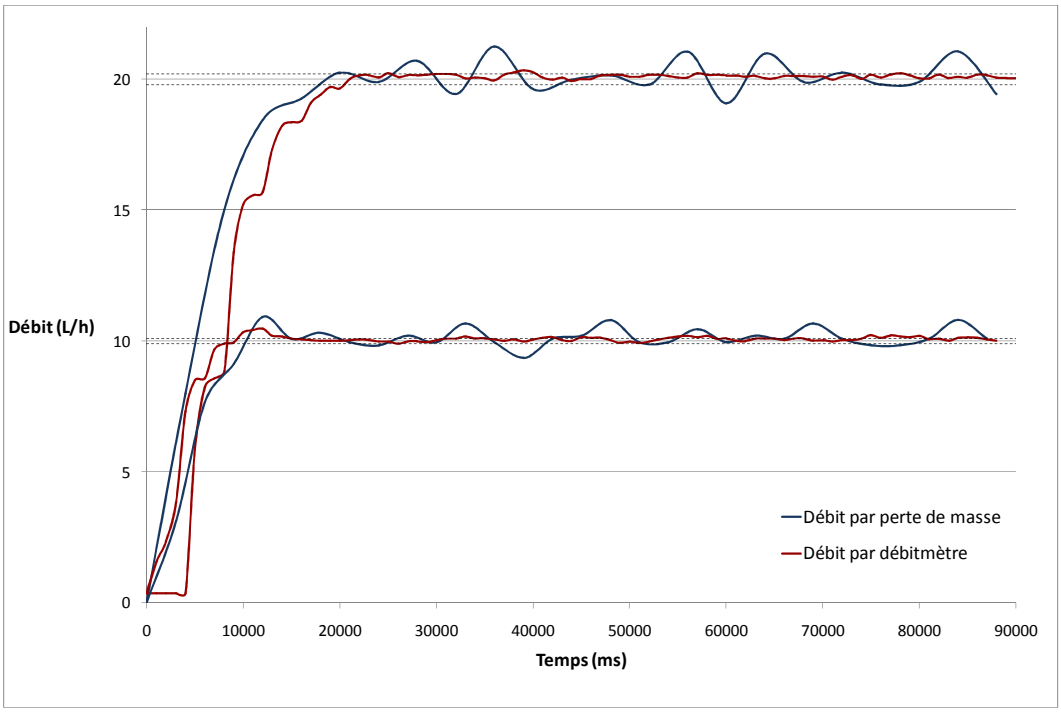


Figure 2-10 : Comparaison des débits calculés à partir de la perte de masse et mesurés par le débitmètre en Téflon. Pompe Netzsch. Les traits en pointillés correspondent à la tolérance sur le débit fixé par l'utilisateur (tolérance de 1% par rapport au débit de consigne).

Nous constatons que les débits en sortie de pompe mesurés par le débitmètre sont stables et restent dans l'intervalle de tolérance fixé une fois le débit consigne atteint. Au contraire, les débits calculés par perte de masse, fluctuent beaucoup plus, en raison de l'emploi dynamique des balances comme expliqué précédemment. C'est pour cette raison qu'il a été décidé de décomposer la régulation en deux parties : régulation des débits pendant les 15 premiers cycles puis vérification du respect de la consigne en moyennant le débit sur 10 cycles.

Afin de vérifier l'étanchéité de l'installation, on mesure également la masse du fluide sortant de l'installation (Figure 2-11). Pour ce faire, le mode « mesure du débit sans régulation » du programme est utilisé (partie 2.3.3.2). La comparaison des masses pour les deux pompes et différents débits a permis de vérifier l'absence de fuite dans l'installation. Nous avons vérifié que la perte de masse enregistrée en entrée de l'installation égale l'ajout de masse mesurée en sortie de l'installation pour les deux pompes et les différents débits.

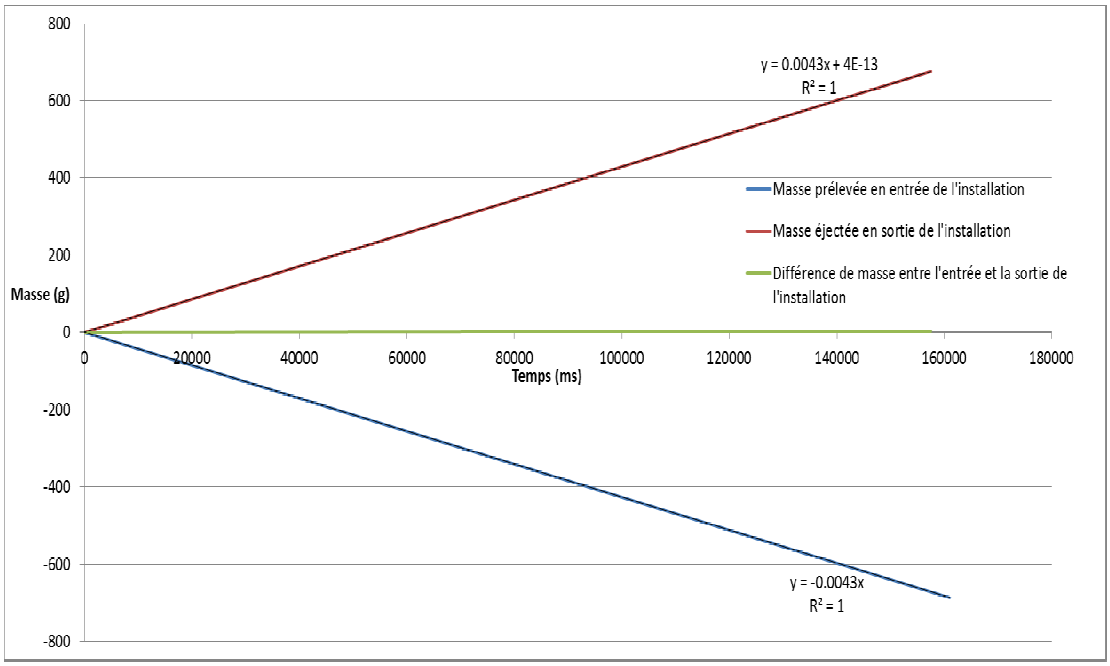


Figure 2-11 : Evolution de la masse en entrée et en sortie de l'installation expérimentale pour la pompe en inox fonctionnant à 15L/h.

Ces expériences ont également permis de vérifier la calibration des débitmètres.En l'absence de fuites, on peut faire correspondre la tension renvoyée par le débitmètre aux débits déduits des variations de masse en entrée et en sortie de l'installation. La Figure 2-12 montre les courbes obtenues pour l'étalonnage du débitmètre en Ryton à 20L/h.

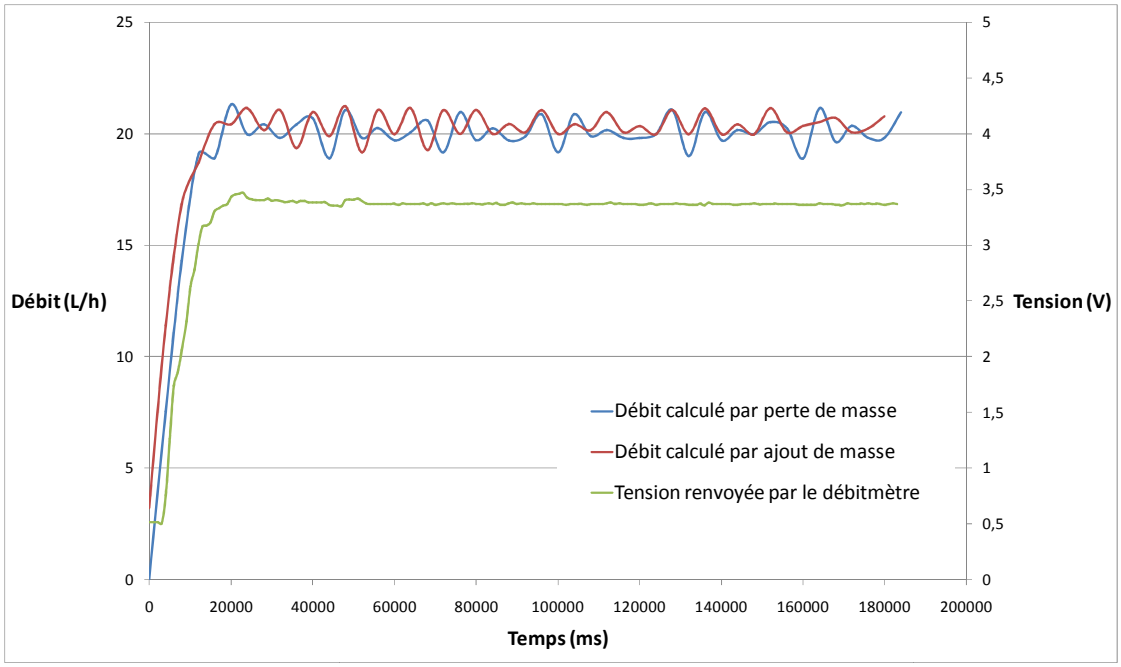


Figure 2-12 : Tension renvoyée par le débitmètre en Ryton pour des débits calculés par perte et ajout de masse de 20L/h.

Le débit moyen calculé en sortie de l'installation, 20.3 L/h est supérieurà celui calculé à partir de la perte de masse en entrée du montage qui est de 20.1 L/h. En sortie de l'installation, le fluide arrive sur la balance avec une certaine énergie cinétique, ce qui augmente la force de pression mesurée par la balance. On surestime donc la masse du fluide et donc le débit.

2.4.1.2. Etude de l'installation

Des essais avec de l'eau ont permis d'une part d'étudier la stabilité de tous les éléments de l'installation lorsque les deux pompes sont en fonctionnement et d'autre part de connaître les courbes d'évolution de la pression avec les débits d'injection lorsqu'aucune réaction n'a lieu dans le mélangeur et que le milieu est homogène.

LaFigure 2-13 montre l'évolution du débit calculé par perte de masse et mesuré par les débitmètres pour les deux lignes de l'installation.

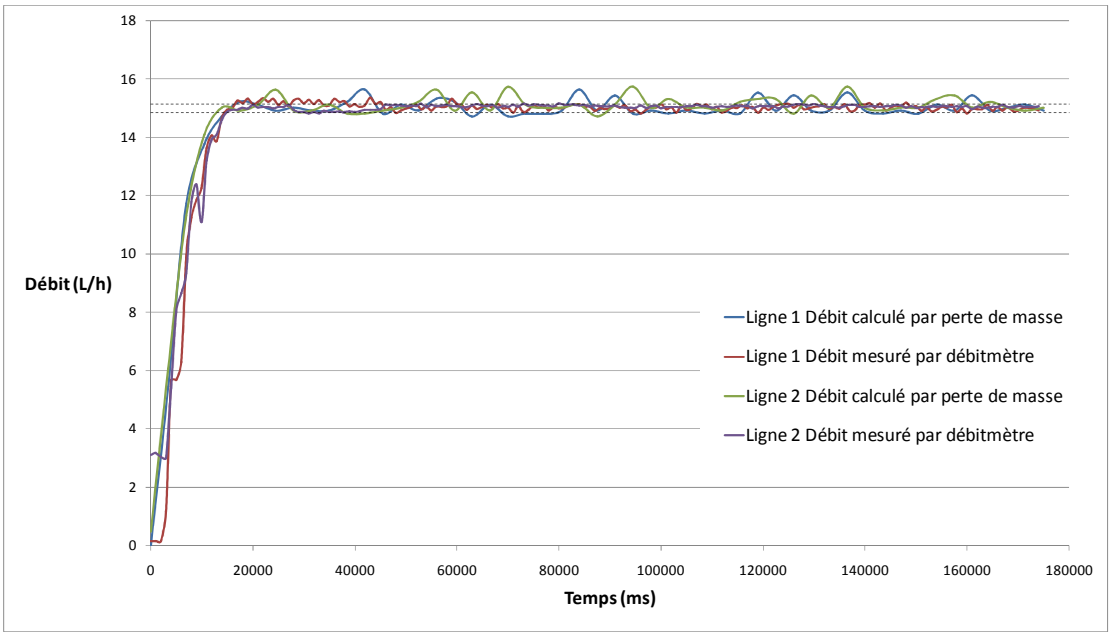


Figure 2-13 : Comparaison des débits sur les deux lignes d'alimentation de l'installation (les traits en pointillé représentent la tolérance de 1%).

Le débit de consigne de 15L/h est atteint pour les deux lignes au bout de 17.5 secondes ce qui correspond pour ce débit à 5 boucles de régulation. Les PID ont été conçu de façon à ce que les deux pompes atteignent leur débit de consigne au même moment et en suivant une montée en débit similaire. En effet, il n'est pas souhaitable d'avoir un déséquilibre des débits au démarrage de l'installation surtout dans le cas d'une précipitation. Il y aurait alors un risque de bouchage d'une des entrées du mélangeur car on aurait une perte de symétrie de

l'écoulement. Au regard de l'évolution des débits mesurés par les débitmètres, nous pouvons également observerqu'ils sont similaires et stables pour les deux lignes d'alimentation.

Les pressions peuvent être mesurées sur chaque ligne d'alimentation en amont du mélangeur. Pour des débits entrants de 20L/h dans le mélangeur à rétrécissement brusque, les pressions mesurées par les deux capteurs sur chaque ligne d'alimentation sont identiques et suivent les mêmes évolutions (Figure 2-14). Nous avons volontairement choisi d'illustrer cela par une courbe où la pression n'est pas la plus stable. Comme la pression dans les lignes d'alimentation est identique (à condition que les débits d'alimentation soient les mêmes), un seul capteur de pression est nécessaire afin de déterminer la perte de charge dans la chambre de mélange. Le second capteur peut être utilisé afin de vérifier la stabilité et l'égalité des débits entrants. Dans le cas où l'une des deux lignes sert à véhiculer un fluide corrosif, le capteur de cette ligne peut être enlevé sans perte d'informations.

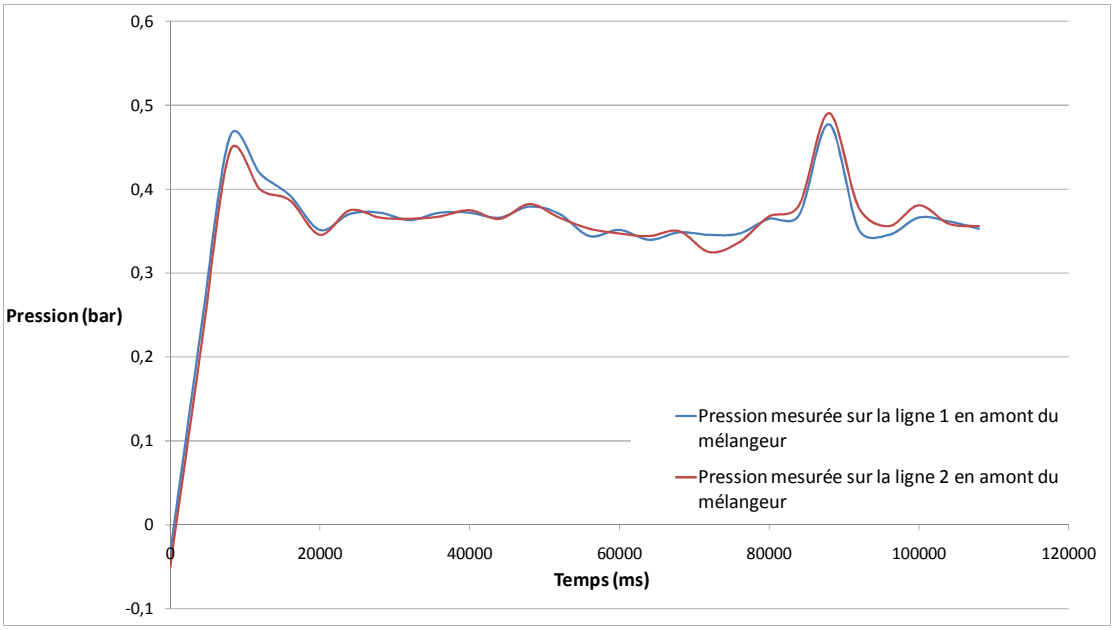


Figure 2-14 : Evolution de la pression dans les deux lignes d'alimentation du mélangeur à rétrécissement brusque (débit entrant des réactifs : 20L/h).

La brusque montée en pression aux alentours de 95000 ms visible sur la Figure 2-14 correspond au changement de position d'une vanne trois voies actionnée manuellement afin d'effectuer le prélèvement. L'électrovanne permet d'éviter ce phénomène qui révèle le bouchage temporaire de la sortie de l'installation dû à une manipulation trop lente de la vanne d'échantillonnage (Figure 2-15).

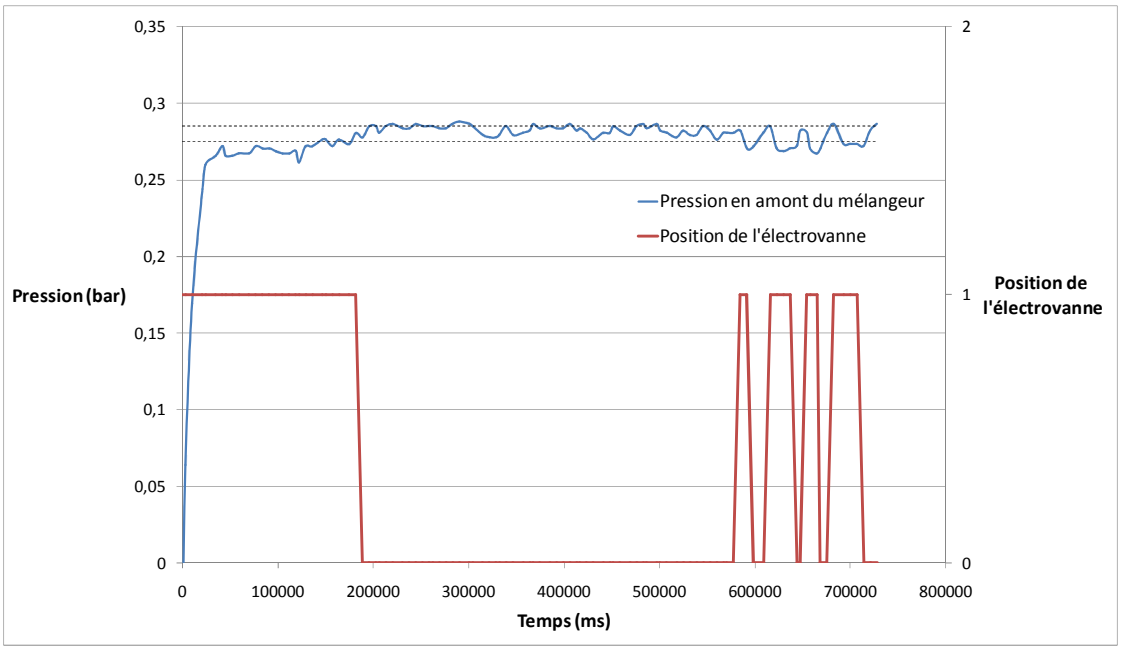


Figure 2-15 : Evolution de la pression en amont du mélangeur à rétrécissement brusque (débit entrant = 15L/h) en fonction de la position de l'électrovanne.

A l'aide du capteur de pression situé en amont du mélangeur et d'un autre situé en aval, la différence de pression entre l'entrée et la sortie de la chambre de mélange peut être connue avec précision (Figure 2-16).

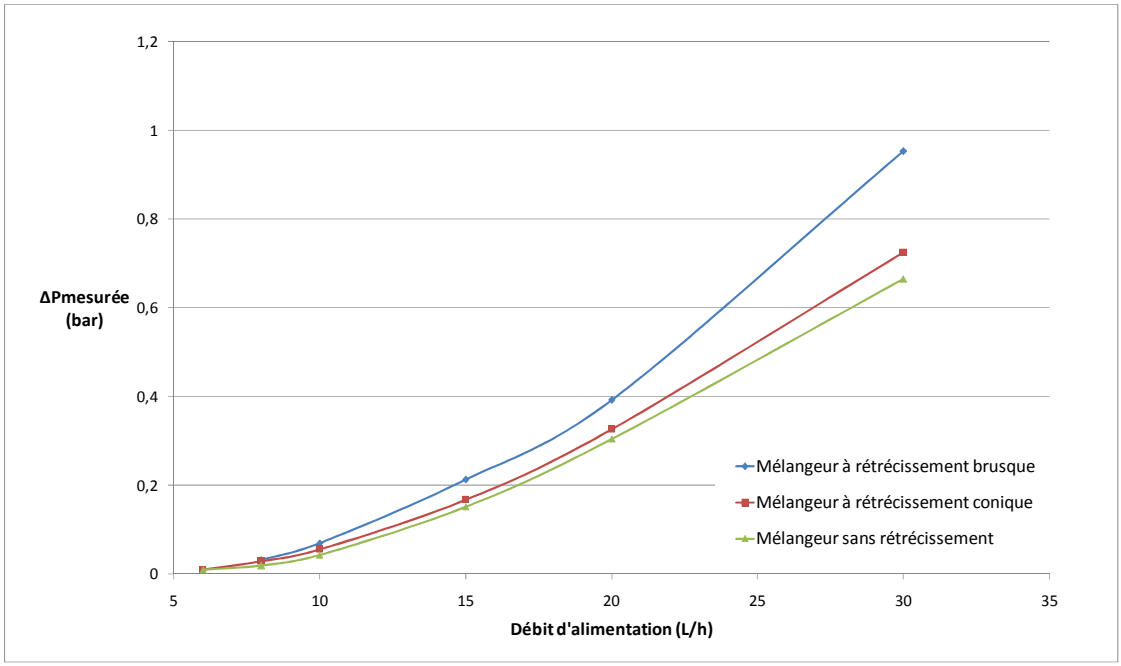


Figure 2-16 : Evolution de la différence de pression entre l'entrée et la sortie du mélangeur en fonction du débit d'alimentation pour les trois géométries de mélangeur.

Ces courbes ont été obtenues en moyennant les pressions obtenues sur une dizaine d'essais pour chaque débit. Elles servent d'étalonnage de l'installation. En effet, si la pression mesurée au cours d'une expérience (en milieu homogène ou diluée dans le cadre d'une précipitation) est très différente de ces valeurs tabulées, cela signifie qu'il y a un souci sur l'installation. Une pression mesurée trop grande traduit un bouchage. Il est alors nécessaire de démonter les différents éléments du montage pour enlever l'élément perturbant l'écoulement. Au contraire, une pression trop basse signifie qu'il y a présence de fuites. Enfin des pressions qui fluctuent beaucoup sont souvent révélatrices d'un problème sur une des pompes qui n'arrive plus à produire un débit stable (il s'agit en règle générale d'un problème de lubrification entre le rotor et le stator).

A fort débit, la différence de pression $\Delta P_{mesurée} = P_{amont\ mélangeur} - P_{aval\ mélangeur}$ mesurée pour le mélangeur à rétrécissement brusque est bien plus importante que pour les deux autres. Ceci peut s'expliquer par la présence d'un rétrécissement brutal en sortie de la chambre de mélange qui engendre des pertes de charge singulières d'autant plus importantes que le débit est élevé.

2.4.2. Etude de la répétabilité du mélange dans l'installation

Cette installation a été réalisée afin d'obtenir un mélange efficace et contrôlable en jouant sur les débits entrant des réactifs. L'étude de la qualité du mélange et de sa répétabilité a fait l'objet d'un travail approfondi et sera détaillé dans la partie 3.

2.4.3. Fonctionnement de l'installation en précipitation

Il a été décidé d'utiliser la précipitation du sulfate de baryum afin de vérifier le bon fonctionnement de l'installation en précipitation. Ce système est particulièrement détaillé dans la littérature [51, 70, 75, 146, 147] et sert actuellement de système de référence pour étudier l'influence de nouvelles géométries de mélangeur sur la précipitation de particules. Il est également utilisé afin d'affiner les modèles couplant les bilans de population et l'hydrodynamique du mélangedans le but de prédire l'influence du mélange sur les caractéristiques morphologiques des particules synthétisées. En effet, les cinétiques de nucléation, de croissance et d'agglomération sont bien connues pour ce système de précipitation. Nous l'utilisons ici afin de vérifier que notre installation a bien une influence sur les caractéristiques de particules précipitées.

Schwarzer et al. [40] ont montré (Figure 2-17) que la taille moyenne des particules de sulfate de baryum diminue avec l'intensification du mélange (dans des conditions expérimentales où les particules ne s'agglomèrent pas).

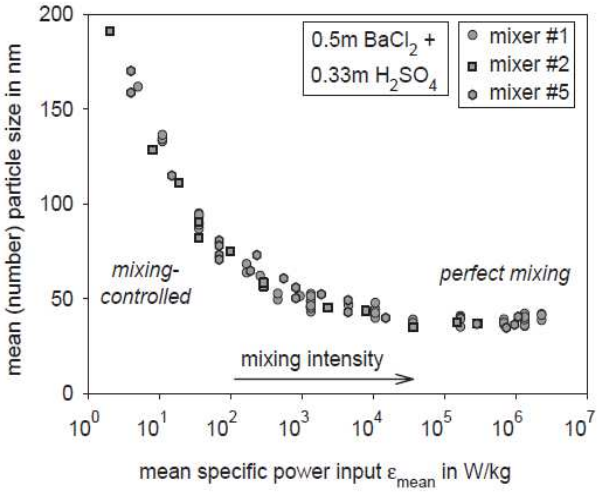


Figure 2-17 : Evolution de la taille de particules de sulfate de baryum en fonction de la qualité du mélange [40].

Marchisio et al. [148] montrent qu'en excès de baryum (par rapport au sulfate) l'agglomération est négligeable.

Deux solutions de cinq litres chacune sont préparées. L'une contient 0.1mol/L de sulfate (obtenu par dissolution de sulfate de sodium en milieu aqueux), l'autre 0.5 mol/L de baryum (obtenu par dissolution de chlorure de baryum en milieu aqueux).

Deux voies de synthèses sont utilisées : une précipitation en réacteur semi-fermé agité et une précipitation en mélangeur rapide à différents débits d'injection des réactifs.

2.4.3.1. Précipitation en réacteur semi-fermé agité

Un réacteur d'un litre est utilisé. 400mL de la solution de sulfate de sodium sont placés en fond de cuve. Un mobile d'agitation à quatre pales inclinées tournant à 600 tours par minute permet l'agitation de la solution (partie 4.3.1.3).

400mL de la solution de chlorure de baryum sont injectés dans le réacteur par une pompe péristaltique au point de décharge du mobile d'agitation. L'injection se fait à un débit de

1,2L/h. L'évolution de la masse injectée est enregistrée à l'aide du programme codé sur Labview en utilisant le mode de fonctionnement : « mesure des débits sans régulation ».

Le calcul montre que les temps de mélange atteintssur cette installation sont bien supérieurs aux temps de mélange pouvant être atteints dans l'installation de mélangeur rapide. Ce point sera discuté plus en détail dans la suite de la thèse.

L'objectif de cette expérience est donc de synthétiser des particules de sulfate de baryum dans des conditions de mélange dégradées par rapport au mélangeur rapide Hartridge-Roughton.

A la fin de l'expérience, la distribution en taille des particules est mesurée par DLS (Distribution Light Scattering) avec l'appareil NanoZS de la société Malvernpour deux échantillons différents.Pour une synthèse en réacteur semi-fermé, nous obtenons des tailles moyennes de particules de 316.2nm et de 309nm (Figure 2-18 et Figure 2-19).

2.4.3.2. Précipitation dans l'installation de mélange rapide

La précipitation de sulfate de baryum est réalisée en mélangeur rapide à partir des mêmes solutions réactives que la précipitation en réacteur semi-fermé agité. La précipitation est réalisée à iso-débit des solutions entrantes dans la chambre de mélange. Deux débits différents sont étudiés : 15L/h et 8 L/h pour les mélangeurs à rétrécissement brusque et sans rétrécissement.

Pour chaque essai, au moins deux échantillons sont prélevés et leur distribution en taille mesurée. Le Tableau 2-3 et la Figure 2-18 résument les résultats obtenus.

Géométrie du mélangeur	Débit entrant (L/)	Taille moyenne des particules (nm)			
Rétrécissement brusque	15	70	71	76	76
	8	88	87		
Sans rétrécissement	15	60	62	60	59
	8	83	81		

Tableau 2-3 : Taille moyenne des particules de sulfate de baryum obtenu en mélangeur rapide pour différentes géométries de la chambre de mélange et différents débits.

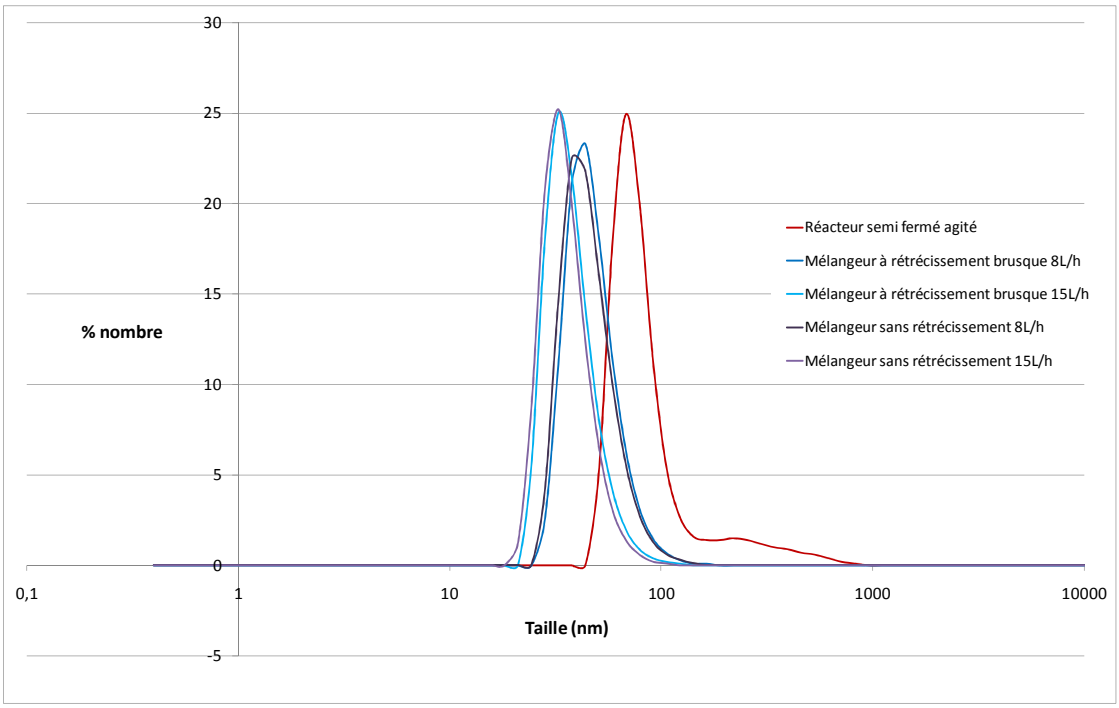


Figure 2-18 : Distribution en taille des particules en fonction des conditions de synthèse.

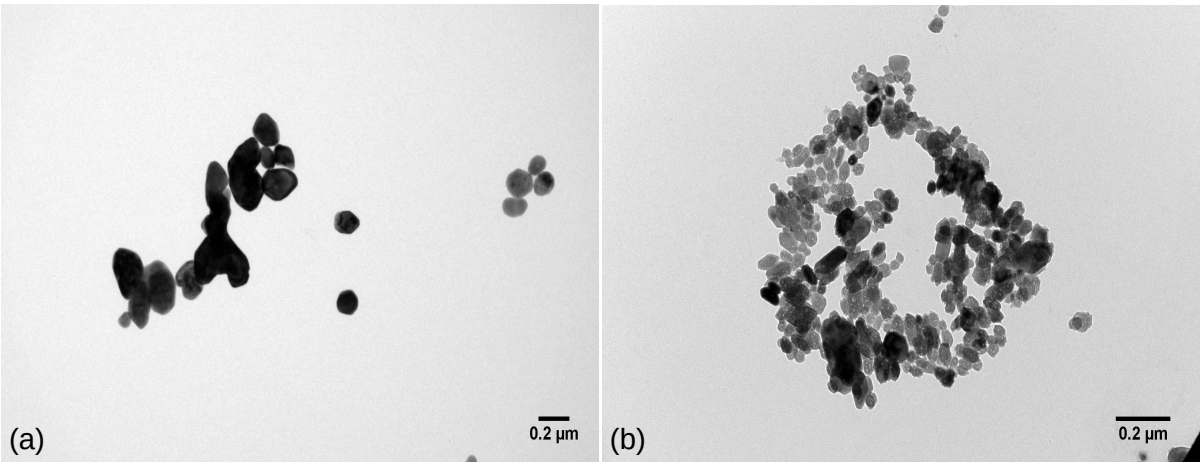


Figure 2-19 : Observation au MET des particules de BaSO4 (a) synthèse en réacteur semi-fermé agité, (b) synthèse en mélangeur rapide HRB1 Qe = 15L/h.

Ainsi, nous pouvons constater que les particules obtenues dans l'installation de mélange rapide sont plus petites que les particules obtenues en réacteur semi-fermé agité comme attendu. Notre installation de mélange rapide a bien une influence sur la précipitation de ce système modèle. De plus lorsque le débit augmente, la taille moyenne des particules diminue. Cela suppose donc que le mélange est bien amélioré avec l'augmentation des débits entrants dans le mélangeur. Par contre il ne semble pas y avoir une grande influence de la géométrie de la chambre de mélange sur la taille des particules.

Enfin, les mesures de taille obtenues pour des échantillons synthétisés dans les mêmes conditions sont proches. L'installation semble donc robuste en précipitation. Il n'y pas eu non plus de forte augmentation de la pression (pouvant entrainer des ruptures dans les connectiques et pouvant provenir d'un bouchage) dans les lignes suite à la précipitation du sulfate de baryum.

3. Caractérisation et modélisation du mélange en mélangeur rapide à l'aide du système réactionnel de Villermaux-Dushman.

3.1. Introduction

Dans la partie 1.1.4, nous avons vu que la géométrie du mélangeur a une influence sur la qualité du mélange. L'efficacité du mélange est définie comme une relation entre le temps de mélange et la puissance spécifique dissipée. Trois géométries de mélangeur Hartridge Roughton ont été fabriquées dans le cadre de cette thèse (partie 2.2.1). Elles diffèrent par la présence ou non d'une chambre de mélange de diamètre deux fois plus grand que celui du tube de sortie ainsi que par la géométrie du rétrécissement en sortie de la chambre de mélange. Ainsi, les mélangeurs peuvent présenter des efficacités de mélange et des écoulements différents.

La première étude a consisté à comparer les performances de ces trois géométries en termes de qualité de mélange. Plusieurs méthodes existent afin de caractériser la qualité du mélange que l'on peut classer en deux catégories : les méthodes numériques et les méthodes expérimentales. Il a été choisi d'utiliser une méthode expérimentale afin de caractériser l'hydrodynamique et l'efficacité du mélange : le système réactionnel de Villermaux Dushman. On mesure alors un indice de ségrégation témoin expérimental de l'efficacité du mélange. Cet indice dépend entre autres des concentrations des réactifs mis en contact. Un modèle de mélange permet de le relier à un temps de mélange, paramètre physique ne dépendant plus des réactifs utilisés.

Dans ce chapitre, les différentes méthodes de caractérisation expérimentale de la qualité d'un mélange sont détaillées. La mise en place du système réactionnel de Villermaux Dushman est ensuite décrite et les résultats obtenus analysés. Puis, les différents modèles de mélange décrits dans la littérature sont discutés. Un modèle d'engouffrement adapté à des débits volumiques proches est utilisé afin d'associer un temps de mélange aux indices de ségrégation. La relation entre le temps de mélange et la puissance spécifique dissipée dans le volume de mélange est ensuite déterminée et discutée pour les trois géométries de mélangeur.

3.2.Choix d'une méthode expérimentale de caractérisation du mélange

3.2.1. Revue des différentes méthodes expérimentales décrites dans la littérature

Plusieurs méthodes expérimentales existent pour déterminer l'efficacité d'un mélangeur [102, 149].

Les **méthodes conductimétriques** consistent à mesurer la conductivité locale d'un fluide[150]. Une solution salée est mélangée avec de l'eau et une microsonde mesure les fluctuations de la conductivité en certains points du réacteur de mélange. On en déduit les concentrations moyennes des ions en solution et les variances de ces concentrations aux positions de mesure. Il s'agit d'une mesure locale et temporelle qui peut se révéler délicate à mettre en œuvre. En effet, la sonde doit être capable de mesurer précisément les fluctuations de conductivité dans de petits volumes de solution (inférieursà des sphères dont le diamètre est équivalent à l'échelle de Batchelor - de l'ordre de quelques micromètres). Son temps de réponse doit être très rapide devant le temps de micro-mélange qui est de l'ordre de quelques millisecondes. De plus, pour des solutions non-homogènes en concentration, la conductivité calculée à partir de la mesure de la résistivité est une moyenne complexe des conductivités des différents fluides environnant la sonde.

Les **méthodes colorimétriques** peuvent être classées en deux catégories : les méthodes consistant à injecter et à suivre un traceur coloré ou fluorescent et celles consistant à générer une espèce colorée par une réaction chimique. La première méthode [36, 151, 152] consiste à injecter dans le réacteur de mélange une solution colorée (ou fluorescente) et une solution non colorée (et non fluorescente). L'évolution de la couleur dans le mélangeur est alors enregistrée. Le mélange est terminé, lorsque la couleur est jugée uniforme dans tout le réacteur dans le cas d'essais en réacteur mécaniquement agité ou à une distance finie des tuyaux d'injection dans le cas d'essais en mélangeur continu. On obtient ainsi un temps de mélange. Cette méthode fournit également une visualisation de l'écoulement dans le mélangeur. Cependant, l'analyse des résultats obtenus par cette méthode dépend d'un jugement visuel de l'expérimentateur, forcément subjectif. En effet, comment déterminer précisément que la couleur n'évolue plus en particulier dans le système RGB (Red Green Blue) ? Une solution est de traiter les images obtenues en nuances de gris (ce qui revient à passer d'un système à trois dimensions à un système à une dimension) et de comparer avec une référence (couleur lorsque les fluides sont parfaitement mélangés). Par ailleurs, la

superposition de zones plus ou moins mélangées, donc de colorations différentes conduit à une mesure moyenne par le détecteur et à une perte d'information.La seconde méthode consiste à utiliser une ou des réactions formant au moins un composé coloré. Elle donne des informations sur les zones où les fluides sont mélangés. Nous pouvons citer deux exemples de réactions : l'hydrolyse du rouge de phénol dichloroacetyle par de l'hydroxyde de sodium [151] qui donne un composé rouge et la réaction entre le Fe^{3+} et le thiocyanate qui donne un complexe brun [152]. Ces réactions sont souvent utilisées en complément de la visualisation d'un traceur afin de vérifier où sont les zones où le mélange s'effectue. En effet, si les cinétiques de réaction sont suffisamment rapides, il y aura réaction et donc coloration dès la mise en contact des réactifs. On obtient donc une information plus locale que la simple visualisation d'un colorant.

Ces méthodes sont souvent limitées par l'instrumentation,en particulier dans le cas de mélangeurs rapides, car elles demandent de détecter des variations (de couleur ou de conductimétrie) parfois faibles ou très rapides à l'intérieur ou en sortie du mélangeur. Par exemple, les méthodes colorimétriques demandent des moyens de mesures très sensibles (tels que des caméras ultrarapides ou des systèmes supposant l'utilisation de lasers et de détecteurs in-situ [153]. De plus elles nécessitent l'utilisation de mélangeur transparent. Or, la conception de tels mélangeurs avec une chambre de mélange circulaire est délicate. Le perçage de matériaux plastiques transparents (tels que le PolyMéthacrylate de Méthyle, PMMA) occasionne une élévation de température qui peut opacifier le matériau, le moulage est onéreux et le recours à une imprimante 3D (qui consiste à créer un objet par dépôt de couches successives) est encore peu répandu et pose des problèmes de précision (une précision à la dizaine de micromètres est difficile à obtenir).

Dans la plupart des cas un **système de réactions en compétition** consécutives ou parallèles et la titration de l'un des produits sont utilisés afin de déterminer l'efficacité d'un mélangeur. Un bon système de réactions test doit répondre à plusieurs critères [154] :

- Réactions simples (sans une multitude de produits secondaires possibles) et totales.
- Analyse facile et précise des produits
- Cinétiques de réactions connues, dont une au moins présente un temps caractéristique plus court ou du même ordre de grandeur que le temps de micro-mélange.
- Bonne sensibilité et reproductibilité.
- Réactifs utilisés facilement solubles dans le milieu réactionnel (afin de pouvoir faire varier les concentrations en réactifs et les rapports des volumes des solutions

injectées, en particulier pour les expériences en réacteur agité), stables, manipulables sans danger et disponibles dans le commerce à moindre coût.

De nombreuses réactions satisfaisant ces critères ont été utilisées [155, 156]. Elles se déroulent toutes en phase liquide sans changement de phase (ce qui compliquerait l'analyse des résultats).

Les systèmes de réactions compétitives **consécutives** utilisent deux réactions qui ont un réactif en commun et dont le produit de la première réaction est le réactif de la seconde :

$$A + B \rightarrow R \quad (I)$$

$$R + B \rightarrow S \quad (II)$$

Le réactif B est généralement introduit en léger défaut stœchiométrique par rapport au réactif A. Supposons que la réaction (I) est plus rapide que la réaction (II). Dans le cas où les fluides sont parfaitement mélangés avant que les réactions démarrent, il y aura formation d'une quantité minimale de S. Au contraire, si le mélange n'est pas parfait, certaines zones contiendront plus de B ce qui favorise la formation de S. Ainsi le rapport entre la quantité produite de R et de S donne une information sur la qualité du mélange réalisé. Parmi les systèmes de réactions consécutives compétitives présentes dans la littérature, nous pouvons citer le système *p*-crésol - Iode [157] ou encore le système 1-Naphtol – Acide sulfanilique diazoté [154]. Cependant les cinétiques des réactions de ces systèmes ne sont souvent pas assez rapides pour que la distribution des produits soit sensible au mélange dans des mélangeurs rapides. Par exemple pour le système *p*-crésol - Iode, k_1 = 3,25 $m^3.mol^{-1}.s^{-1}$ et k_2 = 1,28 $m^3.mol^{-1}.s^{-1}$ à 25°C.

Actuellement les réactions compétitives **parallèles** dont l'une est beaucoup plus rapide que la seconde sont les plus utilisées. Le principe se base sur la compétition entre deux réactions qui ont un réactif commun :

$$A + B \rightarrow S \qquad \text{(I) réaction quasi instantanée}$$
$$A + C \rightarrow R \qquad \text{(II) réaction plus lente}$$

Deux solutions, l'une contenant B et C et l'autre contenant A (en défaut de stœchiométrie par rapport à B) [149]alimentent séparément chacune des entrées du mélangeur. Dans le cas d'un micro-mélange parfait, A est entièrement et instantanément consommé par B via la réaction I. Ainsi, la réaction (II) ne peut se produire, faute de réactif A et le produit R n'est pas formé. Dans le cas d'un micro-mélange plus lent que la réaction (II), se maintient dans les paquets de fluide initialement riches en A, une concentration résiduelle de A, non consommée par les espèces B transférées. Le réactif A peut alors réagir avec les espèces

C, également transférées, pour former le produit R. Sa concentration de sortie est d'autant plus grande que le micro-mélange réalisé est moins bon.

Parmi les systèmes décrits dans la littérature, nous pouvons citer :

- Le couplage diazoïque du 1-naphtol (B) et du 2-naphtol (C) avec l'acide sulfaniliquediazoté (A) décrit par Bourne et al. [158]. Les réactions se déroulent en milieu aqueux. La réaction du (1)-naphtol avec l'acide sulfaniliquediazoté produit deux isomères comme produits intermédiaires. On est en présence de 5 réactions de cinétiques proches. La composition de la solution finale est déterminée par spectroscopie UV-visible, et les concentrations comparées des produits caractérisent la qualité du mélange réalisé.
- Le couplage des réactions entre l'acide chlorhydrique (A) et d'une part, l'hydroxyde de sodium (B) et, d'autre part le 2,2-diméthoxypropane (C) proposé par Baldyga et al. [159]. La seconde réaction forme de l'acétone et du méthanol. Le solvant utilisé est un mélange eau/éthanol. Un pH supérieur à 8 doit être obtenu en fin de réaction pour éviter l'hydrolyse spontanée du 2,2-diméthoxypropane. La quantité de méthanol formé, déterminée par chromatographie en phase gaz caractérise la qualité du mélange.
- Le système de VillermauxDushman [160] couple les réactions entre l'acide sulfurique (A) et d'une part les ions perborates (B) et d'autre part les ions iodures et iodates (C). Les réactions se déroulent en milieu aqueux. Le diiode produit de la réaction (II) est lui-même en équilibre avec du triiodure que l'on dose par spectroscopie UV-Vis et dont la quantité est directement liée à la qualité du mélange. Ce système a été choisi dans notre étude. En effet, les réactifs sont faciles à se procurer, l'analyse du produit de la réaction (II) est simple et la réaction se déroule en milieu aqueux non agressif pour les matériaux de l'installation expérimentale.

3.2.2. Le système réactionnel de Villermaux Dushman

Le système de VillermauxDushman se compose des deux réactions compétitives suivantes [161] :

$$H_2BO_3^- + H^+ = H_3BO_3 \text{ (I)}$$

$$5I^- + IO_3^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O \text{ (II)}$$

La réaction (I) est considérée comme instantanée. Elle est caractérisée par une constante d'équilibre $K_1 = 10^{9.23}$ L.mol^{-1} [149].

De nombreuses cinétiques peuvent être trouvées dans la littérature pour la réaction (II), également appelée réaction de Dushman (voir partie 3.6.2.1). Nous pouvons cependant noter que pour des concentrations en iodure comprises entre 10^{-7} mol/L et 10^{-2} mol/L, la littérature s'accorde sur l'expression : $r_2 = k_2 C_{I^-}{}^2 C_{IO_3^-} C_{H^+}{}^2$.

Le diiode peut réagir à nouveau avec l'iodure pour former du triiodure selon la réaction à l'équilibre, caractérisée par la constante K_3 :

$$I_2 + I^- = I_3^- \text{ (III)}$$

avec $\log(K_3) = \frac{555}{T} + 7.355 - 2.575\log(T)$, T étant la température (K) [162]. K_3 = 752.6 L/mol à 22°C.

Le principe du système réactionnel de Villermaux Dushman consiste donc à mélanger une solution contenant un mélange I^-, IO_3^- et $H_2BO_3^-$ avec une solution contenant des ions H^+ en défaut stœchiométrique par rapport à $H_2BO_3^-$. La quantité de I_3^- détectée est directement liée à la quantité de I_2 formée par un excès local de H^+. Il s'agit donc bien d'une mesure de la qualité du mélange.

Ce système réactionnel a fait l'objet de nombreuses études [31, 163] et présente plusieurs avantages, qui en font l'une des méthodes de caractérisation de la qualité du mélange la plus utilisée :

- Les réactions ont lieu en milieu aqueux. La première réaction est une neutralisation acido-basique. Elle est donc considérée comme instantanée. Sa constante d'équilibre très élevée va dans le sens de formation du produit H_3BO_3.
- La qualité du mélange est liée à la quantité de triiodure produit en sortie du mélangeur et cette mesure est suffisante.
- La quantité de triiodure formé est mesurée par spectroscopie UV-vis à 353nm.
- Enfin, les réactifs sont faciles à se procurer dans le commerce et peu coûteux.

Cependant, certains inconvénients à ce système ont été soulevés [164]. Tout d'abord, il est à noter que l'acide borique est classé reprotoxique de catégorie 2 dans la classification CMR depuis 2010 pour des concentrations massiques supérieures à 5.5%.

La cinétique de la réaction (II) a fait l'objet de nombreuses discussions et n'est pas encore tout à fait définie (voir partie 3.6.2.1) [165]. La formation de diiode est particulièrement sensible au pH du milieu. La réaction de Dushman (II) montre que la formation de cette espèce est thermodynamiquement possible en milieu acide. C'est cet effet que l'on

recherche pour caractériser la qualité du mélange en essayant de détecter les zones localement riches en ions H^+. Soit pH* le pH de dismutation du diiode qui dépend de la concentration totale en iode. En dessous de ce pH, la formation de diiode est donc thermodynamiquement possible. Au-dessus, le diiode est thermodynamiquement instable et peut se dismuter en I^- et IO_3^-. Ainsi afin d'être certain que la quantité de diiode mesuré soit liée à la qualité du mélange réalisé, il s'agit d'être attentif à ce que le pH initial du mélange I^-, IO_3^- et $H_2BO_3^-$ ainsi que le pH final après mélange des solutions soient supérieurs à pH* qui est de l'ordre de 8,5 pour une concentration totale en iode de 2.10^{-2} mol.L^{-1} [155]. Sinon il y aura une formation spontanée de I_2. D'autre part, si le pH final est très supérieur à pH*, le diiode n'est plus stable et se dismute. Ainsi le pH final ne doit pas être trop éloigné de pH*. Un pH final de l'ordre de 9 est conseillé [160]. L'utilisation de l'acide borique permet de tamponner le pH du milieu réactionnel. De plus, la mesure d'absorbance qui détermine la quantité de I_3^- formé doit être réalisée rapidement après la fin de l'essai.

Dans leur protocole expérimental, Guichardon et al. [160] utilisent l'acide sulfurique qui fournit les protons H^+ aux deux réactions. Kölbl [166] et Bourne [164] soulignent le fait que l'acide peut n'être que partiellement dissocié. Les équilibres de dissociation doivent alors être pris en compte dans la modélisation du mélange.

$$H_2SO_4 + H_2O = HSO_4^- + H_3O^+ \quad pK_{a1} = -2 \text{ (à 20°C)}$$
$$HSO_4^- + H_2O = SO_4^{2-} + H_3O^+ \quad pK_{a2} = 1.92 \text{ (à 20°C)}$$

Nous pouvons montrer pour les concentrations utilisées lors de ces travaux de thèse ($C_{H_2SO_4}$= 0.03 et 0.035 mol/L) que seul 25% de la seconde acidité est dissocié dans la solution initiale d'acide sulfurique injectée dans le mélangeur (Tableau 3-1). La quantité de H^+ disponible lors de la mise en contact de deux solutions réactives n'est pas égale au double de la concentration en acide sulfurique, ce qui limite la réaction de Dushman aux premiers instants du mélange. Cependant l'augmentation du pH de la solution au cours de l'avancement du mélange provoque la dissociation complète des ions hydrogénosulfates. Cette dissociation partielle du diacide mène une incertitude qu'il faut garder à l'esprit lors de la conversion de la quantité de triiodure formé en un temps de mélange.

$C_{H_2SO_4,0}$	$C_{H_2SO_4}$	$C_{HSO_4^-}$	$C_{SO_4^{2-}}$	$C_{H_3O^+}$
0.03	0	0.0227	0.0073	0.0373
0.035	0	0.0273	0.0077	0.0427

Tableau 3-1 : Dissociation de l'acide sulfurique dans la solution d'alimentation du mélangeur en fonction de sa concentration initiale en solution$\boldsymbol{C_{H_2SO_4,0}}$. Les concentrations sont données en mol/L.

3.2.3. Indice de ségrégation

La qualité du mélange est liée à la quantité de triiodure formé, mesurée par spectroscopie UV-vis. Plutôt que d'utiliser l'absorbance pour mesurer l'efficacité du mélange, l'indice de ségrégation X_S est introduit. Il compare le mélange obtenu au cas d'un mélange infiniment lent.

A la fin du processus de mélange, les ions H^+ sont totalement consommés. Dans le cas d'un système continu, le rendement de transformation de ce réactif H^+ en un mélange I_2 et I^- s'écrit :

$$Y = \frac{2F_P(I_2)}{F_E(H^+)} \qquad \text{E2}$$

avec $F_E(H^+)$, le débit molaire entrant dans le mélangeur de H^+ (en mol.s^{-1}) et$F_P(I_2)$ le débit molaire du mélange I_2, I_3^- en sortie du mélangeur continu (en mol.s^{-1}) :

$$F_P(I_2) = F_S(I_2) + F_S(I_3{}^-) \qquad \text{E3}$$

avec $F_S(I_2)$ et $F_S(I_3{}^-)$, les débits molaires respectifs de I_2 et I_3^- en sortie de mélangeur (en mol.s^{-1})

En combinant les relations E2 et E3 et puisque les débits volumiques des deux alimentations des mélangeurs rapides sont choisis identiques, on peut écrire :

$$Y = \frac{4(C_{I_2,S} + C_{I_3{}^-,S})}{C_{H^+,0}} \qquad \text{E4}$$

avec $C_{I_2,S}$ la concentration en diiode de sortie

$C_{I_3{}^-,S}$ la concentration en triiodure de sortie (mesurée par spectroscopie UV-vis)

$C_{H^+,0}$ la concentration en H^+de l'alimentation

Par ailleurs, un bilan de conservation sur l'iode donne :

$$F_E(I^-) = F_S(I^-) + \frac{5}{3} * F_P(I_2) + F_S(I_3{}^-) = F_S(I^-) + \frac{5}{3} * (F_S(I_2) + F_S(I_3{}^-)) + F_S(I_3{}^-)$$

avec $F_E(I^-)$ le débit molaire entrant de I^- (en mol.s^{-1}) et $F_S(I^-)$, le débit molaire sortant de I^- (en mol.s^{-1}). Puisque les débits volumiques des deux alimentations des mélangeurs rapides sont choisis identiques, ce bilan se transpose en concentrations :

$$\frac{C_{I^-,0}}{2} = C_{I^-,S} + \frac{5}{3}(C_{I_2,S} + C_{I_3^-,S}) + C_{I_3^-,S}$$

avec $C_{I^-,0}$ la concentration de l'alimentation en I^- et $C_{I^-,S}$ la concentration en iodure en sortie du mélangeur.

Sachant que, $K_3 = \frac{C_{I_3^-,S}}{C_{I^-,S}C_{I_2,S}}$, on peut montrer que $[I_2]$ est solution de l'équation :

$$-\frac{5}{3}{C_{I_2,S}}^2 + \left[\frac{C_{I^-,0}}{2} - \frac{8}{3}C_{I_3^-,S}\right]C_{I_2,S} - \frac{C_{I_3^-,S}}{K_3} = 0 \qquad \text{E5}$$

Dans le cas d'un mélange très rapide devant la réaction (II), les ions H^+ sont entièrement consommés par la réaction (I). Le débit molaire de diiode et triiodure est nul ainsi que le rendement Y.

Au contraire si le processus de mélange est très lent devant les réactions (I) et (II) (ségrégation totale des solutions entrantes), les réactions (I) et (II) peuvent être considérées comme instantanées et la sélectivité entre ces deux réactions (rapport du débit molaire des ions H^+ consommés par la réaction (II) sur celui des ions consommés par la réaction (I)) est contrôlée seulement par le rapport entre les quantités initiales de IO_3^- (I^- est introduit en excès pour permettre à la réaction (III) de se produire) et de $H_2BO_3^-$. Cette sélectivité a pour expression :

$$\frac{X_{II}}{X_I} = \frac{6F_E(IO_3^-)}{F_E(H_2BO_3^-)}$$

Avec X_I et X_{II} les avancements respectifs des réactions (I) et (II), $F_E(IO_3^-)$ le débit molaire des ions IO_3^- entrant dans le réacteur et $F_E(H_2BO_3^-)$ le débit molaire des ions $H_2BO_3^-$ entrant dans le réacteur.

Ainsi, dans le cas de ségrégation totale, le rendement de transformation des ions H^+ en mélange diiode-triiodure s'écrit :

$$Y_S = \frac{X_{II}}{X_{II} + X_I} = \frac{6C_{IO_3^-,0}}{6C_{IO_3^-,0} + C_{H_2BO_3^-,0}} \qquad \text{E6}$$

avec $C_{IO_3^-,0}$ la concentration en ions iodate et $C_{H_2BO_3^-,0}$ la concentration en ions borate dans leur débit d'alimentation.

L'indice de ségrégation X_S s'obtient en comparant le rendement dans les conditions réelles de mélange à celui extrême dans le cas de ségrégation totale des deux débits d'alimentation:

$$X_S = \frac{Y}{Y_S} \qquad \text{E7}$$

Dans le cas d'un mélange en réacteur semi-fermé, en écrivant les bilans en utilisant des quantités de matière plutôt que des débits molaires, les équations précédentes deviennent [155] :

$$X_S = \frac{Y}{Y_S} = \frac{2 * \left(C_{I_2} + C_{I_3^-}\right)}{C_{H^+,0}} * \frac{V_2 + V_1}{V_1} * \frac{6C_{IO_3^-,0} + C_{H_2BO_3^-,0}}{6C_{IO_3^-,0}}$$

avec V_2 le volume de la solution initiale contenant I^-, IO_3^-, $H_2BO_3^-$ injectée et V_1 le volume de la solution initiale contenant les ions H^+.

C_{I_2} est alors solution de l'équation :

$$-\frac{5}{3}{C_{I_2}}^2 + \left[\frac{C_{I^-,0} * V_2}{V_2 + V_1} - \frac{8}{3}C_{I_3^-}\right]C_{I_2} - \frac{C_{I_3^-}}{K_3} = 0$$

L'indice de ségrégation X_S dépend à la fois de la dynamique de mélange et de la vitesse de la réaction de Dushman (II).Cette dernière est d'ordre global 5 et d'ordre 2 par rapport aux ions H^+. En considérant le temps de demi-réaction, le temps caractéristique t_{r2} est défini par :

$$t_{r2} = \frac{1}{k_2 C_{IO_3^-,0} {C_{I^-,0}}^2 C_{H^+,0}}$$

t_{r2}dépend des concentrations d'alimentation, en particulier celle en acide. Ainsi, même si les processus de mélange sont des dynamiques de 1er ordre par rapport aux concentrations (voir partie3.5), le rendement de conversion de H+ en iode I2, Ydépend des concentrations d'alimentation. La diminution de la concentration d'entrée en acide par exemple augmente le temps caractéristiquet_{r2}, donc réduit, à même hydrodynamique, la quantité de diiode formé. Finalement, l'indice de ségrégation déduit de la mesure de concentration en triiodure dépend lui-même du jeu de concentrations des solutions d'alimentation.

Ainsi, pour des conditions expérimentales fixées (concentrations en réactifs, pression et température), l'indice de ségrégation sera une mesure directe de la qualité du mélange. Il s'agit de bien choisir les concentrations des réactifs afin que le système soit sensible sur toute la gamme de temps de mélange étudié, tout en évitant le développement de réactions parasites.

3.3.Mise en place du protocole expérimental

3.3.1. Etalonnage de l'appareil UV

Le triiodure est dosé par un spectrophotomètre UV-visible (Jasco V-550) en utilisant la loi de Beer-Lambert :

$$C_{I_3^-} = \frac{Absorbance}{\varepsilon_\lambda l_C}$$

avec ε_λ le coefficient d'extinction à la longueur d'onde λ (en $L.cm^{-1}.mol^{-1}$)
l la longueur de la cuve de mesure (en cm)

Deux pics d'absorbance peuvent être observés sur le spectre UV-visible d'un mélange I_3^-, I_2, I^- à 353nm et 288nm (Figure 3-1). Palmer et al. les attribuent à l'espèce I_3^-[162].

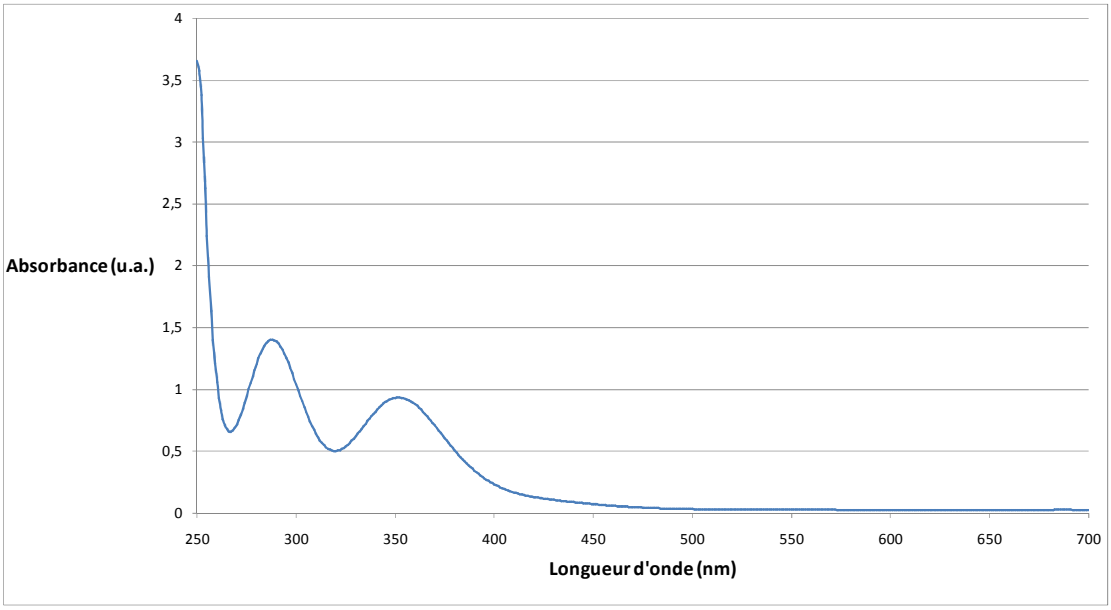


Figure 3-1 : Spectre d'absorbance d'un mélange I_3^- ($3,5.10^{-5}$mol/L), I^- ($1,6.10^{-2}$ mol/L), I_2 ($2,9.10^{-6}$ mol/L).

Classiquement, le pic à 353nm est utilisé pour déterminer la concentration en I_3^-. L'appareil a donc été étalonné pour cette longueur d'onde afin de déterminer le coefficient d'extinction ε_{353}.

Des solutions étalons de triiodure de différentes concentrations sont préparées par réaction d'ions iodure I^- avec I_2 en milieu aqueux (annexe 4). Le coefficient d'extinction mesuré ε_{353} = 27088 est cohérent avec les valeurs trouvées dans la littérature (ε_{353}=25900 $L.cm^{-1}.mol^{-1}$

[167], ε_{353}=25750 L.cm^{-1}.mol^{-1} [162], ε_{353}=25100 L.cm^{-1}.mol^{-1} [168], ε_{353}=26060 L.cm^{-1}.mol^{-1} [160].

3.3.2. Choix des concentrations

Falk et Commenge [149] proposent une méthode itérative afin d'appliquer la méthode de Villermaux-Dushman dans des micro-mélangeurs. Il s'agit dans un premier temps d'estimer le temps de micro-mélange par la relation empirique établie à partir d'essais sur différentes géométries de mélangeurs rapides :

$$t_m = 0.15\,\langle\varepsilon\rangle^{-0.45}$$

Avect_m le temps de micro-mélange (en s) et $\langle\varepsilon\rangle$ (en W/kg) la puissance spécifique dissipée dans le micro-mélangeur (déduite du débit et de la pression mesurée expérimentalement). Cette relation est donnée pour des valeurs de ε inférieures à 10 000W/kg. Elle a été établie en utilisant pour le mélange le modèle de l'Interaction par Echange avec la Moyenne (cf partie 3.5.5) pour le mélange avec l'hypothèse d'un écoulement piston. Avec cette modélisation, l'erreur dans le calcul des temps de micro-mélange [163] peut atteindre 30%. En effet, l'hypothèse d'un écoulement piston n'est pas toujours vérifiée. De plus, le calcul de la puissance spécifique dissipée est sujet à deux imprécisions : a-t-on enlevé toutes les pertes de charge régulières et singulières liées à la géométrie et dans quel volume s'effectue le mélange ? Ces points seront étudiés plus en détail dans la partie 3.4. Dans le cadre de la thèse, des travaux préalables de modélisation numérique de l'écoulement dans le mélangeur à rétrécissement brusque réalisés chez l'industriel ont été utilisés afin d'avoir une première approximation des temps de micro-mélange. La turbulence est simulée en utilisant la modélisation RANS (Reynolds Averaged Navier Stokes). Les temps de mélange calculés numériquement sont d'un ordre de grandeur plus faible que ceux déduits de la relation de Falk et Commenge (Tableau 3-2). $\langle\varepsilon\rangle$ est calculé en considérant le volume de la chambre de mélange sans soustraire les pertes de charge singulières ou régulières dues à la géométrie des canalisations.

La validité d'une corrélation pour estimer des temps de mélange sera discutée plus loin dans le manuscrit. Nous pouvons tout de même noter que les temps de mélange sont très faibles, de l'ordre de la milliseconde.

Q_e (L/h)	t_m(ms) modélisation numérique	$\langle\varepsilon\rangle$ (W/kg)	t_m (ms) corrélation de Falk et Commenge
10	0.6	1550	5.5
15	0.3	7050	2.8
20	0.2	17240	1.9

Tableau 3-2 : Approximation des temps de mélange pour le mélangeur à rétrécissement brusque pour différents débits d'entrée des solutions.

Une fois les temps de micro-mélange estimés pour la gamme de débits que l'on souhaite étudier, il s'agit de choisir judicieusement un jeu de concentrations suffisamment sensible à l'efficacité du mélange. Cette dernière est quantifiée par la concentration en triiodure formée en sortie du mélangeur rapide. Pratiquement, il faut que l'absorbance mesurée soit comprise entre 0.5 et 2 (gamme dans laquelle l'appareil a été étalonné).

Falk et Commenge [149] proposent six jeux de concentrations différents utilisables pour des gammes de temps de micro-mélange différentes (Figure 3-2, Tableau 3-3). Nous nous sommes appuyés sur leurs travaux pour choisir nos concentrations.

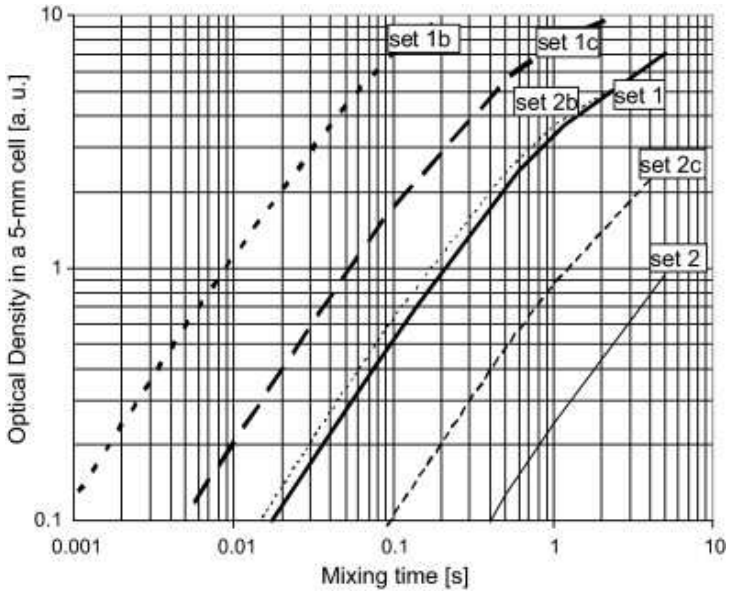


Figure 3-2 : Intensité optique mesurée à 353nm pour différents jeux de concentrations (donnés dans le Tableau 3-3) proposés par Commenge et Falk [149].

C (mol/L)	1	1b	1c	2	2b	2c
H^+	0.03	0.06	0.04	0.015	0.03	0.02
KI	0.032	0.032	0.032	0.016	0.016	0.016
KIO_3	0.006	0.006	0.006	0.003	0.003	0.003
NaOH	0.09	0.09	0.09	0.045	0.045	0.045
H_3BO_3	0.09	0.09	0.09	0.045	0.045	0.045

Tableau 3-3 : Jeux de concentrations pouvant être utilisés pour caractériser le mélange dans des mélangeurs rapides [149].

Le jeu de concentrations 1b a été choisi comme point de départ. Le Tableau 3-5 donne les valeurs d'absorbance mesurées pour des débits différents en fonction des concentrations utilisées pour le mélangeur rapide HRB1. Un débit d'entrée Q_e de 30L/h correspond à la limite haute de notre intervalle d'étude. D'autre part, la pompe NEMO® nous impose un débit minimum de Q_e=6L/h. Trois jeux de concentrations ont été testés (Tableau 3-4). Les deux premiers sont issus des travaux de Falk et Commenge tandis que le dernier est utilisé par Solvay.

C (mol/L)	Jeu 1	Jeu 2	Jeu 3
H^+	0.06	0.07	0.203
KI	0.032	0.032	0.035
KIO_3	0.006	0.006	0.007
NaOH	0.09	0.09	0.266
H_3BO_3	0.09	0.09	0.5007

Tableau 3-4 : Jeux de concentrations utilisés dans l'installation de mélangeur rapide.

Absorbance	6L/h	8L/h	10L/h	15L/h	20L/h	30L/h
Jeu 1	1.27	0.58	0.53	0.30		
Jeu 2		3.40	1.40	0.72	0.52	0.42
Jeu 3			3.88	2.22		

Tableau 3-5 : Absorbance mesurée en sortie du mélangeur à rétrécissement brusque pour des débits d'entrée de réactifs et des jeux de concentrations différents.

Nous pouvons alors constater que les deux premiers jeux de concentrations donnent des résultats satisfaisants mais pour des gammes de débit différentes. Ainsi pour des débits

d'entrée inférieurs à 15L/h, le premier jeu de concentrations peut être utilisé. Le second jeu est plus adapté pour des débits supérieurs à 10L/h. Le troisième jeu de concentrations donne des valeurs d'absorbance beaucoup trop importantes. Ainsi pour comparer nos géométries pour des débits d'entrée compris entre 6L/h et 30L/h, les jeux 1 et 2 sont nécessaires avec un recoupement pour Q_e = 10 et 15 L/h. Cependant, comme nous l'avons expliqué dans la partie 3.2.3, la cinétique de la réaction de Dushman d'ordre 5 ne permet pas de comparer directement deux indices de ségrégation obtenus pour des concentrations en réactif différentes.

3.3.3. Protocole expérimental

Le système de Villermaux Dushman suppose la mise en contact d'une solution d'acide et d'une solution contenant un mélange d'ions borates $H_2BO_3^-$, d'ions iodates IO_3^- et d'ions iodures I^-. Ainsi deux solutions de 5 litres sont préparées.

L'une contient les ions H^+, obtenus à partir d'acide sulfurique concentré (ACS reagent 95-98%). Elle est injectée dans le mélangeur rapide via la ligne 1 (voir partie 2.3). La concentration en acide, inférieure à 0.07 mol/L permet de mettre la solution en contact avec des matériaux métalliques. Ainsi il est possible de connecter un capteur de pression sur la ligne acide.

La seconde solution contient le mélange d'ions iodates IO_3^- (obtenus par dissolution d'iodate de potassium, ACS reagent>99.5%), d'ions iodures I^- (obtenus par dissolution d'iodure de potassium, ACS reagent> 99%) et d'ions borates $H_2BO_3^-$. Ces derniers sont obtenus par réaction entre l'acide borique H_3BO_3 (obtenu à partir de solution d'acide borique à 4% massique) et l'hydroxyde de sodium en quantité stœchiométrique.

Au démarrage de l'installation, les lignes sont remplies d'eau. Il s'agit alors de s'assurer que toute l'eau a bien été remplacée par nos solutions réactives. Pour cela, des prélèvements sont réalisés régulièrement et la concentration de triiodure en sortie du mélangeur est déterminée par spectroscopie UV-visible. Lorsque l'absorbance mesurée entre deux échantillons successifs est la même, on estime que le remplissage des lignes par nos réactifs est terminé. Cela correspond à environ 2 litres de solutions.

La mesure d'absorbance par le spectrophotomètre UV-visible n'est pas effectuée en ligne. Ainsi, à un débit donné, trois échantillons d'environ 50mL chacun sont prélevés en sortie de la chambre de mélange via l'activation de l'électrovanne. Deux mesures d'absorbance sont

effectuées sur chaque échantillon. Les essais avec une géométrie, un jeu de concentrations et un débit donnés sont réalisés au moins trois fois afin d'avoir des mesures de répétabilité. Ainsi nous avons au moins 18 mesures d'absorbance pour chaque condition expérimentale étudiée. Le pH de la solution en sortie du mélangeur est de l'ordre de 8,8.

Le fluide parcourt une vingtaine de centimètres dans un tuyau en PVC de 4mm de diamètre entre la sortie du mélangeur (qui comprend la chambre de mélange de 2mm et une canalisation de sortie de 2cm) et le récipient de prélèvement. Nous estimons que le mélange se termine dans le mélangeur et que le tuyau de sortie n'a pas d'impact sur les performances de mélange. Ce résultat est confirmé par les études de simulation numérique de l'écoulement réalisées chez Solvay sur nos géométries de mélangeur (partie 3.7).

Pour les mêmes solutions préparées, plusieurs essais à différents débits peuvent être effectués. Entre chaque essai, le mélangeur rapide est rincé à l'eau distillée à l'aide de la pompe péristaltique de rinçage (voir partie 3.2.1).

3.4. Variation de l'indice de ségrégation mesuré en fonction des débits d'entrée des solutions et de la géométrie du mélangeur

Dans le cadre de cette thèse, trois géométries de mélangeurs rapides ont été conçues (partie 2.2.1). Pour deux d'entre elles, une chambre de mélange de 4mm de diamètre est suivie d'un tuyau de sortie de 2mm de diamètre. La jonction entre la chambre et le tuyau de sortie est réalisée par un rétrécissement brusque dans un cas (HRB1) et par un rétrécissement conique dans l'autre (HRC1). Enfin, un troisième mélangeur ne présente pas de chambre de mélange (HRD1). L'objectif de cette étude est de déterminer si la présence d'une chambre de mélange suivie d'un rétrécissement et la forme de ce-dernier ont une influence sur la qualité du mélange, caractérisée par l'indice de ségrégation défini précédemment. Les débits d'entrée des deux alimentations sont toujours identiques.

3.4.1. Débit d'alimentation compris entre 10 et 30L/h

3.4.1.1. Evolution de l'indice de ségrégation en fonction du nombre de Reynolds en sortie de la chambre.

Le jeu de concentrations 2 (Tableau 3-4) est utilisé. L'indice de ségrégation obtenu est inférieur à 0.023 pour les trois géométries de mélangeur (Figure 3-3), ce qui signifie que le mélange est très rapide par rapport à la réaction (II). Nos valeurs sont en accord avec celles que l'on peut trouver dans la littérature pour ce type de mélangeur. Classiquement pour des expériences en réacteur mécaniquement agité, les indices de ségrégation mesurés sont supérieurs à 0,1 [158, 160]. Pour les trois mélangeurs, X_S diminue fortement avec le nombre de Reynolds Re_S de sortie de la chambre de mélange :

$$Re_S = \frac{4Q_e}{\pi v r_S}$$

avec Q_e, le débit d'entrée des fluides (m^3/s), v la viscosité cinématique (m^2/s, $v_{eau}(22°C)=0.963*10^{-6}$) et r_S le rayon de la canalisation de sortie de la chambre ($r_S=1.10^{-3}m$).

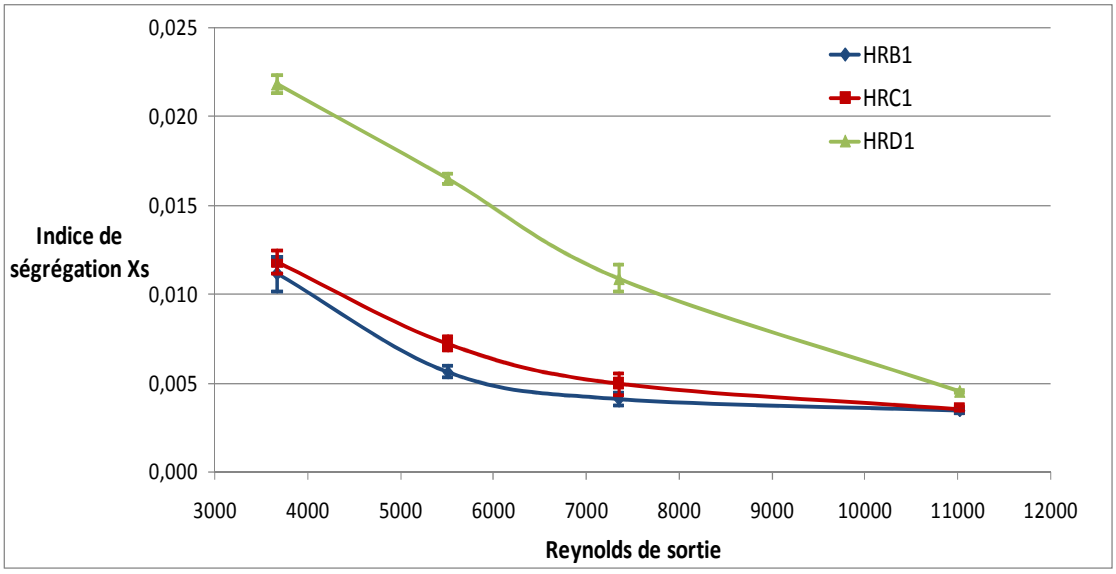


Figure 3-3 : Evolution de $X_S$mesuré expérimentalement en fonction de Re_Spour les trois géométries de mélangeur étudiées (jeu de concentrations n°2).

Les indices de ségrégation sont obtenus avec une bonne répétabilité, représentée sur la Figure 3-3par les barres d'erreur. La précision est de +/- 8%.

Pour $3500<Re_S<8000$ (i.e. $10L/h<Q_e<20L/h$), l'indice de ségrégation des mélangeurs présentant un rétrécissement est pratiquement deux fois plus faible que celui du mélangeur droit quelle que soit la géométrie du rétrécissement. Ainsi le rétrécissement favorise le mélange pour ces débits. Ce résultat est encore plus marqué si on compare les indices de ségrégation en fonction du nombre de Reynolds dans la chambre de mélange (Figure 3-4). Nous prenons alors en compte la variation des débits d'entrée des réactifs ainsi que la variation du diamètre de la chambre de mélange. Pour les mélangeurs à rétrécissement, le

régime turbulent n'est pas complètement établi dans la chambre de mélange pour Q_e=10L/h. Cependant, le mélange est tout de même meilleur que lorsqu'aucune chambre de mélange n'est présente.

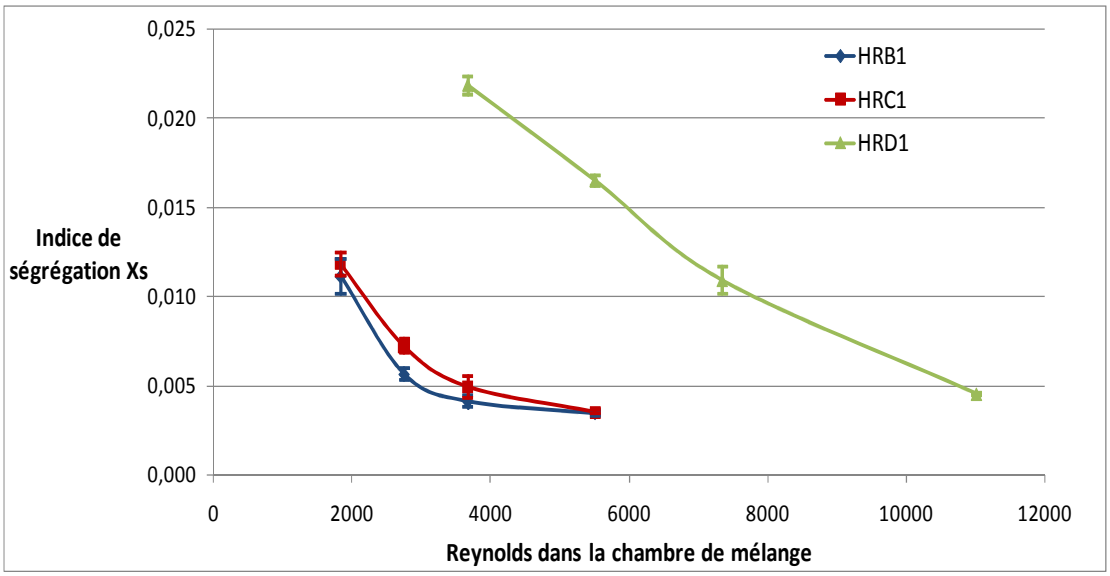


Figure 3-4: Evolution de X_S en fonction du nombre de Reynolds dans la chambre de mélange pour les trois géométries de mélangeur étudiées (jeu de concentrations n°2).

Pour les nombres de Reynolds les plus élevés que notre méthode de mesure nous autorise (valeur minimale d'absorbance de 0,2), les indices de ségrégation mesurés pour les trois géométries semblent converger. Pour les mélangeurs à rétrécissement, on peut remarquer une inflexion de la courbe vers Re_S = 6000, ce qui n'est pas le cas pour le mélangeur sans rétrécissement. Cela semble indiquer des processus de mélange différents.

3.4.1.2. Evolution de l'indice de ségrégation en fonction de la puissance spécifique dissipée

L'efficacité du mélange se traduit par une relation entre un temps de mélange et la puissance spécifique dissipée par unité de masse ε (W/kg) dans le volume dans lequel le mélange se déroule. ε est donc un paramètre clé dans les processus de mélange comme nous l'avons vu dans la partie 1.1.1. Il est donc important de comparer les indices de ségrégation en fonction de ce paramètre qui se déduit de la différence de pression ΔP mesurée entre l'entrée et la sortie du volume où le mélange se déroule.

$$\varepsilon = \frac{2Q_e \Delta P_{mesurée}}{\rho_f V_{mél}}$$

Avec ρ_f, la masse volumique du fluide dans la chambre de mélange (kg/m^3) et $V_{mél}$ le volume dans lequel le mélange se déroule. Ce calcul pose les questions de la définition exacte du volume $V_{mél}$, particulièrement en l'absence de chambre et de l'accès à $\Delta P_{mesurée}$ aux frontières de volume.

Le volume $V_{mél}$ dans lequel le mélange est effectué est difficilement accessible expérimentalement. On peut éventuellement l'approximer par des méthodes colorimétriques (visualisation d'un traceur) ou encore des mesures de conductimétrie in-situ. Cependant, ces méthodes sont inutilisables pour nos mélangeurs petits et opaques (partie 3.2.1). Pour notre étude, estimer $V_{mél}$ revient à faire des hypothèses sur la zone de mélange. Pour les mélangeurs à rétrécissement, $V_{mél}$ peut être pris comme le volume de la chambre de mélange par exemple. Pour le mélangeur sans rétrécissement, nous ne savons pas où s'arrête le mélange.

$\Delta P_{mesurée}$ est mesurée directement par les capteurs de pression relative placés en amont et en aval du mélangeur (Figure 2-16). Cette différence de pression reflète la perte de charge dans l'installation due aux frottements sur les parois, aux changements de direction et de vitesse des fluides (pertes de charge singulières provoquées par les variations de géométrie des canalisations) et à l'énergie participant au mélange (dissipation visqueuse). La perte de charge croît avec l'énergie cinétique des fluides. Elle évolue donc avec u^2 (u étant la vitesse des fluides) ou encore avec Q_e^2.Les connectiques et les tuyaux d'alimentation et de sortie des mélangeurs sont similaires pour les trois géométries. Seule la présence d'une chambre et la géométrie de son rétrécissement changent. Or les pertes de charge engendrées par ce rétrécissement peuvent avoir un impact direct sur le processus de mélange puisqu'il délimite la chambre de mélange. Elles doivent donc être prises en compte dans le calcul de la puissance spécifique dissipée. Par conséquent il est légitime de prendre en compte la différence de pression totale mesurée par les capteurs pour comparer les géométries entre elles. Le calcul des pertes de charge liées aux connectiques en amont et en aval du mélangeur, aux frottements sur les parois et à la géométrie du mélangeur est discuté dans la partie 3.6.2.4.

Afin de prendre en compte à la fois l'effet des débits et de la perte de charge sur la qualité du mélange, nous avons décidé de comparer les indices de ségrégation mesurés

expérimentalement pour les différentes géométries en fonction de la puissance consommée P_C (W) dans l'installation (Figure 3-5) :

$$P_c = 2\, Q_e \Delta P_{mesurée}$$

Ainsi, nous nous affranchissons du problème de l'estimation du volume de mélange.

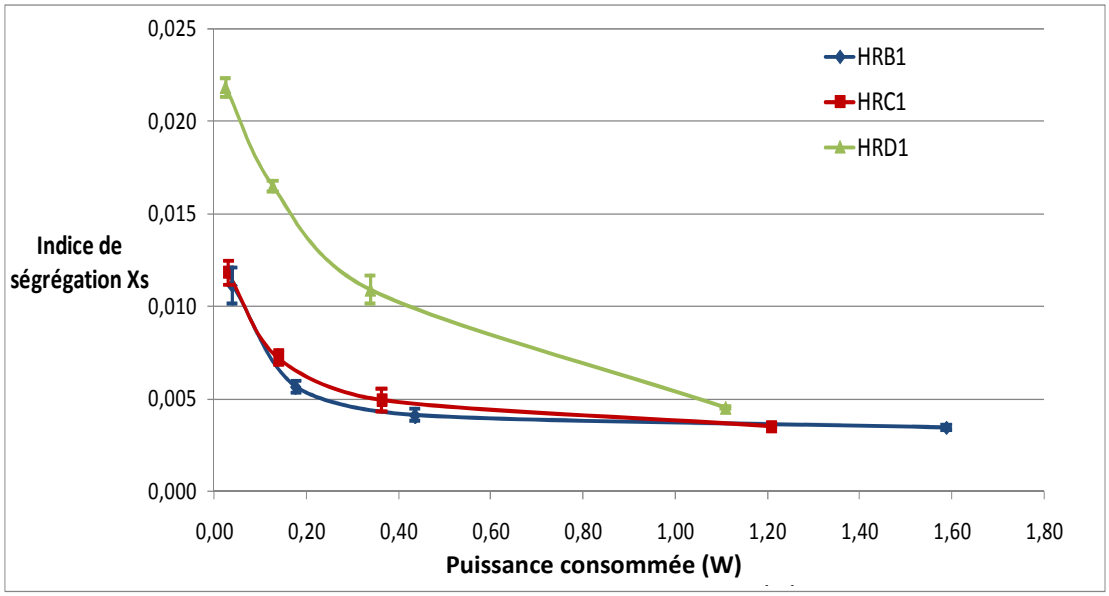


Figure 3-5: Evolution de X_S en fonction de la puissance consommée dans l'installation pour les trois géométries de mélangeur étudiées (jeu de concentrations n°2).

A nouveau, les mélangeurs à rétrécissement ont des performances de mélange très proches. Faisons l'hypothèse que les performances de mélange sont similaires entre les mélangeurs à rétrécissement et le mélangeur sans rétrécissement, ce qui se traduit par une même relation entre l'indice de ségrégation et la puissance spécifique dissipée. Soit $V_{mél,B}$ le volume de la zone de mélange dans le mélangeur à rétrécissement brusque HRB1 et $V_{mél,C}$ le volume de la zone de mélange dans le mélangeur à rétrécissement conique HRC1. Nous pouvons constater que les courbes X_S en fonction de P_C se superposent pour les trois mélangeurs si le volume $V_{mél,D}$ de la zone de mélange dans le mélangeur sans rétrécissement est égal à 5 fois $V_{mél,B}$(Figure 3-6) et si $V_{mél,C}$ est égal à $V_{mél,B}$.

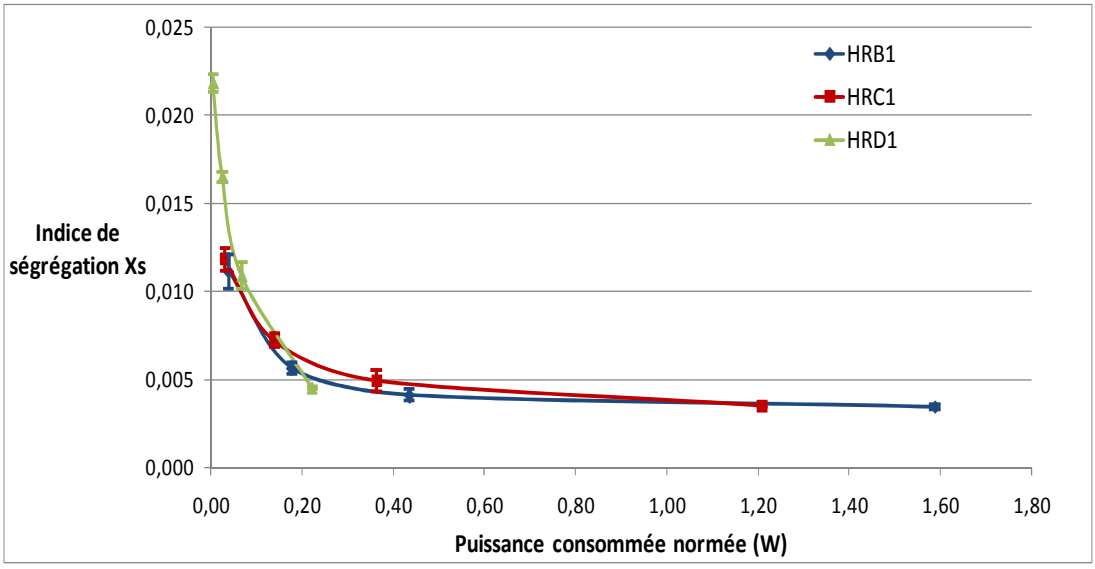


Figure 3-6 : Evolution de X_S en fonction de la puissance consommée divisée par les rapports de volumes entre $V_{mél,D}$ et $V_{mél,B}$ et entre $V_{mél,C}$ et $V_{mél,B}$.

Si on approxime le volume de $V_{mél,B}$ par le volume de la chambre de mélange, ce qui semble raisonnable au vu des simulations numériques réalisées (partie 3.7), on obtient alors que le mélange se déroule dans le canal de 2mm de diamètre sur une distance de 4cm dans le mélangeur sans rétrécissement. Cette distance est disproportionnée. Les simulations numériques ont montré que pour une distance de 1,3cm, 98% du mélange était réalisé (coefficient de variance de 0.02 - voir partie 3.7) pour la gamme de débit étudiée.

Par conséquent, les performances du mélange sont améliorées par la présence d'une chambre de mélange et d'un rétrécissement : à une même valeur de ε, l'indice de ségrégation X_S est plus faible ce qui traduit un temps de mélange plus petit. La géométrie de la chambre de mélange joue donc un rôle clair sur la qualité du mélange pour les débits d'entrée des réactifs étudiés.

Nos observations expérimentales sont en accord avec la littérature : pour des nombres de Reynolds dans les mêmes gammes que les nôtres, Liu et al. [30] ont montré par une simulation numérique de l'écoulement que le mélange s'effectue entièrement dans une chambre de mélange limitée par un rétrécissement brusque. Kölbl et al [31] montrent que l'absence d'un rétrécissement provoque un entrelacement des deux fluides ce qui dégrade les performances globales de mélange.

3.4.2. Débit d'alimentation compris entre 6 et 15L/h

Le jeu de concentrations 1 est utilisé (Tableau 3-4).Rappelons que les indices de ségrégation mesurés avec ces nouvelles concentrations ne sont pas directement comparables avec les précédents. A nouveau nous pouvons constater une diminution de l'indice de ségrégation avec l'augmentation des débits d'alimentation des réactifs (Figure 3-7).

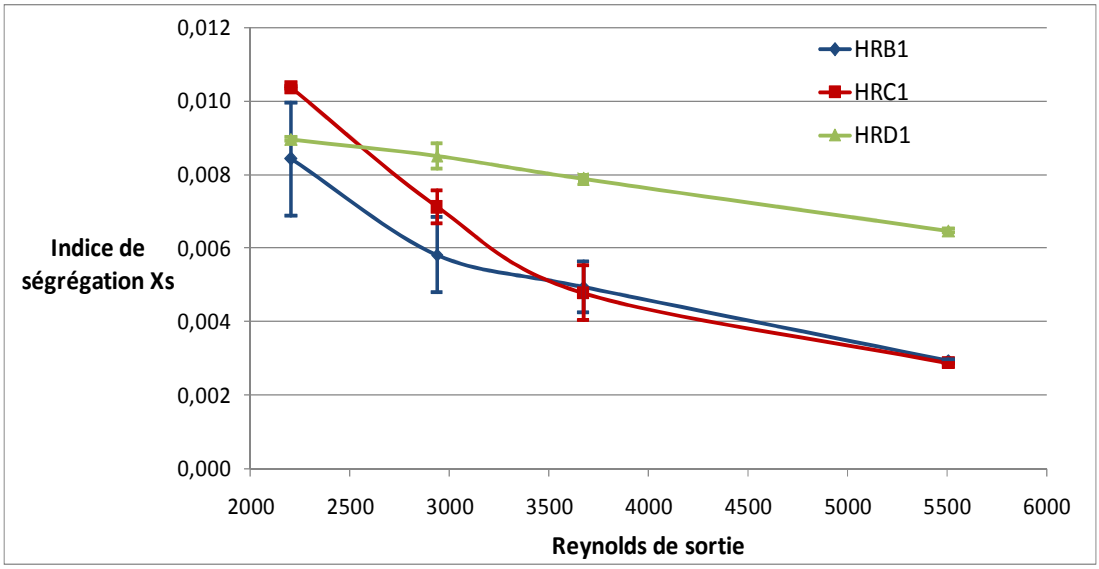


Figure 3-7 : Evolution de X_S en fonction de Re_S pour les trois géométries de mélangeur étudiées (jeu de concentrations n°1). Les barres d'erreur proviennent des essais de reproductibilité.

Pour Re_S<3000, le mélangeur à rétrécissement brusque semble plus performant que le mélangeur à rétrécissement conique. Les valeurs de l'indice de ségrégation mesurées pour le mélangeur sans rétrécissement se rapprochent de celles mesurées pour les mélangeurs à rétrécissement. Afin de mieux comprendre cela, les nombres de Reynolds dans la canalisation de sortie et les nombres de Reynolds dans la chambre de mélange $Re_{chambre}$ sont comparés pour les différents débits et les différentes géométries (Tableau 3-6).

Q_e (L/h)	Géométrie	Re_S	$Re_{chambre}$
6	HRB1 / HRC1	2200	1100
	HRD1	2200	2200
8	HRB1 / HRC1	2940	1470
	HRD1	2940	2940
10	HRB1 / HRC1	3680	1840
	HRD1	3680	3680
15	HRB1 / HRC1	5500	2750
	HRD1	5500	5500

Tableau 3-6 : Re_S et $Re_{chambre}$ en fonction de la géométrie du mélangeur et des débits entrants Q_e.

Pour Q_e entre 6L/h et 10L/h, le nombre de Reynolds dans la chambre de mélange des mélangeurs à rétrécissement est compris entre 1000 et 2000. Ces valeurs correspondent à des écoulements laminaires en tube droit. Les performances globales du mélange s'en trouvent dégradées. Au contraire, le régime peut toujours être considéré comme turbulent dans le mélangeur sans rétrécissement. Cette différence dans les régimes d'écoulement peut expliquer pourquoi les performances des mélangeurs, en termes d'indice de ségrégation se rapprochent pour des faibles débits d'entrée des réactifs.

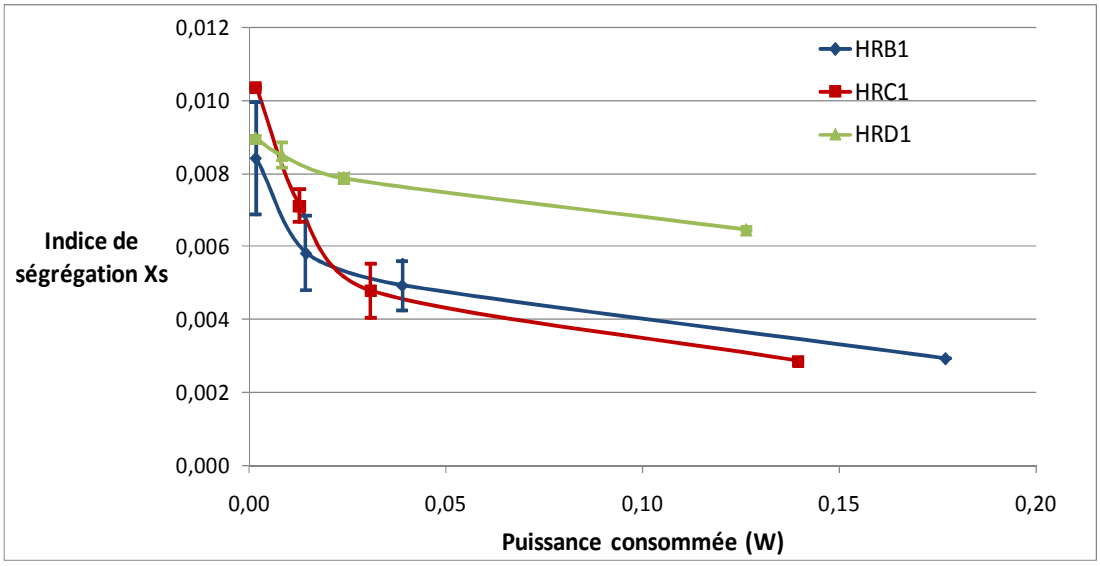


Figure 3-8 : Evolution de X_S en fonction de la puissance consommée dans l'installation pour les trois géométries de mélangeur étudiées (jeu de concentrations n°1).

Finalement, les indices de ségrégation mesurés pour les mélangeurs à rétrécissement sont similaires sur toute la gamme de puissance consommée étudiée (Figure 3-5 et Figure 3-8).

Ces mélangeurs réalisent donc un mélange équivalent. Par ailleurs, l'absence d'un rétrécissement dégrade les performances de mélange lorsque le régime turbulent est établi dans la chambre de mélange. Pour des débits d'alimentation en réactifs faibles ($Q_e \leq 8$L/h), les performances de mélange des trois mélangeurs semblent équivalentes.

3.4.3. Comparaison des performances de deux mélangeurs homothétiques

Le système test de Villermaux Dushman est mis en œuvre dans deux mélangeurs à rétrécissement brusque homothétiques : le second a une taille caractéristique, le diamètre du tuyau d'alimentation, de 2mm, soit le double de celle du premier (Tableau 3-7). Il s'agit d'une étude d'extrapolation.

	Mélangeur à rétrécissement brusque entrée 1mm : HRB1	Mélangeur à rétrécissement brusque entrée 2mm : HRB2
Largeur du canal d'entréel_e (mm)	1	2
Rayon de la chambre de mélange $r_{chambre}$ (mm)	2	4
Hauteur chambre de mélange (mm)	2	4
r_s (mm)	1	2

Tableau 3-7 : Dimension des deux mélangeurs à rétrécissement brusque étudiés.

Les deux mélangeurs sont comparés pour des débits d'entrée Q_e variant entre 6L/h et 30L/h. Pour ces essais, la concentration en acide $[H^+]$ a été réduite à 0.055mol/L afin de compenser par une cinétique de la réaction de Dushman plus faible, le ralentissement de la dynamique de mélange pour les très faibles débits, en particulier pour le mélangeur HRB2. Les concentrations en I^-, IO_3^- et $H_2BO_3^-$ sont similaires à celles des jeux de concentrations 1 et 2. Nous avons décidé de représenter la variation de X_S en fonction de la puissance spécifique dissipée ε (W/kg), calculée en utilisant les volumes des chambres de mélange (Figure 3-9). Le mélange est supposé terminé lorsque l'on sort de la chambre de mélange (après le rétrécissement). Comme expliqué dans la partie 3.4.1.2, nous avons décidé de ne pas

soustraire les pertes de charge singulières (liées à la géométrie des canaux et des connectiques) et régulières (frottements sur les parois).

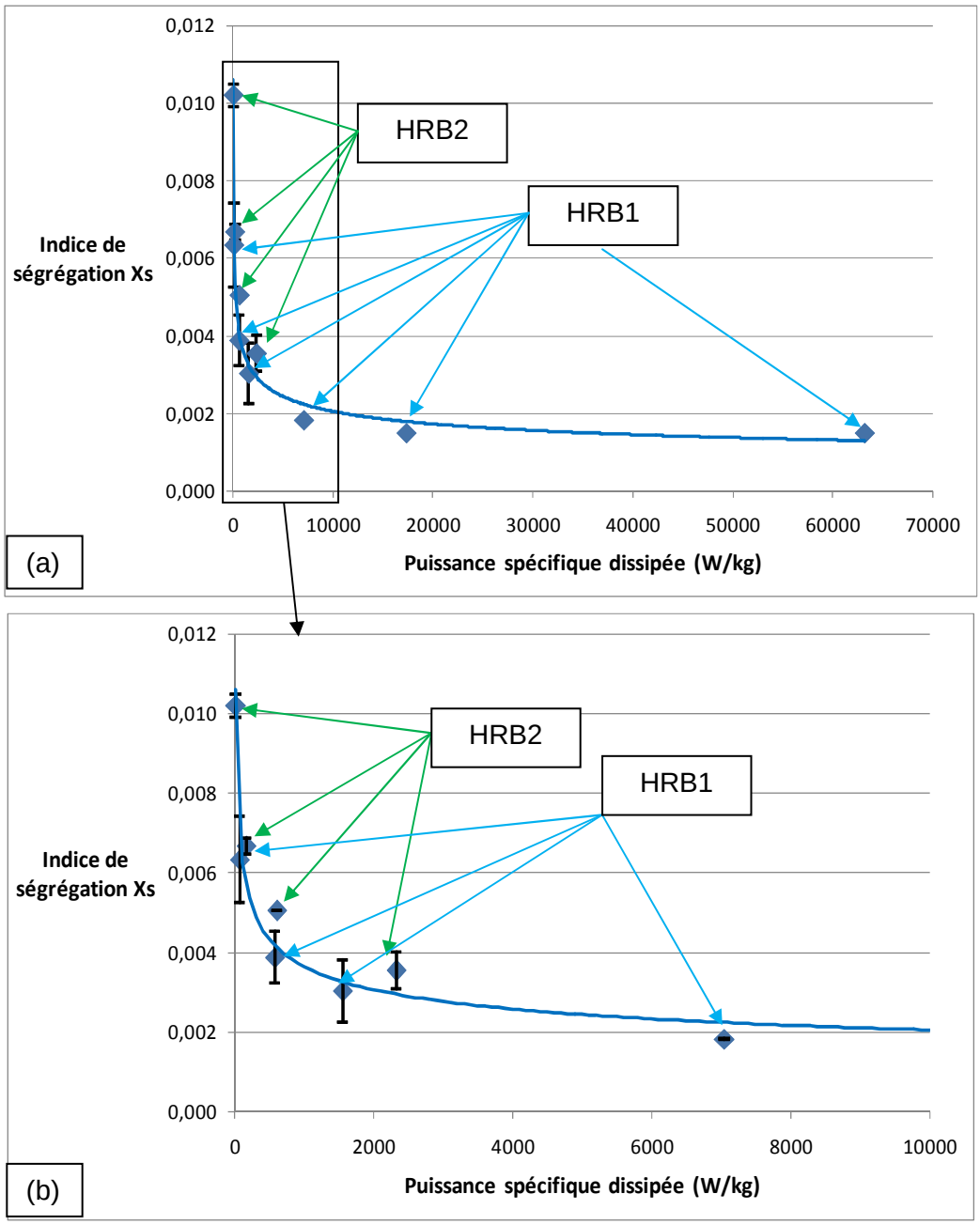


Figure 3-9 : Variation de X_S en fonction de la puissance spécifique dissipée dans deux mélangeurs à rétrécissement brusque homothétique. (a) Totalité de la gamme; (b) Zoom pour ε≤10000W/kg.

Il y a continuité de la relation entre l'indice de ségrégation et la puissance spécifique dissipée dans la chambre de mélange. Ainsi, à une géométrie donnée, l'indice de ségrégation et donc le temps de mélange décroissent lorsque la puissance spécifique augmente. Nous avons donc vérifié que la puissance spécifique dissipée dans la zone de mélange est bien un

paramètre d'extrapolation de la qualité du mélange pour une géométrie donnée de mélangeur rapide.

3.4.4. Mesure d'un indice de ségrégation en réacteur semi-fermé agité

L'objectif de ces travaux de thèse est de comprendre l'influence du mélange sur la co-précipitation d'oxyde de cérium et de zirconium. Jusqu'à présent, nous avons étudié les performances de mélange de mélangeurs rapides Hartridge Roughton de géométries et de dimensions différentes. Les indices de ségrégation obtenus sont inférieurs à 0.025 pour les différents jeux de concentrations étudiés. Il a été décidé de comparer ces indices de ségrégation avec ceux obtenus dans un réacteur semi-fermé agité. L'objectif est ici de vérifier que les mélangeurs rapides sont bien plus performants en termes de qualité de mélange que les réacteurs mécaniquement agités.

La mesure de la qualité du mélange en réacteur mécaniquement agité est délicate car elle dépend de nombreux facteurs : position d'injection des réactifs, diamètre du tuyau d'injection, type de mobile d'agitation, vitesse d'agitation du mobile, débit et volume total d'injection des réactifs,... [155]. De plus afin de quantifier uniquement les effets de micro-mélange, il s'agit de se placer dans des conditions où les macro et méso-mélanges sont très rapides devant les temps de micro-mélange et de réaction. En augmentant le temps d'injection des fluides, les effets de macro-mélange et de la dispersion turbulente qui dépendent du débit d'injection des fluides (voir partie 1.1.1) peuvent être amoindris [160]. Ainsi, d'une part, on favorise la dispersion très rapide du panache entrant dans le réacteur et d'autre part, le débit de pompage de l'agitateur homogénéise macroscopiquement les paquets de fluide avec le contenu précédent avant que ne démarrent leur micro-mélange. Il est plus difficile de s'affranchir des effets du méso-mélange liés au processus inertiel convectif qui dépend de la géométrie du mélangeur, de sa vitesse d'agitation et du point d'injection (tout comme le micro-mélange). Puisqu'il s'agit d'une simple étude comparative de la qualité du mélange en réacteur agité par rapport aux mélangeurs rapides, tous ces paramètres n'ont pas été étudiés en détail.

Nous nous sommes placés dans les conditions standards de précipitation en réacteur semi-fermé agité (voir partie 4.3.1.3). Un réacteur agité standard en pyrex à fond hémisphérique de 10,3 cm de diamètre interne et de volume $1,25*10^{-3}$ m^3 est utilisé. Il est muni d'un mobile d'agitation à quatre pales inclinées à 45° ainsi que de quatre contre-pales. L'injection est réalisée au point de décharge de la turbine (point où la puissance spécifique dissipée locale est la plus importante) à un débit d'environ 1 L/h. La vitesse d'agitation est de 600 rpm.

Le fond de cuve initial du réacteur est constitué de 600mL d'un mélange $H_2BO_3^-$, I^-, IO_3^-. Les concentrations de cette solution sont divisées par deux par rapport à celles utilisées pour les expériences en mélangeur rapide ($C_{H_2BO_3^-,0}$=0,045mol/L, $C_{I^-,0}$=0,016mol/L, $C_{IO_3^-,0}$=0.003mol/L). Une solution d'acide sulfurique est injectée dans le réacteur. Le volume injecté, donc la durée de l'injection au débit de 1L/h sont variés. La concentration en acide $C_{H^+,0}$ de la solution d'alimentation correspond à une concentration de 0,03mol/L dans la cuve, en absence de toute réaction et après ajout du volume d'acide. Ainsi, nous nous plaçons dans les conditions du jeu de concentrations 1 proposé par Falk et Commenge (Tableau 3-3). Le Tableau 3-8résume les résultats obtenus. Ils sont donnés en absorbance et non en indice de ségrégation. En effet, quelle que soit la durée d'injection de la solution acide, le signal mesuré par le spectrophotomètre UV-visible sature (A=3.8). Ainsi les indices de ségrégation sont très importants (la valeur d'absorption saturée correspond à un X_s minimal de 0.04), cela traduisant la moins bonne qualité du mélange en réacteur semi-fermé agité.

Volume injecté (mL)	$C_{H^+,0}$(mol/L)	Temps injection (s)	Absorbance
2	9,0	6	3.8
5	3,6	15	3.8
10	1,8	30	3.8
20	0,9	60	3.8

Tableau 3-8 : Absorbance mesurée en fonction des temps d'injection de la solution acide.

Un essai complémentaire a été réalisé en se plaçant dans les conditions du jeu de concentrations 2 proposé par Falk et Commenge (Tableau 3-3) et pour un temps d'injection de 30 secondes. A nouveau, le signal mesuré par le spectrophotomètre UV-visible est saturé.

Ces essais montrent donc que les mélangeurs rapides dans notre installation expérimentale réalisent un mélange bien plus efficace que les réacteurs semi-fermé agité.

3.4.5. Conclusions

Les performances de mélange de trois mélangeurs Hartridge Roughton de géométrie différente ont été étudiées en utilisant le système réactionnel de Villermaux Dushman. Une chambre de mélange limitée par un rétrécissement améliore nettement le micro-mélange,

que nous caractérisons par un indice de ségrégation. A forte puissance spécifique dissipée, la géométrie de ce rétrécissement n'a pas d'influence sur ce dernier. A plus faible puissance spécifique dissipée, le rétrécissement brusque est légèrement plus performant. Ces résultats suggèrent qu'à forte turbulence, le micro-mélange est réalisé dans les deux cas avant le rétrécissement, dans une zone parfaitement macro-mélangée, à l'intérieur de la chambre. A faible débit d'entrée des réactifs (Q_e<10 L/h), les performances des trois mélangeurs se rapprochent. Ceci peut être expliqué par le fait que l'écoulement n'est pas encore totalement turbulent dans les mélangeurs avec rétrécissement.

La mesure de l'indice de ségrégation pour deux mélangeurs à rétrécissement brusque homothétiques a montré que la puissance spécifique dissipée dans la zone de mélange était le critère d'extrapolation de la qualité du mélange à une géométrie donnée. Cependant l'estimation du volume de la zone de mélange reste délicate, en particulier lorsqu'aucun rétrécissement qui confine le mélange dans une zone précise n'est présent.

L'indice de ségrégation est une mesure expérimentale de la qualité du mélange qui dépend entre autre des concentrations des réactifs mis en contact. Il ne peut être relié à un temps de mélange qu'au travers d'un modèle. Or la connaissance de ce temps est essentielle si l'on veut qu'une réaction chimique ne soit pas limitée par le mélange de ses réactifs : le temps caractéristique de cette dernière doit alors être supérieur au temps de mélange. Un modèle de mélange est nécessaire afin d'associer chaque indice de ségrégation mesuré expérimentalement à un temps de mélange, paramètre physique dépendant de la géométrie et des dimensions du mélangeur et non des réactifs utilisés.

3.5.Revue bibliographique des modèles de mélange lagrangien

3.5.1. Modèle de Coalescence-Redispersion

Il s'agit d'un modèle probabiliste. Le fluide est séparé en une multitude d'éléments de même taille qui peuvent se mélanger les uns avec les autres par coalescence avec une fréquence moyenne ω_{CR} (s^{-1}). Ils homogénéisent alors instantanément leur contenu puis se séparent instantanément. Ainsi deux paquets de composition C_1 et C_2 de volume V_P vont donner deux paquets de volumes V_P mais de composition $(C_1+C_2)/2$. Il y a donc une uniformisation progressive de la composition du fluide. Le volume des paquets V_P n'a pas de sens physique. Il doit juste être choisi suffisamment petit pour ne pas avoir d'influence sur la distribution finale de concentrations.

Ce processus peut être simulé par la méthode de Monte-Carlo qui suppose de tirer aléatoirement deux paquets dans l'ensemble de la population du fluide et d'homogénéiser leur contenu.

Dans le cas d'un réacteur ouvert parfaitement macro mélangé en régime permanent, on peut montrer [2] que l'intensité de la ségrégation X_S(partie 1.1.1.2) est égale à

$$X_S = \frac{1}{1 + {}^{\omega_{CR}\tau}/_{2}}$$

Avec τ le temps de passage dans le réacteur (s).

Pour un réacteur fermé, on obtient :

$$X_S = \exp\left(-{}^{\omega_{CR}\tau}/_{2}\right)$$

3.5.2. Les modèles de micro-mélange par diffusion

Les modèles de diffusion se concentrent sur la dernière étape du mélange qui peut être décrite comme la diffusion moléculaire des espèces d'un paquet de fluide dans un autre. Ils traitent donc du mélange à l'échelle visqueuse convective (voir partie 1.1.1). Deux modèles différents peuvent être trouvés dans la littérature :

- Modèle de diffusion moléculaire entre des éléments de fluide de dimension fixe
- Modèle de diffusion moléculaire dans des éléments de fluide qui se déforment

Le premier modèle fait l'hypothèse que le fluide entrant dans le réacteur de mélange est immédiatement dispersé en une multitude de gouttes de taille uniforme, souvent prise comme l'échelle de Kolmogorov [169]. Le volume de ces gouttes ne change pas pendant leur séjour dans le réacteur et leur distribution en temps de séjour est égale à celle du fluide dans le réacteur. Les paquets de fluide ainsi créés homogénéisent leur contenu par diffusion des espèces avec les paquets voisins. Une simplification du modèle consiste à considérer la concentration de l'environnement d'une goutte comme la moyenne des concentrations dans tout le réacteur. Le temps caractéristique t_{diff} du mélange dans le cadre de ce modèle de diffusion entre des paquets de fluides de dimension constante est donné par :

$$t_{diff} = A \cdot \frac{\delta^2}{D_i}$$

avec A une constante, δ la dimension caractéristique des paquets de fluide et D_i le coefficient de diffusion des espèces i (en $m^2.s^{-1}$). D'après ce modèle, le temps de caractéristique du mélange t_{diff} dépend de l'espèce considérée, puisque D_i en dépend. Il est alors difficile de définir un temps global de mélange.

Ce modèle se base sur une hypothèse un peu trop simpliste. Dans un milieu turbulent, il est difficile de définir une taille limite des paquets de fluide. En dessous de l'échelle de Kolmogorov, les paquets de fluide sont soumis à des étirements sous l'effet de la viscosité. Ainsi, même si leur volume se conserve, leur forme et donc leur surface continuent à varier, ce qui peut accélérer le processus de diffusion des espèces.

Le second modèle proposé par Ottino et al. [170] se rapproche plus de la réalité. Il modélise le mélange par la diffusion des espèces au sein de paquets qui s'étirent. Le fluide est encore composé de paquets P, mais chaque paquet P a une structure de "mille-feuille" (Figure 3-10). Les gradients de vitesse sont uniformes dans ces paquets. Ottino et al. considèrent que les réactifs sont présents à l'état initial dans des feuillets alternés qui constituent le mille-feuille. Les feuillets d'épaisseur δ_A (zone riche en A) et δ_B (zone riche en B) échangent de la matière par diffusion. Sous l'effet de la viscosité, les paquets s'étirent, diminuant au cours du temps δ_A et δ_B ce qui accélère le processus de diffusion des espèces. Dans la région $\delta_t=(\delta_A+\delta_B)/2$ qui se répète périodiquement dans le "mille-feuille", les processus de rétrécissement des paquets, de diffusion et de réaction sont décrits par l'équation :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + u_{déf}\frac{\partial C_i}{\partial x} = D_i\frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + r_i$$

avec C_i la concentration de l'espèce i ($mol.m^{-3}$), D_i son coefficient de diffusion ($m^2.s^{-1}$), r_i la vitesse de production de i par réaction ($mol.m^{-3}.s^{-1}$) et $u_{déf}$ la vitesse de déformation de la région δ_t qui varie avec x ($m.s^{-1}$).

Ce modèle ne suppose pas d'échanges de matière entre deux paquets différents. Le mélange des fluides est limité par la diffusion des espèces au sein des paquets P complètement ségrégés de taille proche de l'échelle de Kolmogorov. Cette hypothèse peut engendrer des erreurs lorsque des paquets d'âge différents (cas d'un réacteur semi-fermé agité par exemple) se rencontrent. Il faudrait alors considérer les échanges de matière entre les paquets de composition différente. Tout comme le modèle de diffusion entre des paquets de volume fixe, ce modèle considère la désintégration des tourbillons jusqu'à l'échelle de Kolmogorov sous l'effet de la turbulence comme très rapide devant le processus de mélange par diffusion des espèces. Enfin la valeur de δ_t au moment où le processus de diffusion débute est difficile à évaluer. A priori si le processus de mélange par diffusion débute au

moment où l'effet de la turbulence devient négligeable, δ_t est de l'ordre de l'échelle de Kolmogorov. Mais dans ce cas, les paquets P contiennent peu de feuillets.

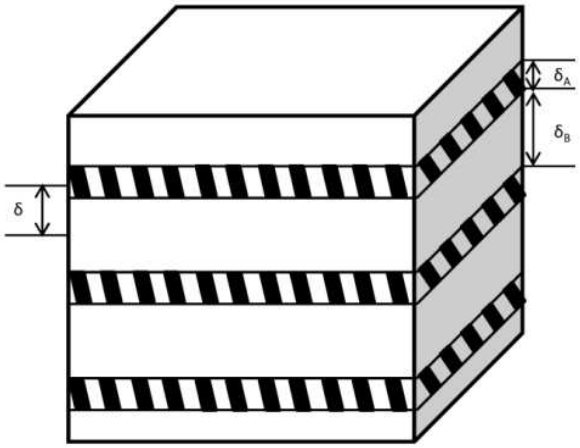


Figure 3-10 : Représentation de la structure en "mille-feuilles" du modèle de diffusion proposé par Ottino et al [170].

Finalement les modèles de diffusion simples à utiliser ne semblent pas les plus adéquats pour décrire les phénomènes de mélange dans des écoulements turbulents. Leur première limite est la considération des processus de désintégration des fluides entrant jusqu'à l'échelle de Kolmogorov comme non limitant. La prise en compte de la déformation des paquets de fluide sous l'effet de la viscosité conduit à des résultats plus proches de la réalité. Ainsi, un modèle de structure en "mille-feuille" est préférable. Cependant la dimension initiale de ces feuillets est difficile à évaluer. D'autre part, ce modèle considère la diffusion des espèces uniquement à l'intérieur de paquets de fluide complètement ségrégés et isolés, ce qui n'est pas le cas lorsque des paquets de composition très différente se rencontrent.

3.5.3. Modèle de mélange par Engouffrement-Déformation-Diffusion (EDD) [5]

Balgyga et al. [3] ont développé les modèles de diffusion en prenant en compte les interactions entre différents paquets de fluide. Le modèle de l'engouffrement-déformation-diffusion (EDD) décrit l'engouffrement de solutions dans des vortex dans lesquels existe la structure laminaire ou "mille-feuille" détaillée dans la partie 3.5.2 (Figure 3-11). Ainsi les éléments de fluide dans lesquels le processus de diffusion a lieu ne sont plus complètement ségrégés.

La nature des mouvements dans le fluide a une influence sur les régions dans lesquelles se déroule le micro-mélange. Sous l'effet de la turbulence, des vortex se créent en particulier aux interfaces entre des paquets de fluide de compositions différentes. Sous l'action du mouvement de rotation du fluide représenté par un vecteur tourbillon $\vec{\omega}$, la structure laminaire dans laquelle se dérouleront les processus de diffusion des espèces se forme (Figure 3-12). Le vecteur tourbillon est défini par :

$$\vec{\omega} = \vec{\nabla}\, x\, \vec{u}$$

avec $\vec{u}$ le champ de vitesse du fluide.

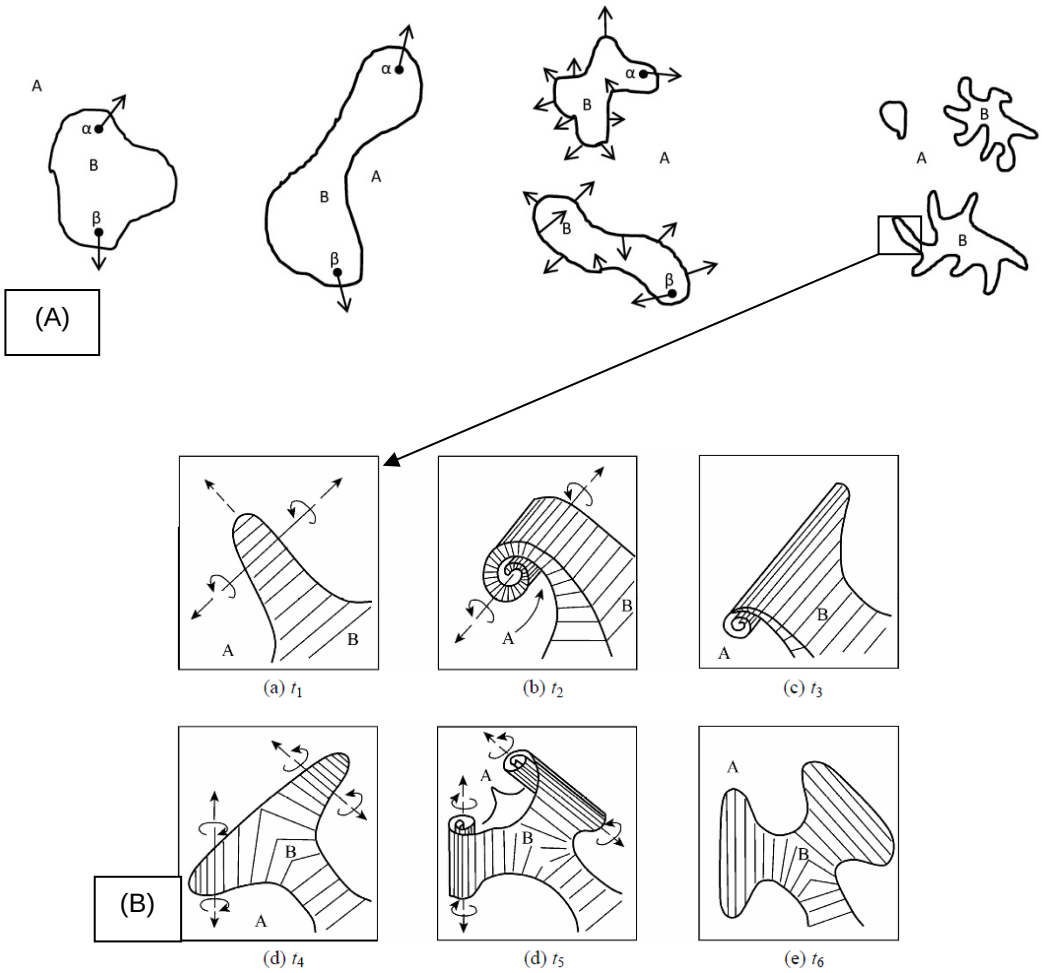


Figure 3-11: Modèle de l'EDD : (A) désintégration des paquets de fluide sous l'effet de la turbulence ; (B) Processus d'engouffrement d'un fluide par un autre[4].

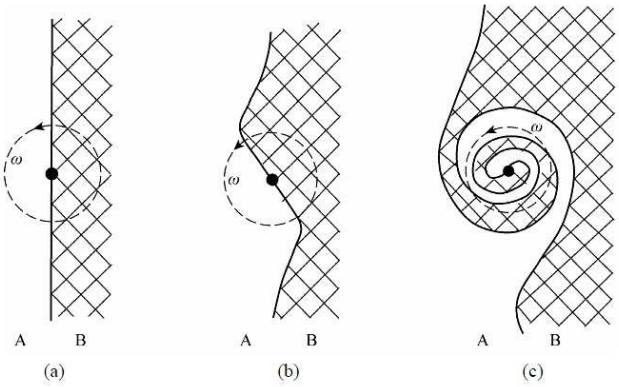


Figure 3-12 : Engouffrement des fluides sous l'effet du vecteur tourbillon [4]

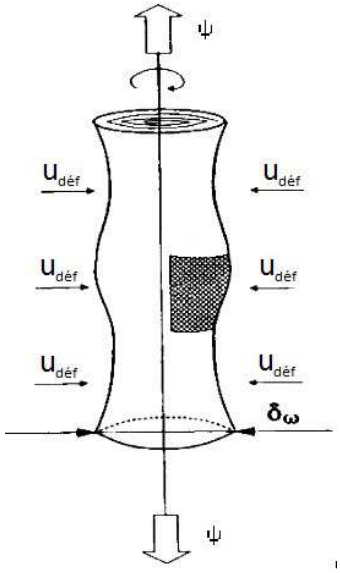


Figure 3-13: Représentation schématique d'un tube de diamètre moyenδ_ω formé sous l'effet du vecteur tourbillon. Il s'étire dans la direction de l'axe de rotation tout en incorporant du fluide environnant [3].

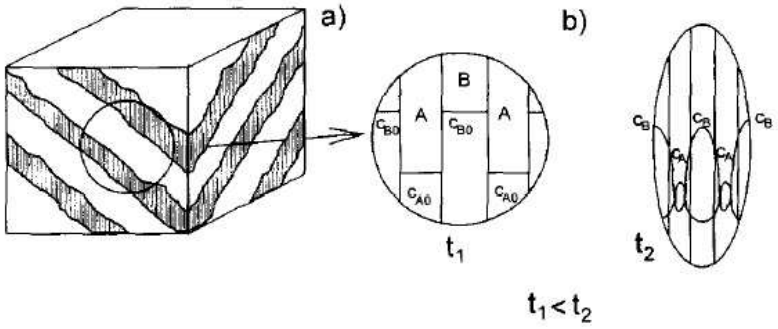


Figure 3-14: Profils de concentration durant la diffusion et la réaction des réactifs A et B dans les feuillets dont l'épaisseur décroît [3].

Sous l'effet de la turbulence, de multiples tourbillons de taille différente vont se former. La taille des plus gros tourbillons décroît sous l'effet des déformations du fluide. Baldyga montre qu'en raison d'un équilibre entre le travail d'extension et la dissipation d'énergie par frottements visqueux, la taille δ_ω(Figure 3-13) des tourbillons formés se stabilise à la valeur :

$$\delta_\omega \approx 11{,}5 \,.\, \eta_K$$

avec η_K l'échelle de Kolmogorov.

La structure laminaire partiellement ségrégée (Figure 3-14) est comprise essentiellement dans des éléments de dimension δ_ω qui se renouvellent avec un temps caractéristique défini par :

$$\tau_\omega \approx 12{,}7 \,.\, \sqrt{\frac{\nu}{\varepsilon}}$$

Avec v la viscosité cinématique du fluide ($m^2.s^{-1}$) et ε la puissance spécifique moyenne du fluide ($W.kg^{-1}$).

Considérons maintenant ces rouleaux, également appelés vortex, formés sous l'effet du vecteur tourbillon, de diamètre δ_ω et de longueur L_ω. Sous l'effet de la turbulence, ces rouleaux subissent un étirement dans le sens de la longueur. Or nous avons vu précédemment que le diamètre δ_ω des rouleaux est stable. Par conséquent, le rouleau engouffre le fluide environnant pour compenser son étirement. Cette description a été confirmée par des simulations numériques de l'écoulement qui ont montré que le fluide qui se mélange est constitué de tubes dont la longueur est de l'ordre de l'échelle intégrale de la turbulence (échelle inertielle convective) et le diamètre proportionnel à l'échelle de Kolmogorov.

A l'intérieur de ces rouleaux, le mélange des fluides peut-être décrit par un modèle de diffusion avec déformations des couches qui échangent de la matière. Des éléments fins de fluide se superposent selon une structure en feuillets ou laminaire. Sous l'effet de la viscosité ces couches s'amincissent jusqu'à ce qu'elles deviennent si minces que ce phénomène soit compensé par la diffusion moléculaire. La taille des éléments de fluide devient alors stable et égale à l'échelle de Batchelor η_B :

$$\eta_B \approx \eta_K Sc^{-1/2}$$

avec Sc le nombre de Schmidt :

$$Sc = \frac{\nu}{D_i}$$

Le temps de décroissance de la taille des couches de l'échelle de Kolmogorov jusqu'à l'échelle de Batchelor est alors :

$$t_{DS} = 2\left(\frac{\nu}{\langle\varepsilon\rangle}\right)^{1/2} \operatorname{arcsinh}(0.05Sc)$$

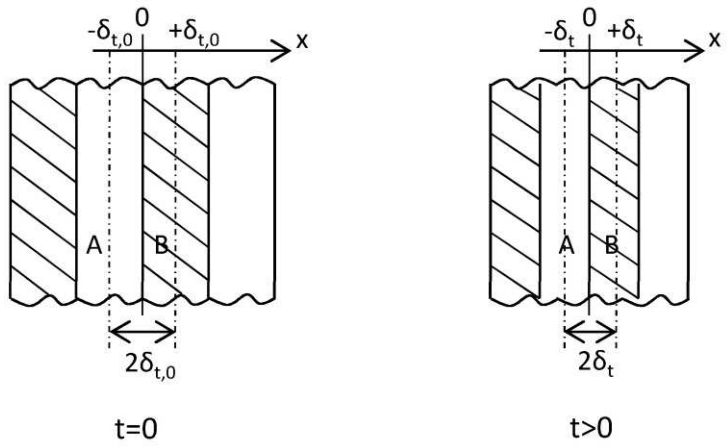


Figure 3-15: Domaine de résolution de l'équation de diffusion-réaction [5].

Finalement, le principe du modèle consiste à résoudre l'équation de diffusion et de réaction des espèces dans une structure laminaire, qui subit un rétrécissement, pour $-\delta_t < x < \delta_t$ (Figure 3-15) :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + u_{déf}\frac{\partial C_i}{\partial x} = D_i\frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + r_i$$

avec u la vitesse instantanée et locale de rétrécissement donnée par :

$$u_{déf} = -\Psi\, x$$

avec Ψ la fréquence de déformation (en s^{-1}), fonction du temps $\sqrt{\frac{\nu}{\varepsilon}}$.

Considérons la résolution de l'équation de diffusion dans la région $-\delta_t<x<\delta_t$ définie sur la Figure 3-15. Nous considérons l'engouffrement du fluide A dans le fluide B.

Les conditions aux limites de l'équation sont :

$$\frac{\partial C_i}{\partial x} = 0 \text{ pour } x = \mp\delta_t$$

A l'état initial, les deux couches de fluides qui interagissent entre eux ont une dimension de $2\delta_{t,0} = \eta_K$.

Soit C_{iB1} la concentration de l'espèce i dans la zone riche en B et C_{iA1} la concentration de l'espèce i dans la zone riche en A, à l'état initial on a :

$$C_i(x,0) = C_{iB1}(x) \text{pour t} = 0 \text{ et} - \delta_{t,0} < \text{x} < 0$$

$$C_i(x,0) = C_{iA1}(x) \text{pour t} = 0 \text{ et } 0 < \text{x} < \delta_{t,0}$$

Après un temps τ_ω la structure laminaire comprise dans le vortex de diamètre δ_ω est réduite à une unique couche de dimension de l'ordre de η_K et une nouvelle structure laminaire est formée avec la solution de l'ancienne structure laminaire formant la nouvelle zone riche en B. Les nouvelles conditions initiales sont alors :

$$C_i(x,\tau_\omega) = C_{iB2}(x) \text{pour t} = \tau_\omega \text{et} - \delta_{t,0} < \text{x} < 0$$

$$C_i(x,\tau_\omega) = C_{iA2}(x) \text{pour t} = \tau_\omega \text{et } 0 < \text{x} < \delta_{t,0}$$

avec C_{iB2} la concentration de l'espèce α de la première structure lorsque t= τ_ω et C_{iA2} la concentration de l'environnement incorporé dans le vortex.

L'engouffrement peut être modélisé de deux façons différentes : par une méthode discrète ou une méthode continue. Ces deux modèles utilisent la même théorie et les mêmes constantes de temps et finalement aboutissent au même résultat final.

Le modèle discret présente le mélange comme une cascade. A chaque étape de cette cascade, une nouvelle structure laminaire comprenant des zones riches en A et riches en B dans les mêmes proportions est formée. Le nombre de vortex formés et le volume de la zone de réaction suivent une progression géométrique de rapport 2 (Figure 3-11). La zone de réaction $V_m(t)$, qui représente la zone où les espèces A et les espèces B sont présentes et se mélangent par diffusion, évolue alors selon l'équation :

$$V_m(t) = V_0 \,.\, 2^{t/t_\omega}$$

Le modèle continu suppose un engouffrement continu du fluide environnant dans les vortex qui s'allongent. La zone de réaction $V_m(t)$ évolue alors selon l'équation

$$V_m(t) = V_0 \,.\, exp(Et)$$

avec E la vitesse d'élongation des vortex également nommé paramètre d'engouffrement.

Puisque les modèles discrets et continus d'engouffrement décrivent le même processus, on a :

$$E = \frac{ln2}{\tau_\omega} = 0{,}058 \,.\, \sqrt{\frac{\varepsilon}{\nu}}$$

Les deux modèles d'engouffrement considèrent qu'une zone riche en A (respectivement B) ne peut engouffrer une autre zone riche en A (respectivement B).

Le modèle de l'EDD décrit dans cette partie reprend les bases des modèles de diffusion avec rétrécissement des couches de fluide en y ajoutant le processus d'engouffrement qui change périodiquement la structure laminaire support du processus de diffusion des espèces.

Ce modèle décrit au mieux les processus de mélange pour des tourbillons de fluide de dimensions inférieures à une dizaine de fois la longueur de Kolmogorov. Tout comme les modèles de diffusion, il ne prend pas en compte la désintégration des gros tourbillons par le processus inertiel convectif.

3.5.4. Modèle de mélange limité par l'Engouffrement

3.5.4.1. Description du modèle

Baldyga et Bourne [171] ont montré que lorsque Sc<<4000, le processus de diffusion moléculaire n'avait pas d'influence sur le mélange. Il est alors considéré comme très rapide devant le processus d'engouffrement des fluides. Le modèle précédent peut alors être simplifié par le modèle de l'engouffrement simple.

Le modèle de l'engouffrement suppose que le micro-mélange est uniquement limité par l'incorporation d'un fluide dans l'autre. Dans cette hypothèse et en utilisant la modélisation continue de l'engouffrement des fluides présentée dans la partie 3.5.3, la zone de mélange V_m évolue selon l'équation :

$$\frac{dV_m}{d\alpha} = E\, V_m \qquad \text{E8}$$

avec α l'âge de la zone de mélange et E le paramètre d'engouffrement, paramètre cinétique du modèle.

D'après la partie 3.5.3,

$$E = 0{,}058 \,.\, \sqrt{\frac{\varepsilon}{\nu}}$$

Un élément de fluide peut incorporer un autre élément de fluide de même composition. Ce phénomène ne participe pas au mélange. Il est écarté via un paramètre de probabilité P_{inc} qu'a un élément de fluide de pouvoir incorporer un autre élément de fluide de composition différente de la sienne. On a alors :

$$\frac{dV_m}{d\alpha} = E\, P_{Inc}\, V_m$$

Un bilan de matière pour l'espèce i dans le volume de mélange V_m donne si l'espèce i est de plus produite par une ou plusieurs réactions :

$$\frac{d(V_m C_{i,m})}{d\alpha} = E\, P_{Inc} V_m \langle C_i \rangle + r_i V_m \qquad \text{E9}$$

avec $C_{i,m}$ la concentration de l'espèce i dans la zone de mélange

$\langle C_i \rangle$la concentration de l'espèce i dans l'environnement local de la zone de mélange.

En combinant les équations E8 et E9, on obtient :

$$\frac{dC_{i,m}}{d\alpha} = E\, P_{Inc}\, (\langle C_i \rangle - C_{i,m}) + r_i \qquad \text{E10}$$

L'équation E8 combinée avec l'équation E10 constitue le modèle de l'engouffrement.

Considérons le cas d'un petit volume de B ajouté dans un grand volume de A : $V_{B0} << V_{A0}$. Le volume de mélange V_m est alors équivalent au volume V_B où B est présent et la probabilité qu'un élément de fluide où B est présent incorpore un autre élément où B est présent est équivalente à la fraction volumique instantanée de B : $P = X_B = V_B / (V_A + V_B)$. L'équation d'évolution de la zone de mélange peut alors se réécrire :

$$\frac{dV_m}{d\alpha} = \frac{dV_B}{d\alpha} = E\, (1 - X_B) V_B$$

ou encore puisque $\forall t$: $V_A + V_B = V_{A0} + V_{B0}$

$$\frac{dX_B}{d\alpha} = E\, (1 - X_B) X_B \qquad \text{E11}$$

avec $X_B(0) = X_{B0} = V_{B0} / (V_{B0} + V_{A0})$

L'évolution de la concentration de l'espèce i s'écrit alors

$$\frac{dC_{i,m}}{d\alpha} = E\ (1 - X_B)(\langle C_i \rangle - C_{i,m}) + r_i \qquad \text{E12}$$

3.5.4.2. Couplage à une modélisation du méso-mélange

Jusqu'à présent les modèles décrits n'ont pas pris en compte les phénomènes de désintégration des paquets de fluide entrant dans le processus de mélange jusqu'à l'échelle de Kolmogorov. Or ce phénomène peut être important dans le processus de mélange car il modifie l'environnement local des zones où le mélange s'effectue par engouffrement puis (si l'engouffrement n'est pas limitant) déformation et diffusion.

Baldyga et al. [12] se sont intéressés au processus de méso-mélange et de désintégration des paquets de fluide. Les fluides partiellement ségrégés sont représentés sous la forme d'îles de fraction volumique totale dans le mélange $X_{méso}$ et de composition X^e_B (fraction volumique de B qui est en train de se mélanger à l'instant t) entourées d'une mer qui ne contient pas de B. Les îles elles-mêmes sont partiellement ségrégées avec des portions où le mélange s'est déjà produit jusqu'à l'échelle moléculaire, et d'autres où B n'est que grossièrement mélangé avec A (en méso-mélange donc). Dans le modèle de l'engouffrement simple, nous ne faisons pas de distinction entre les zones où B est absent et les zones où B est grossièrement mélangé avec A.

La fraction volumique de B dans tout le système X_{Btot} est égale à

$$X_{Btot} = X_{méso} X_B^e$$

Lorsque les tourbillons ou "îles" se désintègrent la structure du mélange change. $X_{méso}$augmente tandis que X^e_B diminue.

Baldyga et al. montrent par une étude de la décroissance de la variance spatiale de la composition du système [12] que $X_{méso}$ évolue selon l'équation :

$$\frac{dX_{méso}}{dt} = \frac{X_{méso}(1 - X_{méso})}{t_S}$$

avec t_S le temps caractéristique du processus de désintégration (c'est-à-dire de dissipation de la ségrégation) ou méso-mélange inertiel convectif.

$$t_S = A\left(\frac{\Lambda_c{}^2}{\bar{\varepsilon}}\right)^{1/3}$$

avec A une constante

Λ_C l'intégrale de l'échelle des concentrations

$\bar{\varepsilon}$ la puissance spécifique dissipée locale (W.kg^{-1})

Le mélange ne peut se dérouler que dans les îles de fraction volumique $X_{méso}$. L'évolution du volume de micro-mélange suit alors l'équation :

$$\frac{dV_B}{dt} = E\ V_B\ (1 - X_{B,méso})$$

avec $X_{B,méso}$ la fraction volumique du volume de fluide B micro-mélangé dans les îles de fraction volumique $X_{méso}$.

$$X_{B,méso} = \frac{V_B}{V_{méso}} = \frac{V_B}{V_T}\frac{V_T}{V_{méso}} = \frac{X_B}{X_{méso}}$$

avec V_T=V_{A0} + V_{B0}, le volume total de fluide

Finalement, le modèle de l'engouffrement couplé avec la modélisation du méso-mélange inertiel convectif s'écrit pour une espèce i :

$$\frac{dC_{i,m}}{dt} = E\ \left(1 - \frac{X_B}{X_{méso}}\right)(\langle C_i \rangle - C_{i,m}) + r_i$$

$$\frac{dX_B}{dt} = E\ X_B\ (1 - \frac{X_B}{X_{méso}})$$

$$\frac{dX_{méso}}{dt} = \frac{X_{méso}(1 - X_{méso})}{t_S}$$

La détermination du temps de méso-mélange peut se révéler délicate. En effet, elle suppose la connaissance de l'échelle des concentrations Λ_C.

3.5.5. Modèle d'interaction par échange avec la moyenne

Le modèle d'interaction par échange avec la moyenne (IEM) a émergé dans les années 70 [2, 94]. Il consiste à considérer des domaines parfaitement micro-mélangés, assimilés à des points (de masse négligeable), de concentration uniforme C_i. Ce point échange de la matière avec son environnement. Cet échange est représenté par une loi cinétique du premier ordre de la forme :

$$\frac{\partial C_i}{\partial \alpha} = \frac{\langle C_i \rangle - C_i}{t_{m,IEM}} + r_i$$

avec $\langle C_i \rangle$, la concentration moyenne de i dans l'environnement du paquet de fluide.

$t_{m,IEM}$ le temps de micro-mélange, seul paramètre du modèle.

Dans un réacteur ouvert parfaitement macro-mélangé continu en régime permanent, $\langle C_i \rangle$ est la concentration moyenne sur l'ensemble des paquets d'âge interne différent, calculé selon la formule :

$$\langle C_i \rangle = \frac{1}{\tau} \int_0^{\infty} C_i(\alpha) \exp\left(-\frac{\alpha}{\tau}\right) \mathrm{d}\alpha$$

avec τle temps de passage dans le réacteur.

Le modèle de l'IEM simple dans sa description est très souvent utilisé afin de modéliser le mélange dans des réacteurs. En particulier, il permet de déduire rapidement le temps de mélange $t_{m,IEM}$ de la caractérisation expérimentale des mélangeurs par des systèmes de réactions compétitives consécutives ou parallèles. Néanmoins son utilisation peut engendrer une erreur comme le remarquent Baldyga et Bourne [172].

Une analogie peut être faite entre les équations de variation des concentrations dans le modèle de l'IEM et dans le modèle de l'engouffrement. En négligeant les effets d'auto-incorporation du fluide dans le modèle de l'engouffrement, ces équations ont la même structure (rappelons que le paramètre E peut être considéré comme l'inverse d'un temps de mélange).

Cependant Baldyga et Bourne mettent en évidence la différence essentielle entre ces deux modèles [172]. Le modèle de l'IEM ne prend pas en compte l'évolution de la zone de mélange. Seuls des points échangeant de la matière entre eux sont considérés. En considérant l'exemple d'un système de réactions compétitives consécutives en mélangeur semi-fermé agité ou en réacteur continu agité, les auteurs montrent que le modèle de l'IEM ne prédit pas la bonne tendance quant à l'évolution de l'indice de ségrégation avec le rapport des volumes des deux solutions réactives. Le modèle de l'engouffrement est plus adapté et prédit les bonnes tendances.

3.5.6. Modèle d'alimentations ségrégées

Le modèle d'alimentations ségrégées a été développé par Villermaux [13]. Il est utilisé afin de modéliser le mélange dans un réacteur agité à double jet. Le réacteur est séparé en trois zones "macroscopiques" distinctes parfaitement micro-mélangées : une zone d'alimentation en réactifs 1 de volume V_1, une zone d'alimentation en réactifs 2 de volume V_2 et le reste du volume V_b du réacteur [173](Figure 3-16).

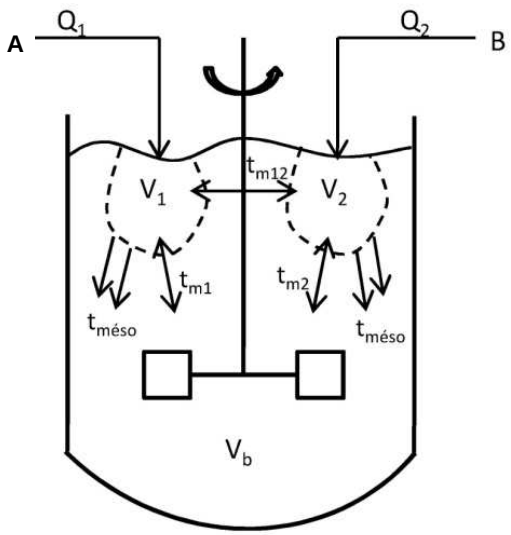


Figure 3-16 : Modèle d'alimentations ségrégées.

Dans ce modèle, le méso-mélange est considéré à travers un temps caractéristique $t_{méso}$ qui représente le temps de dissolution des volumes V_1 et V_2 dans le volume total du réacteur. On a alors pour un réacteur semi-fermé :

$$\frac{dV_1}{dt} = Q_1 - \frac{V_1}{t_{méso}}$$

$$\frac{dV_2}{dt} = Q_2 - \frac{V_2}{t_{méso}}$$

$$\frac{dV_b}{dt} = \frac{V_1 + V_2}{t_{méso}}$$

avec Q_1 et Q_2 les débits d'alimentation des réactifs 1 et 2.

Ces différents volumes échangent de la matière entre eux que l'on peut représenter par le modèle de l'IEM avec les temps de mélange t_{m1} (micro-mélange entre le volume V_1 et le

volume V_b), t_{m2} (micro-mélange entre le volume V_1 et le volume V_b) et t_{m12} (micro-mélange entre le volume V_1 et le volume V_2). On peut alors définir les flux molaires (en ml.s^{-1}) de l'espèce i entre les différentes zones par :

$$F_{i,1\to b} = \frac{V_1 C_{i1}}{t_{méso}} + \frac{V_1}{t_{m1}}(C_{i1} - C_{ib})$$

$$F_{i,2\to b} = \frac{V_2 C_{i2}}{t_{méso}} + \frac{V_2}{t_{m2}}(C_{i2} - C_{ib})$$

$$F_{i,1\to 2} = \frac{V_1 + V_2}{t_{m12}}(C_{i1} - C_{i2})$$

avec C_{i1}, C_{i2} et C_{ib} les concentrations de l'espèces i respectivement dans le volumes V_1, V_2 et V_b.

Finalement les bilans de matière pour l'espèce i dans chaque zone donnent :

$$\frac{d(V_1 * C_{i1})}{dt} = Q_1 C_{i10} - F_{i,1\to b} - F_{i,1\to 2} + r_{i1} V_{i1}$$

$$\frac{d(V_2 * C_{i2})}{dt} = Q_2 C_{i20} - F_{i,2\to b} + F_{i,1\to 2} + r_{i2} V_{i2}$$

$$\frac{d(V_b * C_{ib})}{dt} = F_{i,1\to b} + F_{i,2\to b} + r_{ib} V_{ib}$$

avec r_{i1}, r_{i2}, r_{ib} les vitesses de production de i par réaction(s) respectivement dans les volumes V_1, V_2, V_b.

Ce modèle permet de modéliser de façon simple le mélange dans des réacteurs à double jet d'alimentations en réactifs. Il prend en compte à la fois les processus de méso- et de micro-mélange. Cependant, l'utilisation du modèle de l'IEM pour représenter le micro-mélange uniquement par des transferts de matière entre des paquets de masse négligeable peut être critiquée comme nous l'avons vu dans la partie 3.5.5.

3.5.7. Le modèle généralisé de mélange

Fox [174] montre que les modèles de l'engouffrement, de l'interaction par échange avec la moyenne et d'alimentations ségrégées sont finalement des cas particuliers d'un modèle généralisé de mélange proposé par Villermaux [175]. Considérons le mélange de deux

solutions réactives A et B. La zone de mélange est décomposée en quatre environnements distincts qui échangent de la matière entre eux [174] :

- L'environnement 1 contient la solution fraiche A. Ses concentrations restent constantes et son volume diminue avec le temps par le mélange avec l'environnement 2. Aucune réaction ne se déroule dans cet environnement.
- L'environnement 2 est constitué d'une solution partiellement mélangée et riche en solution A. Il interagit avec les environnements 1 et 3.
- L'environnement 3 est constitué d'une solution partiellement mélangée et riche en solution B. Il interagit avec les environnements 2 et 4.
- L'environnement 4 contient la solution fraiche B. Ses concentrations restent constantes et son volume diminue avec le temps par le mélange avec l'environnement 3. Aucune réaction ne se déroule dans cet environnement.

Les transferts de matière entre les différents environnements ont chacun leur propre dynamique et sont définis par un temps caractéristique propre. Pour chaque environnement, un bilan sur l'évolution des fractions volumiques et des concentrations est réalisé.

Finalement, nous pouvons constater que tous les modèles cités précédemment sont bien des cas particuliers du modèle général de mélange. Seuls certains environnements sont considérés. De plus, des approximations sont réalisées sur les temps caractéristiques de transfert (équivalents à des temps de mélange) entre les différents environnements afin de diminuer le nombre de paramètre du modèle. Par exemple, les temps caractéristiques de transfert de l'environnement 2 à 3 et de 3 à 2 sont souvent considérés comme égaux.

3.6. Application du modèle de l'engouffrement : estimation d'un temps de mélange à partir des expériences de Villermaux-Dushman

3.6.1. Le modèle de l'engouffrement à iso-volume

Les expériences de Villermaux Dushman (partie 3.3 et 3.4) consistent à mélanger à T_{amb} = 22°C deux solutions aqueuses dont la viscosité et la masse volumique sont celles de l'eau : ν_{eau} (22°C) = $0.963*10^{-6}$ $m^2.s^{-1}$ et ρ_{eau} = 1000 $kg.m^{-3}$. Les solutions sont constituées d'ions de faible dimension (I^-, IO_3^-, SO_4^{2-}, $H_2BO_3^-$,...), dont le coefficient de diffusivité D_i est supérieur à 10^{-9} $m^2.s^{-1}$ [176-179]. Finalement, le nombre de Schmidt pour nos solutions est de :

$$Sc = \frac{\nu_{eau}}{D_i} < 963 < 4000$$

Cette valeur nous autorise à utiliser le modèle simplifié de l'engouffrement de Baldyga qui suppose que l'incorporation des fluides limite le mélange (et non la diffusivité des espèces entre deux feuillets de fluide de concentrations différentes). Ce modèle a été choisi car il est facile à utiliser et se base sur des considérations physiques. Nous avons décidé de ne pas considérer les effets du macro- et du méso-mélange.

Initialement, le modèle de l'engouffrement a été développé dans le cas d'un fluide grandement majoritaire par rapport à l'autre. Baldyga [5] propose une modification de son modèle dans le cas de deux fluides de volumes initiaux identiques V_A et V_B en réacteur fermé, de concentrations respectives $C_{A,A0}$ (A seul) et $C_{B,B0}$ (B seul). Le modèle est transposable à des débits volumiques en mélangeur continu. Ce modèle est repris par Gillian et Kirwan [49]. Il est assez similaire au modèle général de mélanges (à 4 zones) proposé par Villermaux, également transposé à des volumes identiques de chaque solution.

3.6.1.1. Bilans volumiques

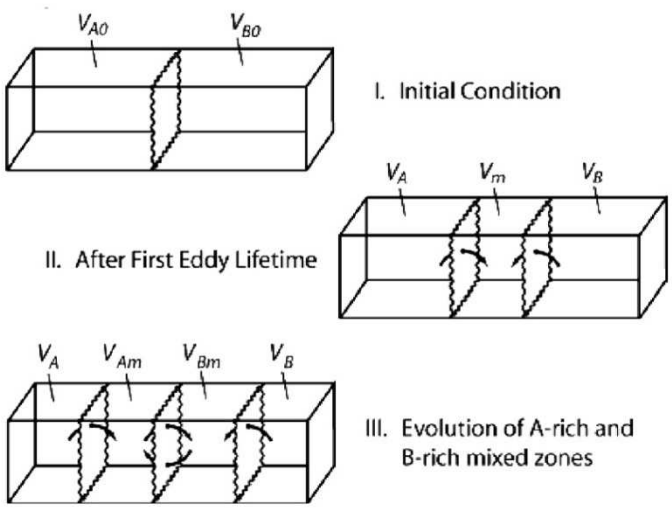


Figure 3-17 : Représentation schématique du modèle de mélange par engouffrement à iso-volume [49].

A l'état initial un élément de fluide est constitué de volumes V_{A0} et V_{B0} non mélangés. Sous l'effet de la turbulence et de la vorticité, les deux volumes vont s'incorporer l'un dans l'autre créant ainsi une zone de mélange (ou zone de contact) V_m (Figure 3-17).

Baldyga estime que l'évolution initiale de ce volume V_m résulte du contact direct entre le volume V_{A0} avec la proportion de volume $X_{B0} = V_{B0} / (V_{A0} + V_{B0}) = V_{B0} / V_{T0}$:

$$\frac{dV_m}{dt} = E\ V_{A0} X_{B0} = E\ V_{T0}\ X_{A0} X_{B0}$$

D'où,

$$\frac{dX_m}{dt} = E\ X_{A0} X_{B0}$$

et puisque $X_m(0) = 0$,

$$X_m(t) = E\ X_{A0} X_{B0} t$$

Avec le retour à l'isotropie du premier vortex ou tourbillon créé, c'est-à-dire après un temps $\tau_\omega = \ln(2)/E$ (voir partie 3.5.3), ce processus de croissance de la fraction de mélange X_m conduit à la valeur d'initialisation $X_m\ (\tau_\omega) = X_{A0}\ X_{B0}\ \ln(2)$. Cette initialisation de la zone de mélange sera discutée dans la partie 3.6.2.2.

La croissance ultérieure de ce volume X_m correspond à la probabilité qu'il engouffre du volume extérieur à lui-même, soit :

$$\frac{dV_m}{dt} = E\left(1 - \frac{V_m}{V_{T0}}\right) V_m$$

ou

$$\frac{dX_m}{dt} = E(1 - X_m) X_m$$

On considère que la zone de mélange est à l'instant t constituée de deux parties : une riche en réactif A et une autre riche en réactif B. On note alors V_{Am} le volume de la zone riche en A et V_{Bm} le volume de la zone riche en B.

$$V_m = V_{Am} + V_{Bm}$$

ou,

$$X_m = X_{Am} + X_{Bm}$$

avec X_{Am} et X_{Bm} respectivement les fractions volumiques des zones riches en A et B rapportées au volume total $V_T = V_{T0} = V_{A0} + V_{B0}$.

X_{Am} peut s'accroître par incorporation de volumes issus de la solution A fraiche ou par incorporation de volumes issus de la zone riche en B. Il existe des transferts de volumes par engouffrement **mutuel** et **iso-volumique** entre les volumes de fluide riches en A et ceux riches en B. Il s'agit alors de savoir si le volume de mélange ainsi créé sera plutôt riche en A, auquel cas il participe à la fraction volumique X_{Am} ou riche en B, auquel cas il participe à la fraction volumique X_{Bm}. La concentration moyenne en A après engouffrement des deux paquets (de même volume) est la demi-somme des concentrations en A dans les régions riches en A, $C_{A,Am}$ et dans les régions riches en B, $C_{A,Bm}$. De même la concentration en B après engouffrement des deux paquets est la demi-somme des concentrations en B dans les régions riches en A, $C_{B,Am}$ et en B, $C_{B,Bm}$. Soit Pe le paramètre qui indique que le volume créé par engouffrement de deux solutions participe à l'une ou l'autre des fractions volumiques. Si la concentration moyenne résultante en A est supérieure à la concentration moyenne résultante en B, le paquet résultant rejoint la zone riche en A et Pe = 1. Sinon le paquet résultant rejoint la zone riche en B et Pe = -1.

Finalement, nous pouvons écrire :

$$\frac{dX_{Am}}{dt} = EX_{A0}X_m(1 - X_m) + EPeX_{Am}\left(1 - \frac{X_{Am}}{X_m}\right) \qquad \text{E13}$$

Le premier membre du terme de droite représente l'incorporation de solution pure de A à la constitution du volume V_{Am}. Ainsi, on pondère le terme d'évolution de la zone de mélange $X_M(1-X_M)$ par la fraction volumique initiale de la solution A.

Le second membre correspond à l'apport "algébrique" de volumes à partir de la zone riche en B. Le terme $(1-X_{Am}/X_m)$ représente la probabilité que le volume riche en A dans la zone de mélange incorpore des paquets issus du volume riche en B.

De façon symétrique, le développement de la fraction volumique de la zone riche en B correspond au bilan :

$$\frac{dX_{BM}}{dt} = EX_{B0}X_M(1 - X_M) - EPeX_{BM}(1 - \frac{X_{Bm}}{X_m}) \qquad \text{E14}$$

Ces deux relations sont transposables à un écoulement continu permanent de type piston, alimenté par des débits volumiques $Q_T\ X_{A0}$ et $Q_T\ X_{B0}$. Le temps t correspond au temps de séjour $t = v/Q_T$ des fluides depuis leur entrée, après un volume v d'écoulement.

Nous pouvons constater qu'en additionnant les équations E13 et E14 terme à terme, on retrouve bien :

$$\frac{dX_m}{dt} = EX_m(1 - X_m) \qquad \text{E15}$$

3.6.1.2. Bilans en espèces réactives

Les échanges de volume, à l'instant t (réacteur fermé) ou au temps de séjour t (réacteur piston continu) impliquent des échanges de matière de A et de B. Si on prend cette seconde approche, pour les fractions X_{Am} du volume élémentaire local dV, le bilan en A dans la zone réactive riche en A s'écrit :

$$\begin{aligned}\left(Q_T X_{Am} C_{A,Am}\right)_{V+dV} &= EX_{A0}X_m(1 - X_m)C_{A,A0}dV + E\left(\frac{1+Pe}{2}\right)X_{Am}\left(1 - \frac{X_{Am}}{X_m}\right)C_{A,Bm}dV \\ &- E\left(\frac{1-Pe}{2}\right)X_{Am}\left(1 - \frac{X_{Am}}{X_m}\right)C_{A,Am}dV + R_{A,Am}X_{Am}dV + \left(Q_T X_{Am} C_{A,Am}\right)_V\end{aligned}$$

Les termes en (1+Pe)/2 et (1-Pe)/2 représentent les transferts de l'espèce A entre les volumes V_{Am} et V_{Bm}. En fonction de la valeur de Pe, l'un des deux termes s'annule. Pe=1, d'où (1+Pe)/2=1 correspond à l'incorporation de volume dans la zone riche en A, qui apporte effectivement du A. Pe = -1, d'où (1+Pe)/2=0 correspond au départ d'un volume de la zone riche en A, qui ne modifie pas la concentration en A dans cette zone.

Finalement, en utilisant l'équation E13, on obtient le <u>bilan pour l'espèce A dans la fraction X_{Am} de fluide :</u>

$$\begin{aligned}\frac{dC_{A,Am}}{dt} &= \frac{EX_{A0}X_m(1 - X_m)}{X_{Am}}\left(C_{A,A0} - C_{A,Am}\right) \\ &+ E\left(1 - \frac{X_{Am}}{X_m}\right)\left(\left(\frac{1+Pe}{2}\right)C_{A,Bm} - \left(\frac{1-Pe}{2}\right)C_{A,Am} - PeC_{A,Am}\right) + R_{A,Am}\end{aligned} \qquad \text{E16}$$

En prenant en compte le fait que la solution de A avant mélange ne contient pas de B, on obtient par un bilan similaire au bilan précédent <u>pour l'espèce B dans la fraction X_{Am} de fluide:</u>

$$\begin{aligned}\frac{dC_{B,Am}}{dt} &= \frac{EX_{A0}X_m(1 - X_m)}{X_{Am}}\left(-C_{B,Am}\right) \\ &+ E\left(1 - \frac{X_{Am}}{X_m}\right)\left(\left(\frac{1+Pe}{2}\right)C_{B,Bm} - \left(\frac{1-Pe}{2}\right)C_{B,Am} - PeC_{B,Am}\right) + R_{B,Am}\end{aligned} \qquad \text{E17}$$

Bilan des espèces A et B dans la fraction X_{Bm} de fluide:

$$\frac{dC_{A,Bm}}{dt} = \frac{EX_{B0}X_m(1-X_M)}{X_{Bm}}\left(-C_{A,Bm}\right) + E\left(1-\frac{X_{Bm}}{X_M}\right)\left(\left(\frac{1-Pe}{2}\right)C_{A,Am} - \left(\frac{1+Pe}{2}\right)C_{A,Bm} + PeC_{A,Bm}\right) + R_{A,Bm} \quad \text{E18}$$

$$\frac{dC_{B,Bm}}{dt} = \frac{EX_{B0}X_m(1-X_m)}{X_{Bm}}\left(C_{B,B0} - C_{B,Bm}\right) + E\left(1-\frac{X_{Bm}}{X_M}\right)\left(\left(\frac{1-Pe}{2}\right)C_{B,Am} - \left(\frac{1+Pe}{2}\right)C_{B,Bm} + PeC_{B,Bm}\right) + R_{B,Bm} \quad \text{E19}$$

avec $R_{i,j}$ la vitesse de production (algébrique) de l'espèce i par les différentes réactions dans le volume j.

Ainsi l'évolution temporelle du mélange de deux solutions de volume initial comparable, ou spatiale pour des débits volumiques comparables, est décrite par les équations (1)-(6).

3.6.2. Application du modèle pour estimer un temps de mélange à partir du système réactionnel de Villermaux-Dushman

3.6.2.1. Principe de la méthode

Le modèle de mélange décrit dans la partie 3.6.1 est utilisé de la façon suivante :

- Pour les différents jeux de concentrations mis en œuvre dans nos essais de caractérisation par le système de Villermaux Dushman (partie 3.4), nous calculons l'indice de ségrégation X_S prédit pour tout un domaine de valeurs du temps de mélange (ou du paramètre d'engouffrement E).
- Nous employons cette relation pour déduire de nos mesures de X_S pour différentes géométries et différents débits, le temps de mélange correspondant.
- Nous examinons pour les trois types de mélangeurs rapides étudiés la relation de ces temps de mélange t_m à la puissance spécifique dissipée ε, notamment sous la forme des corrélations théoriques de la littérature : $t_m = a\left(\frac{\nu}{\varepsilon}\right)^n$, avec l'exposant n=1/2 correspondant à une constante a sans dimension.

La cinétique de l'équation de Dushman et les équilibres acido-basique et de formation de I_3^- sont ajoutés au modèle. La solution "A" est composée de l'acide sulfurique. Nous faisons l'hypothèse que l'acide a été complètement dissocié. Cette hypothèse est justifiée si nous considérons que les réactions vont pour l'essentiel se dérouler dans les paquets basiques ($H_2BO_3^-$ étant en excès par rapport à l'acide sulfurique). Nous considérons donc que le fluide "A" est constitué d'ions H^+. Le fluide "B" est composé de IO_3^-, de I^-, de $H_2BO_3^-$ et d'une faible quantité d'ions H^+ apportés par l'acide borique.

En se mélangeant, les espèces vont réagir entre elles pour former H_3BO_3, I_2 et I_3^- selon les réactions [160]:

$H_2BO_3^- + H^+ = H_3BO_3$ $K_1 = 10^{9.23}$ L.mol^{-1}.
$5I^- + IO_3^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O$ (réaction de Dushman), de vitesse r_2
$I_2 + I^- = I_3^-$ K_3 (T=22°C) = 753 L.mol^{-1}.

De nombreuses études cinétiques ont été réalisées pour la réaction de Dushman [161]. Le Tableau 3-9 présente les différentes lois cinétiques proposées dans la littérature. Sauf mention du contraire elles ont été déterminées à 298K. Nous pouvons constater des différences dans les ordres de la réaction par rapport aux différents réactifs. Liebhafsky et Roe [180] montrent que l'ordre de la réaction par rapport à I^- dépend de la concentration en cette espèce : pour des concentrations inférieurs à 10^{-7} mol.L^{-1}, un ordre 1 est trouvé; pour des concentrations comprises entre 10^{-6} et 10^{-3}mol.L^{-1} l'ordre est de 2; enfin pour des concentrations en iodure supérieures à 10^{-3}mol.L^{-1} l'ordre est compris entre 1 et 2. Pour nos concentrations, nous admettons un ordre de 2 par rapport à [I^-].

$$r_2 = k_2 C_{I^-}{}^2 C_{IO_3^-} C_{H^+}{}^2$$

Kölbl dans une étude récente [165] pour des concentrations proches de celles utilisées dans nos expériences en mélangeurs rapides ($C_{H_2BO_3^-}$ = 0.23mol/L, C_{I^-}=0.08mol/L, $C_{IO_3^-}$=0.016 mol/L, C_{H^+} = 0.15mol/L) trouve des ordres de réaction proches de ceux obtenus classiquement dans la littérature. Cependant, il ne trouve pas de dépendance de la constante cinétique avec la force ionique. D'après lui, dans les travaux de Guichardon, la force ionique est ajustée en utilisant des ions sulfates qui se recombinent partiellement avec les ions H^+, ce qui pénalise la réaction de Dushman de formation de I_2. En utilisant du nitrate de potassium, il ne voit pas d'influence de la force ionique. Néanmoins ces observations vont à l'encontre des travaux de Palmer et Lyons [161] ou encore de Barton et Wright [181] qui utilisent du perchlorate de sodium pour ajuster la force ionique.

Loi cinétique	Influence de la force ionique	Référence
$r_2 = 1{,}3.10^9 C_{I^-}{}^2 C_{IO_3^-} C_{H^+}{}^2 + 9{,}2.10^8 C_{I^-} C_{I_3^-} C_{IO_3^-} C_{H^+}{}^2$	Aucune	[182, 183]
$r_2 = 3.10^8 C_{I^-}{}^2 C_{IO_3^-} C_{H^+}{}^2$	r_2 croît lorsque la force ionique augmente dans un tampon phosphate	[181]
$r_2 = 3.10^8 C_{I^-}{}^2 C_{IO_3^-} C_{H^+}{}^2 + 8.10^{10} C_{I^-}{}^4 C_{IO_3^-}{}^2 C_{H^+}{}^{1,5}$	Aucune	[184]
$r_2 = C_{I^-} C_{IO_3^-} C_{H^+}{}^2 (2{,}62.10^6 + 4{,}23.10^8 C_{I^-})$	Aucune	[185]
$r_2 = k_2 C_{I^-}{}^2 C_{IO_3^-} C_{H^+}{}^2$	$k_2 = 4{,}27*10^8$ pour $I_s = 1$ mol.L^{-1} $k_2 = 2{,}62*10^8$ pour $I_s = 0{,}1$ mol.L^{-1}	[161]
$r_2 = k_2 C_{I^-}{}^2 C_{IO_3^-} C_{H^+}{}^2$ à 293K	$\log(k_2) = 9{,}28-3{,}66(I_S)^{0.5}$ pour $I_S<0.166$mol/L $\log(k_2) = 8{,}38-1{,}51(I_S)^{0.5} + 0{,}24 I_S$ pour $I_S>0{,}166$mol/L	[161]
$r_2 = 5.10^7 C_{I^-}{}^2 C_{IO_3^-} C_{H^+}{}^{1,3}$		[165]

Tableau 3-9 : Revue bibliographique des cinétiques de la réaction de Dushman.

Ainsi la cinétique de la réaction de Dushman n'est pas encore parfaitement bien définie et son mécanisme mal compris [186].Pour notre modèle, nous avons choisi d'utiliser la loi cinétique proposée par Guichardon qui est considérée jusqu'à présent comme celle de référence dans la littérature, en gardant à l'esprit cette incertitude pour les temps de mélange que nous déterminerons.

En suivant la loi cinétique proposée par Guichardon, la constante cinétique de la réaction 2 $k_2$dépend de la force ionique. La Figure 3-18 présente l'évolution "théorique" de k_2 avec la fraction volumique de la solution A dans l'élément de fluide considéré dans l'hypothèse où aucune réaction ne se passe. C'est un cas extrême puisque les réactions produisent des espèces neutres qui diminuent la force ionique. Les concentrations considérées sont rassemblées dans le Tableau 3-10. La dissociation de l'acide sulfurique est supposée totale.

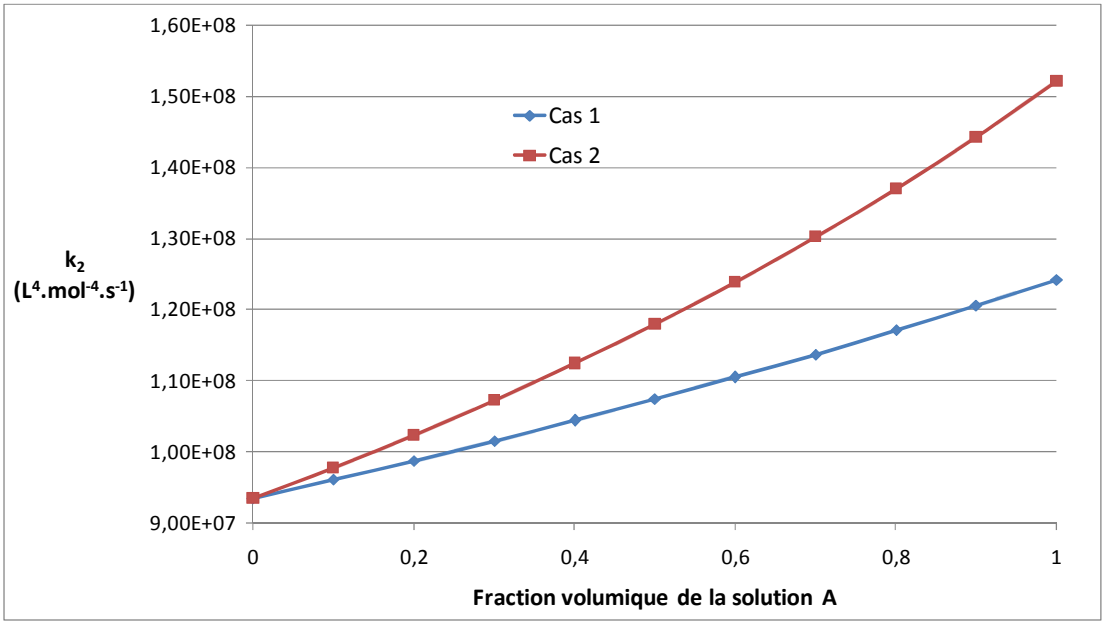


Figure 3-18 : Evolution de la constante cinétique de la réaction de Dushman en fonction de la fraction volumique de A dans l'élément de fluide considéré.

La constante de vitesse augmente fortement avec la fraction volumique de A dans le mélange. Cette augmentation est de l'ordre de 30% dans le cas 1 et de 60% dans le cas 2. Il est donc important de prendre en compte cette variation de la constante cinétique en fonction de la concentration des espèces en solution dans l'algorithme de modélisation.

	Solution A		Solution B				
Espèce	H^+	SO_4^{2-}	IO_3^-	I^-	$H_2BO_3^-$	Na^+	K^+
Concentrations (mol/L) Cas 1	0.07	0.035	0.006	0.032	0.09	0.09	0.038
Concentrations (mol/L) Cas 2	0.06	0.03	0.006	0.032	0.09	0.09	0.038

Tableau 3-10 : Concentrations des espèces dans les solutions A et B.

Dans le modèle décrit dans la partie 3.6.1, le volume de mélange est séparé en deux zones de volume V_{Am} et V_{Bm}. La zone V_{Am} est riche en ions H^+ tandis que la zone V_{Bm} est riche en ions $H_2BO_3^-$. Ce sont par ailleurs les espèces réactives prépondérantes dans leurs alimentations respectives. Arbitrairement nous avons donc choisi de comparer la somme des concentrations en H^+ dans les fractions volumiques X_{Am} et X_{Bm} avec la somme des concentrations en $H_2BO_3^-$ dans ces mêmes zones pour déterminer la valeur de Pe au cours de l'évolution des fractions volumiques et de leur contenu. Nous pouvons comparer directement les concentrations entre elles car les transferts de volume entre les zones riches

en A et riches en B se font avec la même dynamique caractérisée par le paramètre E. L'engouffrement est donc mutuel et iso-volumique entre les volumes de fluide riches en A et ceux riches en B.

$$Si\ C_{H^+,Am} + C_{H^+,Bm} > C_{H_2BO_3^-,Am} + C_{H_2BO_3^-,Bm}\ alors\ Pe = 1$$

$$Si\ C_{H^+,Am} + C_{H^+,Bm} < C_{H_2BO_3^-,Am} + C_{H_2BO_3^-,Bm}\ alors\ Pe = -1$$

Le principe de la méthode consiste à simuler le mélange pour différentes valeurs du paramètre d'engouffrement E. Ainsi une relation entre $X_{S,\ modèle}$ et E est obtenue. Les indices de ségrégation expérimentaux mesurés en sortie du mélangeur pour différentes géométries de mélangeur et différents débits d'injection des solutions réactives sont ensuite comparés à ceux du modèle. Par cette méthode, nous pouvons associer un temps de mélange t_m = 1/E pour chaque indice de ségrégation mesuré expérimentalement.

Le temps total sur lequel le mélange est simulé (égal à 50 fois le temps de mélange) est discrétisé en un grand nombre de pas (supérieur à 2000). Il s'agit de choisir un temps total de simulation supérieur au temps de passage dans la chambre de mélange et suffisamment long pour que le mélange soit terminé. Sur chaque intervalle ainsi créé, le système d'équations algébriques et différentielles modélisant le mélange (annexe 5) est résolu. Les valeurs de $C_{H^+,Am} + C_{H^+,Bm}$ et $C_{H_2BO_3^-,Am} + C_{H_2BO_3^-,Bm}$ sont alors comparées et le paramètre Pe déterminé à nouveau. De même, la valeur de la constante cinétique est recalculée en fonction des concentrations des espèces dans chaque zone de mélange.

3.6.2.2. Evolution des fractions volumiques et des concentrations et influence des conditions d'initialisation

Le mélange est simulé en utilisant le système réactionnel de Villermaux-Dushman pour les conditions initiales atteintes à t=ln(2)/E) présentées dans la Figure 3-19 : $X_{Am0} = X_{Bm0} = X_{m0}/2 = X_{A0}\ X_{B0}\ \ln(2)/2$ avec $X_{A0} = X_{B0} = 0{,}5$. La résolution numérique est effectuée par un programme codé sous Matlab. L'algorithme est donné en annexe 5.

Variable	X_{Am}	X_{Bm}	$C_{H^+,Am}$	$C_{H^+,Bm}$	$C_{H_2BO_3^-,Bm}$	$C_{IO_3^-,Bm}$	$C_{I^-,Bm}$
Condition initiale	0,0866	0,0866	0,07	$10^{-10,6}$	0,09	0,006	0,032

Tableau 3-11 : Conditions initiales utilisées pour les simulations.

Une première simulation est réalisée avec E=1000. Le mélange est alors initialisé après 0,7ms (Figure 3-19 et Figure 3-20). Pour ce paramètre d'engouffrement E, l'indice de ségrégation trouvé est de 0,0089.

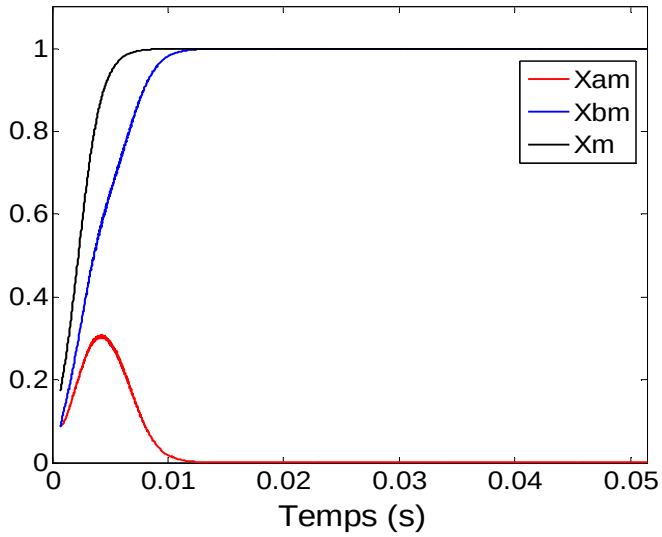


Figure 3-19 : Evolution des fractions de mélange. E=1000. Fractions volumiques initiales après 1er vortex du Tableau 3-11.

Nous constatons que les fractions volumiques et les concentrations ont atteint 98% de leur valeur finale après 0,01 s, ce qui correspond à $10t_m$ avec t_m le temps caractéristique de mélange défini par t_m=1/E=0,001s ici. On peut alors considérer que le mélange est terminé. La fraction volumique de la zone de mélange riche en acide X_{Am} passe par un maximum à $5t_m$ environ. Qualitativement, ce résultat est attendu. En effet, les ions H^+ constituent le réactif limitant du système réactionnel de Villermaux Dushman dont la réaction entre les ions H^+ et les ions $H_2BO_3^-$ a une constante d'équilibre très élevée ($K_1 = 10^{9,23}$ L.mol^{-1}) favorisant la formation de H_3BO_3. Par conséquent, lorsque le mélange est terminé, les ions H^+ ont été pour la plupart consommés et la zone de mélange X_m devient riche en $H_2BO_3^-$. Le raisonnement est similaire si on choisit de comparer la somme des concentrations en H^+ avec la somme des concentrations en IO_3^-. L'augmentation de la fraction volumique X_{Am} au début du mélange est en grande partie due à l'incorporation de solution fraiche de A dans la zone de mélange.

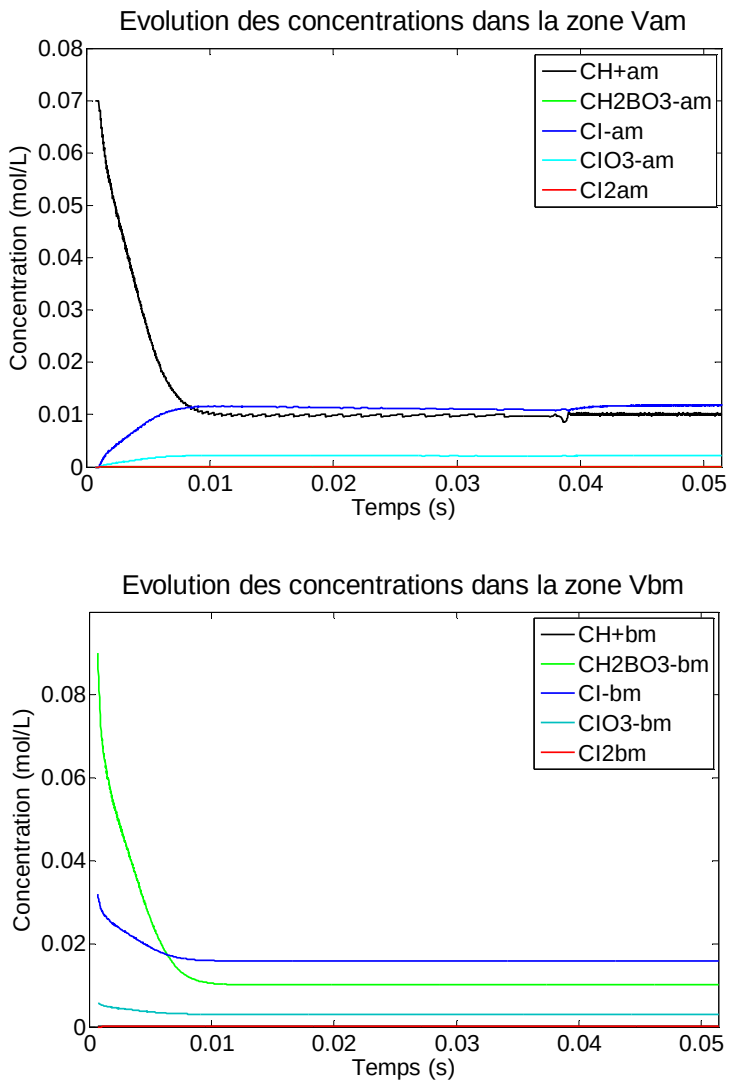


Figure 3-20 : Evolution des concentrations dans les deux zones de mélange V_{Am} et V_{Bm}. E=1000. Fractions volumiques après 1er vortex et jeu de concentrations initiales du Tableau 3-11.

En ce qui concerne les concentrations, nous pouvons constater l'absence de H^+ dans la zone ziche en $H_2BO_3^-$ et inversement l'absence de $H_2BO_3^-$ dans la zone riche en H^+. On a bien consommation des espèces par la réaction (I) du sytème réactionnel de Villermaux Dushman.

L'indice de ségrégation du mélange X_S (voir partie 3.2.2) est calculé dans la fraction de mélange X_{Bm} (Figure 3-21) puisqu'elle constitue tout le volume à la fin du mélange.

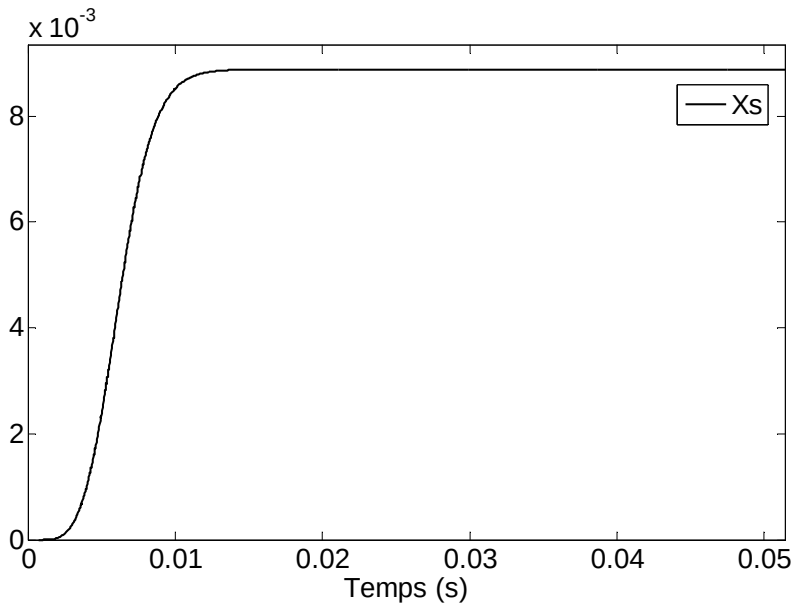


Figure 3-21 : Evolution de l'indice de ségrégation dans la zone de mélange V_{Bm}. E = 1000. Fractions volumiques après le 1er vortex et jeu de concentrations initiales Tableau 3-11.

Le modèle requiert d'initialiser les valeurs de X_{Am}, X_{Bm} et X_m puisque, d'après son principe, ces fractions ne se développent pas si elles n'existent pas initialement. Baldyga conseille d'initialiser le système au temps τ_ω de formation du premier tourbillon qui crée une zone de mélange, ce que nous avons fait ci-dessus. Cela signifie que les paquets de fluide échangent de la matière à partir du moment où les tourbillons ont atteint une taille critique (voir partie 3.5.3). Or ces échanges peuvent commencer entre des éléments de fluide de taille différente. Ainsi les valeurs d'initialisation de X_{Am0} et X_{Bm0} à partir desquelles nous considérons le mélange des réactifs ont été diminuées afin d'observer leur impact sur l'indice de ségrégation final. Les données sont rassemblées dans le Tableau 3-12.

$X_{Am,0} = X_{Bm,0}$	0.1	0.0866	0.01	0.001	0.0001
X_S	0.0088	0.0089	0.0094	0.0095	0.0095

Tableau 3-12 : Impact des conditions d'initialisation des fractions volumiques de mélange sur l'indice de ségrégation.

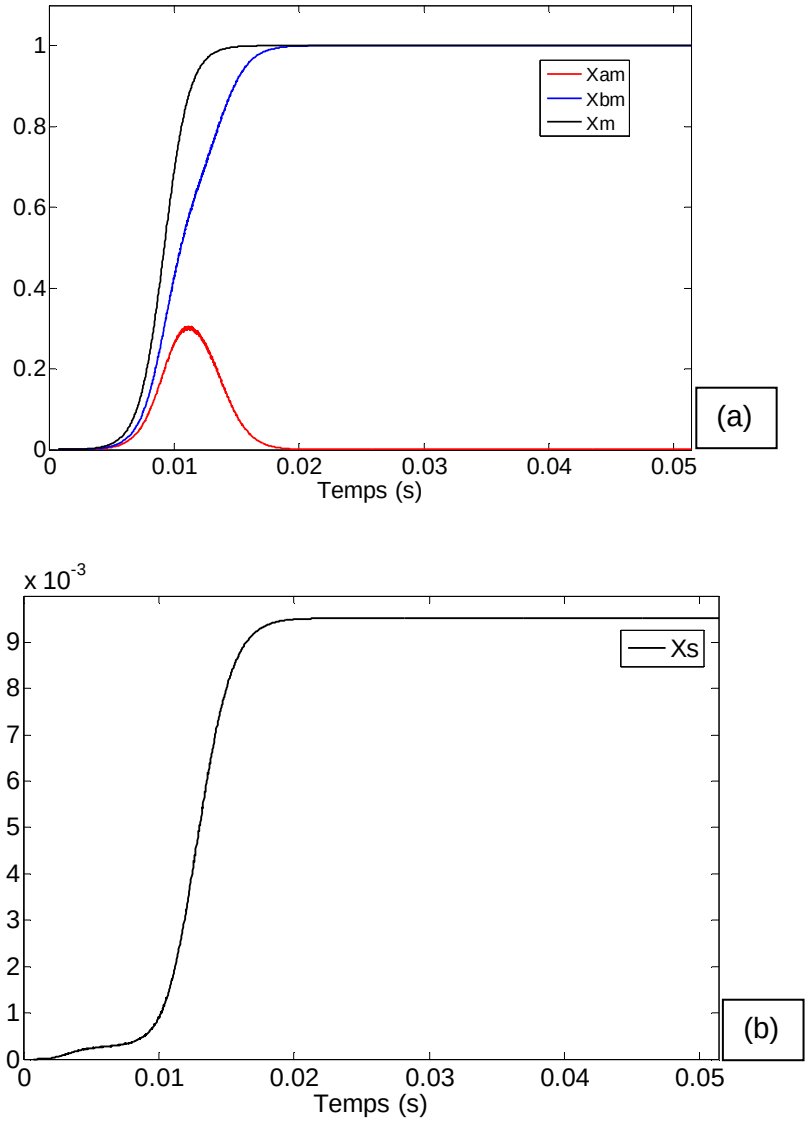


Figure 3-22 : Evolution des fractions volumiques de mélange (a) et de l'indice de ségrégation dans la zone de mélange V_{Bm} (b) pour la condition d'initialisation $X_{Am,0} = X_{Bm,0} = 0.0001$. E=1000. Jeu de concentrations initiales du Tableau 3-11.

Nous pouvons constater que les valeurs d'initialisation des fractions volumiques X_{Am0} et X_{Bm0} ont un impact minime sur l'indice de ségrégation calculé par le modèle. X_S augmente de 6% lorsque les fractions volumiques initiales des zones de mélange passent de 0,1 à 10^{-3} puis reste stable. En raison du processus de croissance d'une zone de mélange par le principe de l'engouffrement, diminuer $X_{Am,0}$ et $X_{Bm,0}$ provoque un effet de retard du mélange (Figure 3-22). Cependant les variations les plus importantes de X_{Am} et X_{Bm} ont toujours lieu sur une durée de $10t_m$ environ. Nous choisirons pour tout ce qui suit X_{Am0}=X_{Bm0}=0,001 pour les fractions volumiques d'initialisation.

Nous constatons que la constante cinétique k_2 de la réaction de Dushman augmente fortement au cours du mélange (Figure 3-23). Ceci est dû d'une part à la dilution des solutions initiales et d'autre part à la consommation de certaines espèces ioniques (H^+, $H_2BO_3^-$ en particulier) en faveur d'espèces neutres, ce qui diminue la force ionique des solutions dans les volumes V_{Am} et V_{Bm}.

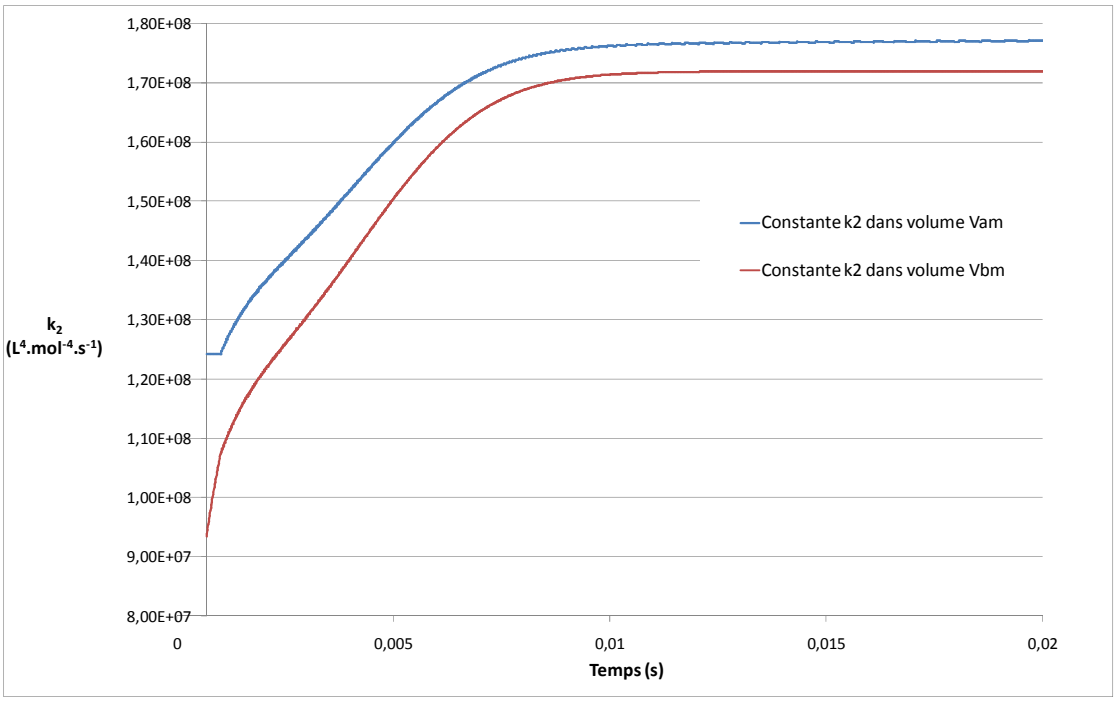


Figure 3-23 : Evolution de k_2 dans les volumes V_{Am} et V_{Bm} en fonction de la progression du mélange. E=1000. Jeu de concentrations initiales du Tableau 3-11.

3.6.2.3. Evaluation des temps de mélange en fonction du débit d'entrée des réactifs pour les trois géométries de mélangeur.

A chaque paramètre E, nous pouvons associer un indice de ségrégation $X_{S,modèle}$ par le modèle de mélange présenté dans la partie 3.6.1 (Figure 3-24), pour un jeu de concentrations initiales fixé. Les jeux de concentrations 1 et 2 sont ceux que nous avons mis en œuvre dans nos essais (Tableau 3-4). Rappelons qu'ils ne diffèrent que par la concentration de l'acide sulfurique : C_{H^+} = 0,06 mol/L pour le jeu n°1 et C_{H^+}= 0,07 mol/L pour le jeu n°2.

A un même temps de mélange, les indices de ségrégation trouvés par le modèle sont plus faibles pour le jeu de concentrations 1 que pour le jeu 2. Ceci s'explique facilement par la cinétique plus lente de la réaction de Dushman pour le second jeu de concentrations. Pour

les faibles valeurs de temps de mélange, où l'on approche le micro-mélange parfait, l'indice de ségrégation devient quasiment proportionnel à t_m.

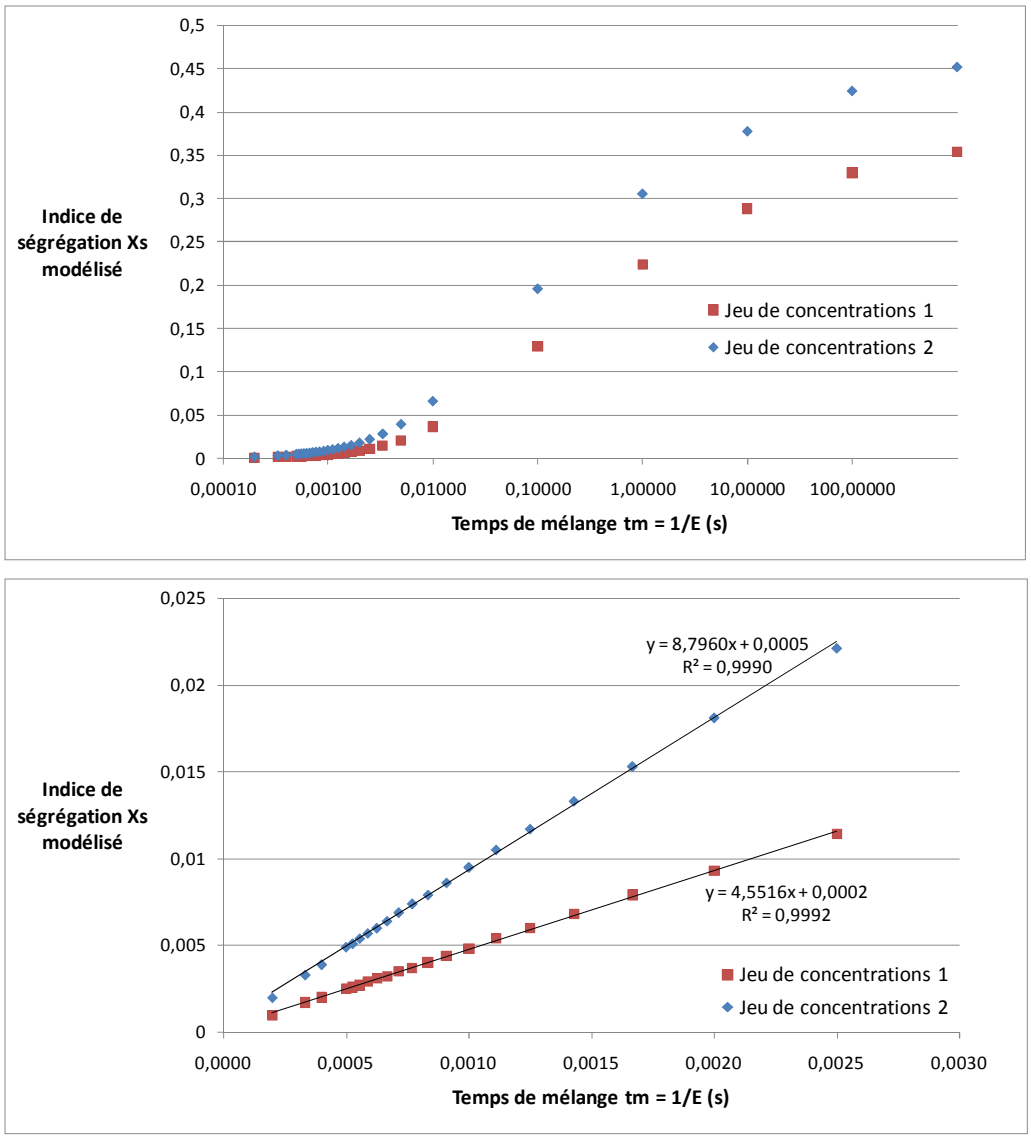


Figure 3-24 : Evolution de l'indice de ségrégation en fonction du temps de mélange (a) $t_m \in [0, 1000]$; (b) Zoom sur la portion d'intérêt.

D'après notre modèle, les indices de ségrégation tendent vers une asymptote lorsque le temps de mélange est important. Notons $X_{S,max}$ la valeur maximale de l'indice de ségrégation trouvée par notre modèle pour un mélange très peu intense. Nous pouvons remarquer que $X_{S,max}$ est inférieur à 1 pour les deux jeux de concentrations étudiés. Le Tableau 3-13 donnent les valeurs de $X_{S,max}$ pour différentes concentrations initiales en acide sulfurique. Les concentrations en $H_2BO_3^-$ et IO_3^- restent inchangées. $X_{S,max}$ dépend du rapport $C_{H+,0}/(C_{H2BO3-,0}+C_{IO3-,0})$. Gillian et Kirwan font le même constat lorsqu'ils utilisent le modèle d'engouffrement à iso-volume pour modéliser le mélange et interpréter les mesures d'indice de ségrégation obtenues expérimentalement par l'utilisation du couplage des réactions entre

l'acide chlorhydrique et d'une part, l'hydroxyde de sodium et, d'autre part le 2,2-diméthoxypropane (voir partie 3.2.1). Les auteurs obtiennent par leur modèle $X_{S,max}$ = 0,7 pour un excès de base de 5% par rapport à la quantité d'acide, $X_{S,max}$=0,85 pour un excès de 1% et $X_{S,max}$=0,6 pour un excès de 10% [49].

$C_{H^+,0}$	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09	0,123
$X_{S,max}$	0,25	0,38	0,47	0,56	0,64	1

Tableau 3-13 : Indice de ségrégation trouvé par le modèle de l'engouffrement à iso-volume pour un temps de mélange $t_m=10^7$s pour des concentrations initiales en H^+ différentes.

Ce résultat résulte de notre modèle symétrique et du système chimique étudié. En effet, le système de Villermaux Dushman utilise la compétition entre deux réactions chimiques qui ont un réactif en commun afin de caractériser le mélange. Dans le modèle d'engouffrement à iso-volume, nous définissons deux zones de mélange : l'une riche en acide sulfurique (zone Am) et l'autre riche en ions $H_2BO_3^-$ et IO_3^- (zone Bm). Les échanges de volume entre ces deux zones sont alors considérés. Dans le système réactionnel de Villermaux Dushman, la réaction (I) entre H^+ et $H_2BO_3^-$ est considérée comme instantanée et est donc infiniment plus rapide que la réaction (II) entre H^+, IO_3^- et I^-. Par conséquent, dans le volume riche en ions $H_2BO_3^-$ et IO_3^-, où les ions H^+ sont toujours en défaut, seule la réaction (I) pourra se produire. Les ions triiodures ne sont pas formés. Au contraire, si une fraction de la zone Bm, vient enrichir la zone riche en acide, les ions H^+ seront (par définition des zones) en excès par rapport aux ions IO_3^- et $H_2BO_3^-$. La réaction de Dushman pourra donc se produire et former des ions I_3^- dont nous mesurons la concentration en sortie du mélangeur rapide (ou à la fin de la modélisation).

Par conséquent, la formation de I_3^- est directement liée à la fraction totale de la zone Bm qui enrichit la zone Am. D'autre part puisque nous nous plaçons toujours en excès de $H_2BO_3^-$ par rapport aux ions H^+, la zone Am disparaît. Ainsi, la quantité finale de I_3^- dépend de l'importance des transferts de volume de la zone Bm vers la zone Am et du temps d'existence de la zone Am (caractérisé par le paramètre d'engouffrement). Le maximum atteint par la fraction volumique de la zone Am, $X_{Am,max}$, est un indicateur de l'importance des transferts de la zone Bm vers la zone Am. Nous pouvons constater que ce maximum augmente lorsque la concentration en H^+ initiale est plus importante (Figure 3-25). Ceci explique pourquoi $X_{S,max}$ dépend de la concentration initiale en ions H^+. Finalement, les indices de ségrégation trouvés pour un mélange très peu intense sont cohérents avec notre définition de l'indice de ségrégation et le modèle d'engouffrement à iso-volume.

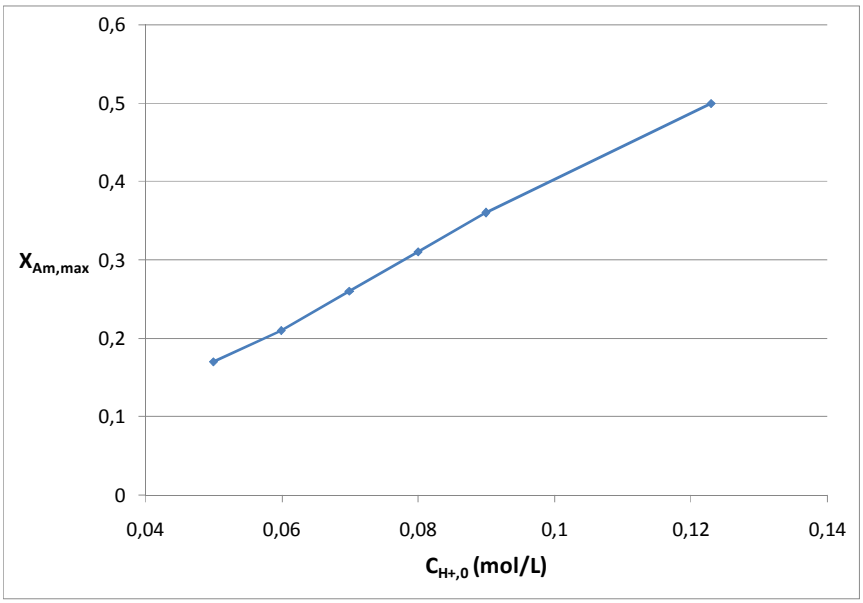


Figure 3-25 : Evolution du maximum de la fraction volumique riche en H^+en fonction de la concentration initiale en H^+.

Notons cependant que pour obtenir un tel mélange dégradé en mélangeur rapide, cela suppose l'injection de nos réactifs à un débit très faible. Le régime sera alors laminaire. Or le modèle de l'engouffrement s'appuie sur une description des écoulements turbulents. Il n'est alors plus adapté pour décrire le mélange. Utiliser notre modèle pour décrire l'évolution des indices de ségrégation lorsque le temps de mélange est très élevé n'a alors plus beaucoup de sens.

A partir de ces courbes de la Figure 3-24, nous pouvons associer un temps de mélange à chaque indice de ségrégation mesuré expérimentalement (Tableau 3-14 et Tableau 3-15).

Les temps de mélange sont inférieurs à 2ms, ce qui est attendu pour ce type de mélangeur rapide. Ils sont toujours inférieurs au temps de passage τ du fluide dans la chambre de mélange pour les mélangeurs à rétrécissement, ce qui veut dire, pour un écoulement piston, qu'en moyenne le mélange est terminé. Il existe un décalage de l'ordre de 20% entre les temps de mélange trouvés pour le jeu de concentrations n°1 et le jeu n°2 pour les débits de 10L/h et 15L/h, communs aux deux gammes de mesure. Cette différence, outre une erreur systématique de mesure, peut être attribuée à l'approximation de dissociation totale de l'acide sulfurique, voire à l'imprécision sur la cinétique de la réaction de Dushman. L'écart est plus marqué pour le mélangeur sans rétrécissement. Cependant, pour ce mélangeur, il est à noter que les valeurs d'absorbance mesurées pour le jeu de concentrations n°2, sont respectivement pour 10L/h et 15L/h de 2.6 et 2. Nous sommes donc aux limites d'utilisation de l'appareil UV-visible (gamme d'étalonnage entre 0,5 et 2), ce qui peut engendrer une

erreur importante sur le calcul de l'indice de ségrégation expérimental. Les valeurs obtenues pour le jeu de concentrations n°1 sont plus fiables.

Géométrie	Q_e (L/h)	X_S expérimental	t_m (ms)	τ (ms)
HRB1	10	0,011	1,3	4,5
	15	0,006	0,6	3,0
	20	0,004	0,5	2,3
	30	0,003	0,4	1,5
HRC1	10	0,012	1,3	5,8
	15	0,007	0,8	3,9
	20	0,005	0,6	2,9
	30	0,003	0,4	1,9
HRD1	10	0,022	2,6	
	15	0,017	2,0	
	20	0,011	1,3	
	30	0,005	0,5	

Tableau 3-14 : Evolution du temps de mélange en fonction du débit d'entrée des réactifs Q_e pour les trois géométries de mélangeur. Utilisation du jeu de concentrations 2. Le temps de passage $\boldsymbol{\tau}$ dans la chambre de mélange pour les mélangeurs à rétrécissement est rappelé dans la dernière colonne.

Géométrie	Q_e (L/h)	X_S expérimental	t_m (ms)	τ(ms)
HRB1	6	0,008	1,8	7,5
	8	0,006	1,3	5,7
	10	0,005	1,1	4,5
	15	0,003	0,6	3,0
HRC1	6	0,010	2,3	9,7
	8	0,007	1,6	7,3
	10	0,005	1,1	5,8
	15	0,003	0,6	3,9
HRD1	6	0,009	2,0	
	8	0,009	1,9	
	10	0,008	1,7	
	15	0,007	1,4	
	20	0,004	0,9	

Tableau 3-15 : Evolution du temps de mélange en fonction du débit d'entrée des réactifs Q_e pour les trois géométries de mélangeur. Utilisation du jeu de concentrations 2.

Pour les trois géométries, le temps de mélange diminue lorsque le nombre de Reynolds en sortie, donc le débit volumique des alimentations croît, et ce pour toute la gamme de débits étudiés (Figure 3-26).

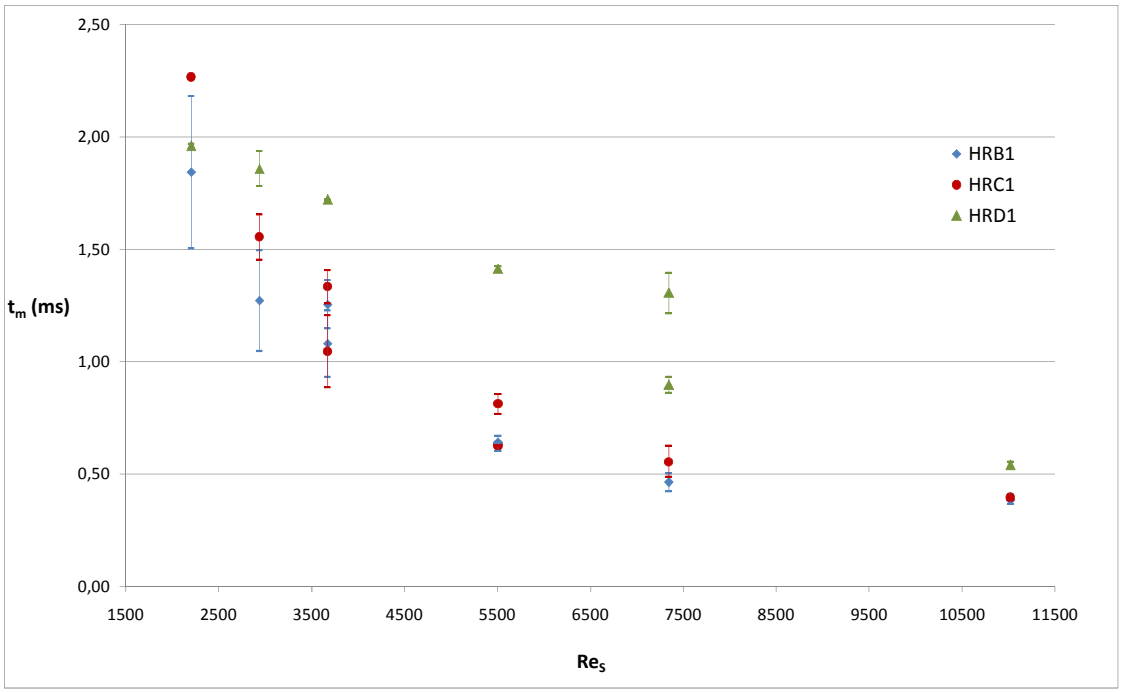


Figure 3-26 : Evolution du temps de mélange t_m en fonction du nombre de Reynolds de sortie Re_S pour les trois géométries de mélangeur rapide. Les traits verticaux représentent les barres d'erreur expérimentales.

Le temps de mélange est lié à une perte de charge, qui dépend de la vitesse cinétique des fluides et donc de Q_e^2. Nous pouvons déjà constater que le mélangeur sans rétrécissement semble obéir à une loi différente de celle des mélangeurs présentant un rétrécissement en sortie de la chambre de mélange.

3.6.2.4. Evolution du temps de mélange en fonction de la puissance spécifique dissipée.

3.6.2.4.1. *Théorie des pertes de charge*

En mécanique des fluides, dans l'hypothèse du fluide parfait, l'énergie mécanique du fluide se conserve le long d'une ligne de courant [187]. Il y a un transfert entre l'énergie cinétique, l'énergie potentielle et le travail qu'il faut dépenser pour faire changer la pression du fluide. Cette conservation se traduit par le théorème de Bernoulli :

$$\frac{P}{\rho_f} + gz + \frac{u^2}{2} = cste \text{ sur une ligne de courant}$$

Avec P la pression (en Pa)

ρ_f la masse volumique du fluide (en kg/m^3)

g l'accélération de la pesanteur (en m/s^{-2})

z la hauteur du fluide (en m)

u la vitesse du fluide (en m/s)

Dans le cas d'un écoulement réel, la viscosité du fluide aux parois ou encore des changements de géométrie des canalisations induisent des dissipations énergétiques. On parle de pertes de charge. Elles sont de deux natures : les pertes de charge régulières et les pertes de charge singulières. Nous avons décidé de déduire de nos mesures de pression les pertes de charge liées aux effets géométriques de l'installation en amont et en aval de la chambre de mélange afin de mieux estimer celles qui participent au mélange.

3.6.2.4.1.1. Pertes de charge régulières [188]

La viscosité induit un gradient de vitesse à la paroi d'un écoulement qui provoque une force tangentielle de contact. Ces forces s'opposent au mouvement du fluide. Elles sont compensées par des différences de pression entre les sections terminales amont et aval d'un écoulement. Les pertes correspondantes sont appelées pertes de paroi ou pertes régulières $\Delta P_{\text{régulière}}$. Elles dépendent de la turbulence de l'écoulement et de la rugosité des parois et se calculent par la relation de Darcy-Weisbach :

$$\Delta P_{régulière} = \lambda_{frott} \frac{l_{canal}}{D_H} \frac{1}{2} \rho_f u^2$$

avec u, la vitesse du fluide (m.s^{-1})

ρ_f, sa masse volumique (kg.m^{-3}), ρ_{eau} (22°C) ≈1000kg.m^{-3}

l_{canal}, la longueur de la canalisation considérée (m)

D_H le diamètre hydraulique de la canalisation considérée. Pour une canalisation circulaire, D_H = d, avec d le diamètre de la canalisation (m)

λ_{frott}, le coefficient de pertes de charge par frottement.

Le coefficient de pertes de charge par frottement, λ_{frott} dépend de la rugosité de la paroi et du nombre de Reynolds du fluide. Pour Re < 2000, λ_{frott} peut être calculé par la relation de Hagen-Poiseuille :

$$\lambda_{\text{frott}} = \frac{64}{Re}$$

Pour Re > 2000, λ_{frott} est donné par des abaques [188].

Les pertes de charges régulières ont été estimées dans les canalisations en amont et en aval du mélangeur rapide. Les tuyaux sont en PVC. La rugosité est estimée à 0,007mm [187]. Il s'agit de canalisation circulaire de diamètre interne 4mm. En amont du mélangeur, la longueur de tuyau entre le capteur de pression et l'entrée du mélangeur est estimée à 50cm tandis que celle en sortie du mélangeur est estimée à 20cm. Finalement, les pertes de charge régulières sont faibles pour les débits considérés (Tableau 3-16). Les valeurs ont été confirmées par des mesures de pression dans les canalisations en l'absence du mélangeur rapide.

Q_e (L/h)	Amont du mélangeur			Aval du mélangeur			$\Delta P_{régulière}$ totales (Pa)
	Re	λ_{frott}	$\Delta P_{régulière}$ (Pa)	Re_S	λ_{frott}	$\Delta P_{régulière}$ (Pa)	
6	551	0,116	128	1102	0,058	102	230
8	735	0,087	170	1469	0,044	136	306
10	918	0,070	213	1836	0,035	170	383
15	1377	0,046	319	2754	0,044	484	083
20	1836	0,035	426	3673	0,041	801	1227
30	2754	0,044	1209	5509	0,038	1671	2880

Tableau 3-16 : Pertes de charge régulières calculées en fonction du débit d'alimentation des fluides.

3.6.2.4.1.2. Pertes de charge singulières [188]

Les pertes de charge singulières sont générées par des changements de géométrie des canalisations. En certaines zones du réseau, les parois présentent alors des formes telles que le fluide n'épouse pas l'espace qui lui est offert ; il se produit des décollements et la carte des vitesses du fluide est détruite. La reconstitution d'une nouvelle carte des vitesses, relativement uniforme, exige un apport d'énergie. Les pertes de charge singulières $\Delta P_{singulière}$ se calculent d'une façon similaire aux pertes de charge régulières :

$$\Delta P_{singulière} = K_{sing} * \frac{1}{2}\rho_f u^2$$

Le coefficient K dépend de la géométrie de la singularité.

Pour nos mélangeurs rapides, trois singularités différentes peuvent être observées (deux sont visibles sur les plans fournis en annexe 1) :

- Un coude à 90° associé à un rétrécissement qui permet de passer d'un tuyau d'alimentation cylindrique de 4mm de diamètre à un canal à section carrée de 1mm de côté qui permet au fluide d'accéder à la chambre de mélange (visible sur le plan en annexe 1 et similaire pour les trois géométries de mélangeur).
- Le rétrécissement en sortie de la chambre de mélange qui peut être conique ou brusque (visible sur les plans des mélangeurs HRB1 etHRC1).
- Un élargissement en sortie du mélangeur qui permet de passer du canal cylindrique de sortie de 2mm de diamètre à un tuyau en PVC cylindrique de diamètre 4mm (non visible sur les plans). Cet élargissement est brutal (passage de 2mm à 4mm) pour le mélangeur à rétrécissement brusque et progressif (passage de 2 mm à 2,75 mm puis de 2,75mm à 4mm) pour les deux autres mélangeurs.

<u>Pertes de charge liées aux rétrécissements :</u>

La vitesse considérée dans le calcul des pertes de charge est la vitesse du fluide après le rétrécissement.

Dans le cas d'un rétrécissement brusque, on a pour Re > 7000 :

$$K_{sing,RB} = 0.5\left(1 - \left(\frac{d_{2,R}}{d_{1,R}}\right)^2\right)$$

avec $d_{2,R}$ le diamètre de la canalisation après le rétrécissement (m) et $d_{1,R}$ celle avant le rétrécissement.

Pour Re < 7000 - notre cas, K est donné par des abaques.

Dans le cas d'un rétrécissement conique, on a

$$K_{sing,RC} = K'\left(1 - \left(\frac{d_{2,R}}{d_{1,R}}\right)^2\right)$$

avec K' une constante dépendant de l'angle d'ouverture et de la hauteur du cône de rétrécissement. Dans notre cas, K' = 0,1.

La perte de charge provoquée par le rétrécissement en sortie de chambre participe en partie au phénomène de mélange. Elle n'est donc pas soustraite aux pertes de charge globales.

Pertes de charge liées aux élargissements :

La vitesse considérée dans le calcul des pertes de charge est la vitesse du fluide avant l'élargissement.

Pour Re ≥ 3500, $K_{sing,E}$ peut être calculé par la formule :

$$K_{sing,E} = \left(1 - \left(\frac{d_{1,E}}{d_{2,E}}\right)^2\right)^2$$

avec $d_{1,E}$ le diamètre de la canalisation avant l'élargissement (m) et $d_{2,E}$ celui après le rétrécissement.

Pour Re < 3500, $K_{sing,E}$ est donné par des abaques.

Le Tableau 3-17résume les pertes de charges calculées pour les trois géométries de mélangeur, aux différents débits étudiés.

Géométrie	Q_e (L/h)	$K_{sing,E1}$	$K_{sing,E2}$	$\Delta P_{singulière}$ (Pa)
HRB1	6	1,1		619
	8	0,65		650
	10	0,56		880
	15	0,56		1979
	20	0,56		3518
	30	0,56		7916
HRC1 HRD1	6	0,57		426
	8	0,26	0,3	344
	10	0,22	0,28	469
	15	0,22	0,28	1054
	20	0,22	0,28	1875
	30	0,22	0,28	4218

Tableau 3-17 : Pertes de charge liées à l'élargissement en sortie du mélangeur.

Pertes de charge liées au coude :

La géométrie de cette singularité dans notre mélangeur est complexe car en plus d'avoir un coude à 90°C, il y a un rétrécissement et un changement de géométrie des canalisations (on passe d'une canalisation cylindrique de 4mm de diamètre à une canalisation à section carrée de 1mm de côté). Il a été décidé de simplifier cette géométrie en un coude à 90°C reliant deux canalisations à section carrée de côté respectif 4mm et 1mm.

La vitesse considérée dans le calcul des pertes de charge est la vitesse du fluide avant le coude.

Le coefficient de pertes de charge de ce type de singularité se calcule par la formule :

$$K_{coude} = k_r k_{Re} K'$$

avec k_r un coefficient dépendant de la rugosité des parois que nous prenons égal à 1, k_{Re} un coefficient dépendant du nombre de Reynolds et du coefficient de perte de charge par frottement selon la formule $k_{Re} = 45*\lambda_{frott}$ et K', un coefficient dépendant du rapport des dimensions entre l'entrée et la sortie du coude que nous prenons égal à 2.

Finalement, les pertes de charge liées au coude sont données dans le Tableau 3-18.

Q_e (L/h)	K_{coude}	$\Delta P_{singulière}$ (Pa)
6	10,5	184
8	7,8	245
10	6,3	306
15	4,2	460
20	3,1	613
30	4,0	1741

Tableau 3-18 : Pertes de charge liées au coude en amont de la chambre de mélange.

3.6.2.4.1.3. Calcul des pertes de charge liées à l'installation expérimentale

Finalement, en sommant les différentes pertes de charge calculées, nous avons une estimation des pertes de charge liées uniquement à l'installation expérimentale et aux géométries des connecteurs $\Delta P_{géométrie}$ et ne participant donc pas au mélange (Tableau

3-19). Plus le débit d'entrée des réactifs est faible, plus la part des pertes de charge liées à l'installation est importante.

Q_e (L/h)	$\Delta P_{géométrie}$ (Pa)			$\Delta P_{mesurée}$ (Pa)		
	HRB1	HRC1	HRD1	HRB1	HRC1	HRD1
6	1033	840	583	1350	950	660
8	1202	896	852	3250	2880	1880
10	1569	1158	1158	7000	5560	4330
15	3242	2317	2317	21250	16750	15170
20	5358	3715	3715	39170	32670	30420
30	12538	8836	8836	92250	72500	66500

Tableau 3-19 : Pertes de charge totales $\Delta P_{géométrie}$ liées à l'installation et ne participant pas au mélange et pertes de charge expérimentales $\Delta P_{mesurée}$.

3.6.2.4.2. *Evolution du temps de mélange en fonction de la puissance spécifique dissipée dans la chambre de mélange.*

Classiquement l'efficacité du mélange se traduit par une relation entre le temps de mélange et la puissance spécifique dissipée dans la zone de mélange ε ($W.kg^{-1}$). En effet, seule une partie de la perte de charge totale est utilisée pour le mélange, cette part dépendant de la géométrie du mélangeur.

Le calcul de la puissance spécifique dissipée demande la connaissance de la différence de pression $\Delta P_{mélange}$ entre l'entrée et la sortie de la chambre de mélange. Elle est estimée en soustrayant les pertes de charge liées à l'installation (calculées dans la partie 3.6.2.4.1) à la différence de pression totale mesurée par les capteurs de pression.

D'autre part, le volume de la zone de mélange doit être estimé. Pour les mélangeurs à rétrécissement, il a été approximé par le volume de la chambre de mélange, c'est-à-dire le volume situé avant le début de la conduite cylindrique de sortie (Figure 3-27). Le choix de ce volume a été confirmé par les simulations numériques de l'écoulement (partie 3.7).

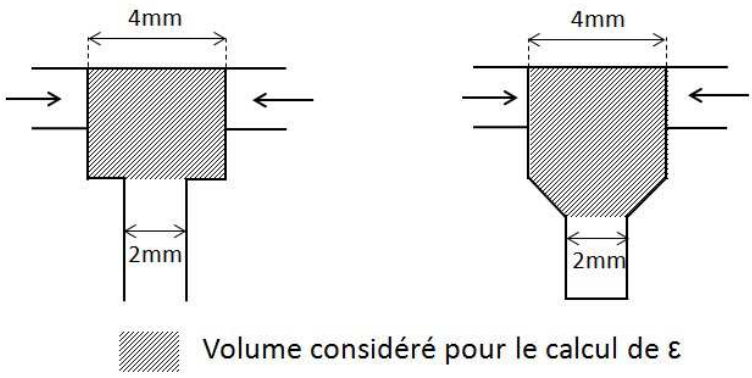


Figure 3-27 : Volume considéré pour le calcul de la puissance spécifique dissipée dans les mélangeurs à rétrécissement.

Le choix d'un volume de mélange pour le mélangeur sans rétrécissement est plus délicat. En première approximation et afin de comparer les temps de mélange entre eux, il a été décidé d'utiliser le volume de la zone de mélange du mélangeur à rétrécissement conique pour le mélangeur sans rétrécissement (hypothèse de calcul à iso-volume).

D'après les théories de la turbulence exposées dans les parties1.1.1 et 3.5, le temps de micro-mélange devrait être proportionnel au temps $\sqrt{\frac{\nu}{\varepsilon}}$. Il s'agit donc de vérifier cette proportionnalité pour nos différents mélangeurs (Figure 3-28). Pour des puissances spécifiques dissipées élevées (débits entrant supérieurs à 10L/h), la relation est vérifiée pour les deux mélangeurs à rétrécissement brusque et conique. Pour les plus faibles débits d'entrée, et donc des puissances spécifiques dissipées plus faibles, la relation ne semble plus vérifiée. Nous avions noté, dans la partie 3.4.2, que pour des faibles débits d'alimentation dans les mélangeurs à rétrécissement, par calcul du nombre de Reynolds pour le diamètre de la chambre de mélange, le régime turbulent n'était plus assuré. Cela a certainement un impact sur la dynamique de mélange. Le modèle d'engouffrement ne serait alors plus valable pour les faibles débits d'alimentation des réactifs (Q_e<10 L/h).

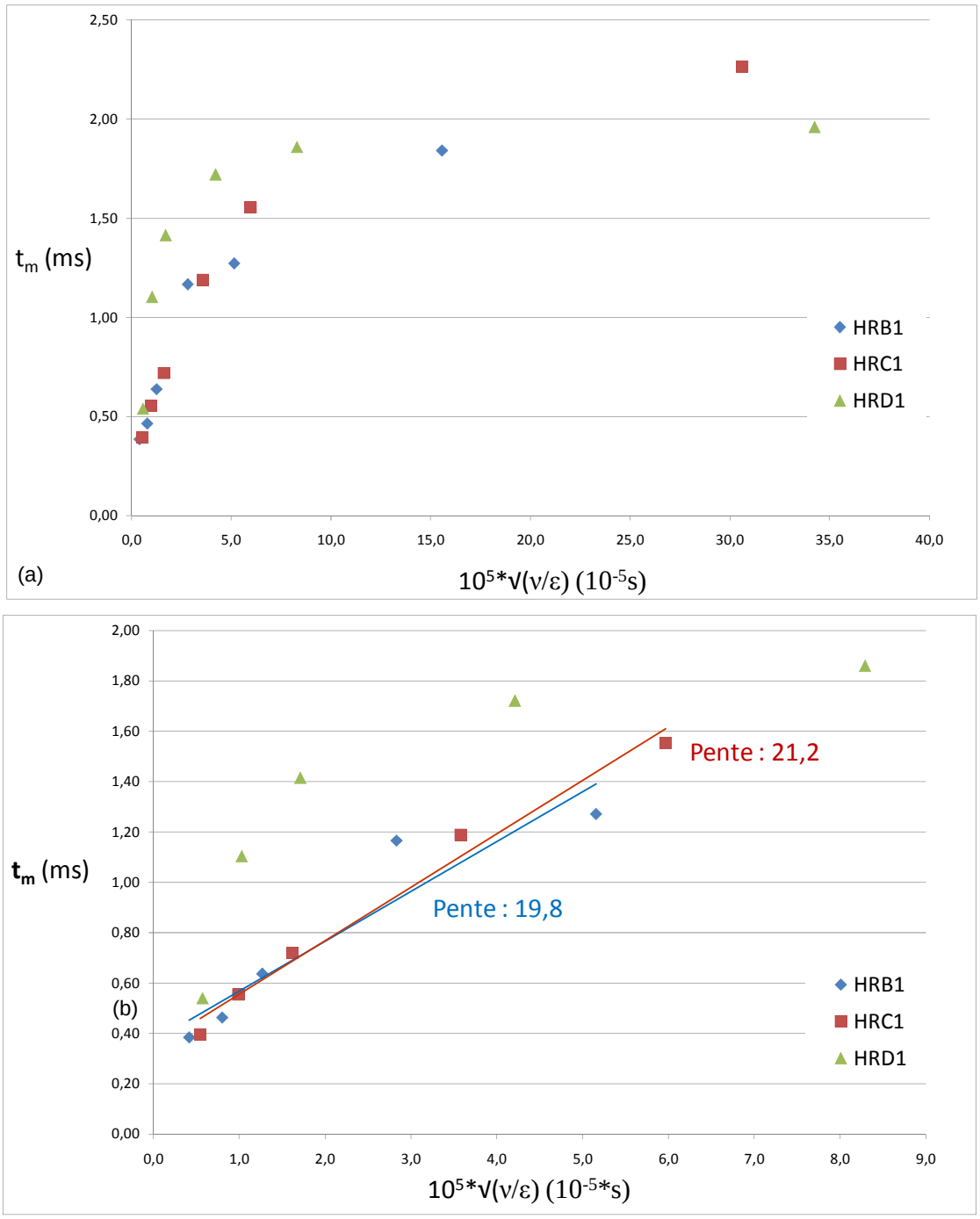


Figure 3-28 : Variation du temps de mélange avec $\sqrt{\frac{\nu}{\varepsilon}}$ pour les trois géométries de mélangeurs étudiées. (a) Sur toute la gamme de ε étudiée, (b) Zoom pour les puissances spécifiques élevées (Q_e≥10L/h).

Pour les mesures avec Q_e≥10L/h, une régression linéaire fournit pour les deux mélangeurs à rétrécissement des relations très proches :

- Pour HRB1 : $t_m = 19.8\sqrt{\frac{\nu}{\varepsilon}}$

- Pour HRC1 : $t_m = 21.2\sqrt{\frac{\nu}{\varepsilon}}$

Ce résultat confirme la proximité des valeurs expérimentales des indices de ségrégation des deux mélangeurs pour un même jeu de concentrations (parties3.4.1 et 3.4.2). Remarquons que les droites ne semblent pas passer par l'origine. Kashi et al. [56] ont également fait ce constat (partie 1.1.4). A nouveau, rien ne prouve qu'un temps de mélange nul sera atteint lorsque les puissances spécifiques dissipées deviennent très importantes dans les mélangeurs. Dans notre modèle nous ne considérons que les phénomènes d'engouffrement. Or, lorsque la puissance spécifique dissipée devient très importante dans le mélangeur, d'autres processus de mélange deviennent limitants tels que la diffusion des espèces d'un paquet de fluide à un autre. Par ailleurs lorsque les pressions mesurées sont faibles, la part liée aux pertes de charge dans les canalisations en amont et en aval de la chambre de mélange est plus importante. Il y a alors une forte imprécision sur le calcul de $\sqrt{\frac{\nu}{\varepsilon}}$. Il s'agirait alors de connaître avec plus de précision la puissance spécifique dissipée dans le volume de mélange, notamment par des simulations numériques de l'écoulement.

Nous pouvons noter que les relations trouvées sont proches de celles proposées par Baldyga [70] :

$$t_m = 17.2\sqrt{\frac{\nu}{\varepsilon}}$$

Les différences dans les pentes peuvent être considérées comme négligeables (au vu des différentes hypothèses effectuées pour la cinétique de la réaction de Dushman, la dissociation totale de l'acide sulfurique et le calcul des pertes de charge dues à la géométrie du mélangeur).

Pour le mélangeur sans rétrécissement, une telle relation entre t_m et $\sqrt{\frac{\nu}{\varepsilon}}$ n'est pas observée. Pourtant pour ce mélangeur, le régime turbulent est toujours présent dans la zone de mélange pour tous les débits volumiques étudiés. Un autre phénomène semble entrer en jeu qui modifie la dynamique globale de mélange.

Afin de comprendre ces différences entre le mélangeur sans rétrécissement et les mélangeurs avec rétrécissement, des simulations numériques de l'écoulement ont été réalisées en interne dans l'entreprise Solvay.

3.7. Comparaison du modèle de l'engouffrement avec une simulation numérique de l'écoulement

Des simulations numériques de l'écoulement ont été réalisées en interne à Solvay par Marc Bagnaro, spécialiste de la CFD (Computational Fluid Dynamics) sur les trois géométries de mélangeur. Puisqu'il s'agit d'une étude externe à ce travail de thèse, nous n'en décrirons que les principaux résultats, pour les mettre en relation avec les nôtres.

L'étude a été réalisée en supposant un régime permanent parfait et donc en considérant les débits d'entrée des réactifs constants dans le temps (fonctionnement des pompes sans à-coups ni fluctuations). L'écoulement est modélisé sans réaction chimique et fournit directement des temps de mélange. Le modèle RNG (Re-Normalisation Group) est utilisé pour les simulations RANS (Reynolds Averaged Navier-Stokes) afin de modéliser l'effet de la turbulence sur l'écoulement moyen.

Dans un premier temps, le macro-mélange a été modélisé en utilisant un scalaire passif, la fraction de mélange f qui représente la fraction de fluide provenant d'une des entrées du mélangeur (l'entrée 1). La Figure 3-29 représente les cartes de fraction moyenne de mélange pour les trois géométries de mélangeur pour un débit d'entrée des réactifs de 15L/h sur chaque alimentation.

Nous pouvons constater dans les mélangeurs avec chambre et rétrécissement un étirement et un enroulement des fluides des deux entrées plus marqués que pour le mélangeur sans rétrécissement. De plus les zones de forts gradients où le mélange est le plus intense sont limitées au haut de la chambre de mélange. Dans le mélangeur sans rétrécissement, les gradients de concentration persistent assez bas dans le mélangeur. De plus deux veines de fluide hélicoïdales se forment. Cet écoulement différent peut expliquer pourquoi le modèle de l'engouffrement n'a pas fonctionné pour cette géométrie. Le macro-mélange ainsi que le méso-mélange doivent y jouer un rôle plus important. Or ces phénomènes ne sont pas pris en compte dans notre modèle de l'engouffrement. La présence d'un rétrécissement intensifie le mélange en le concentrant dans le haut de la chambre de mélange. Afin de mieux quantifier l'intensité du mélange, le coefficient de variation de <f>, rapport de l'écart type de f par sa valeur moyenne est calculé 1mm après la sortie de la chambre de mélange à rétrécissement conique, 2mm après la sortie de la chambre de mélange à rétrécissement brusque (Figure 3-30) et 4mm depuis le haut du mélangeur pour celui sans rétrécissement.

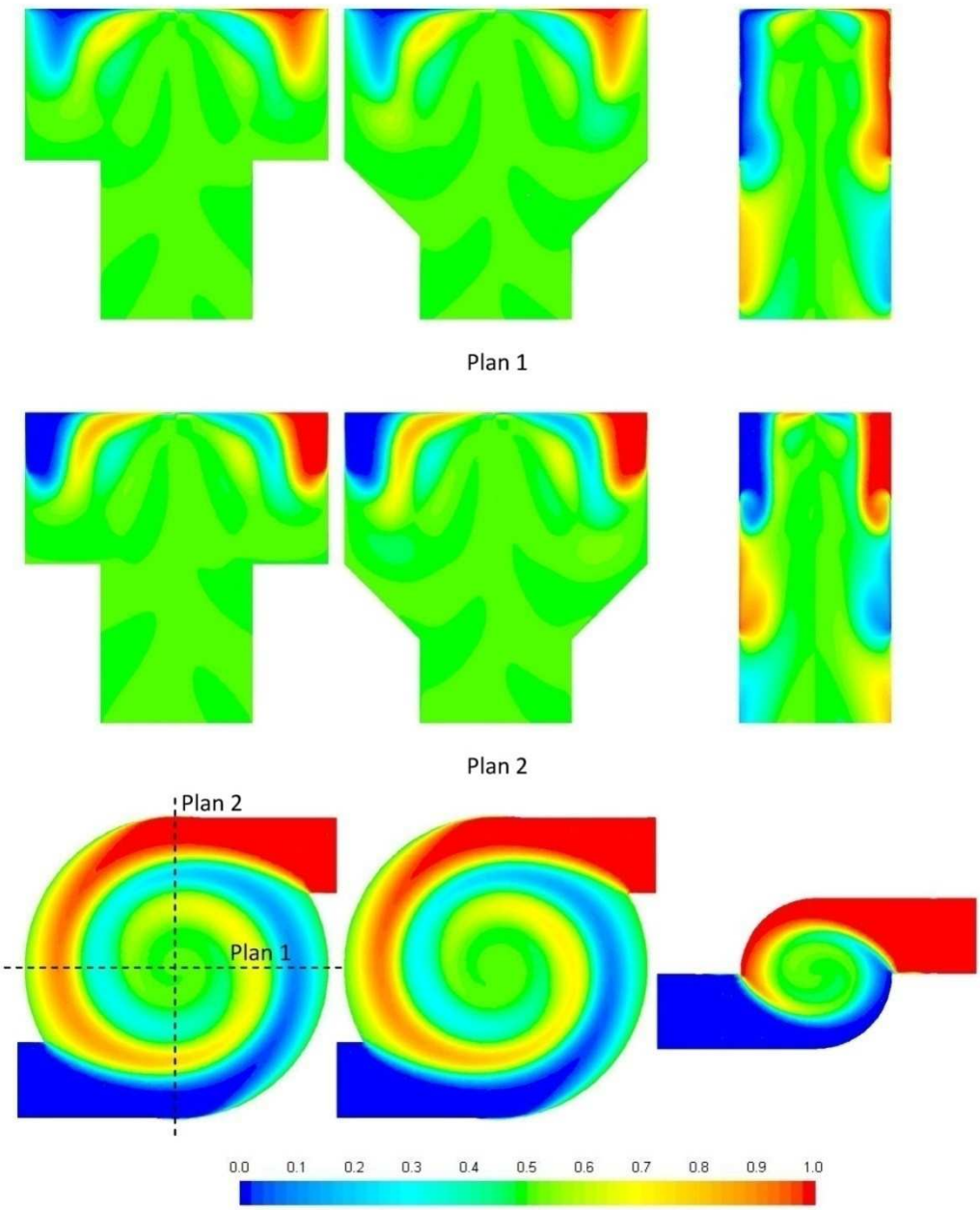


Figure 3-29 : Fraction de mélange moyenne <f> pour un débit Q_e=15L/h.

Les coefficients de variation de <f> sont très faibles après la sortie de la chambre de mélange pour les mélangeurs à rétrécissement. Directement en sortie de chambre, ils sont compris entre 1 et 2% pour toute la gamme de débits étudiés. Ainsi nous pouvons dire que le mélange est réalisé dans la chambre. Cela valide notre choix pour le volume considéré dans le calcul de la puissance spécifique dissipée (partie 3.6.2). En l'absence de chambre et de rétrécissement, le mélange se poursuit sur une plus grande distance le long du tube de sortie. Pour toutes les géométries, le coefficient de variation augmente en sortie de chambre avec le débit du fluide à cause de la compétition entre temps de mélange et temps de passage.

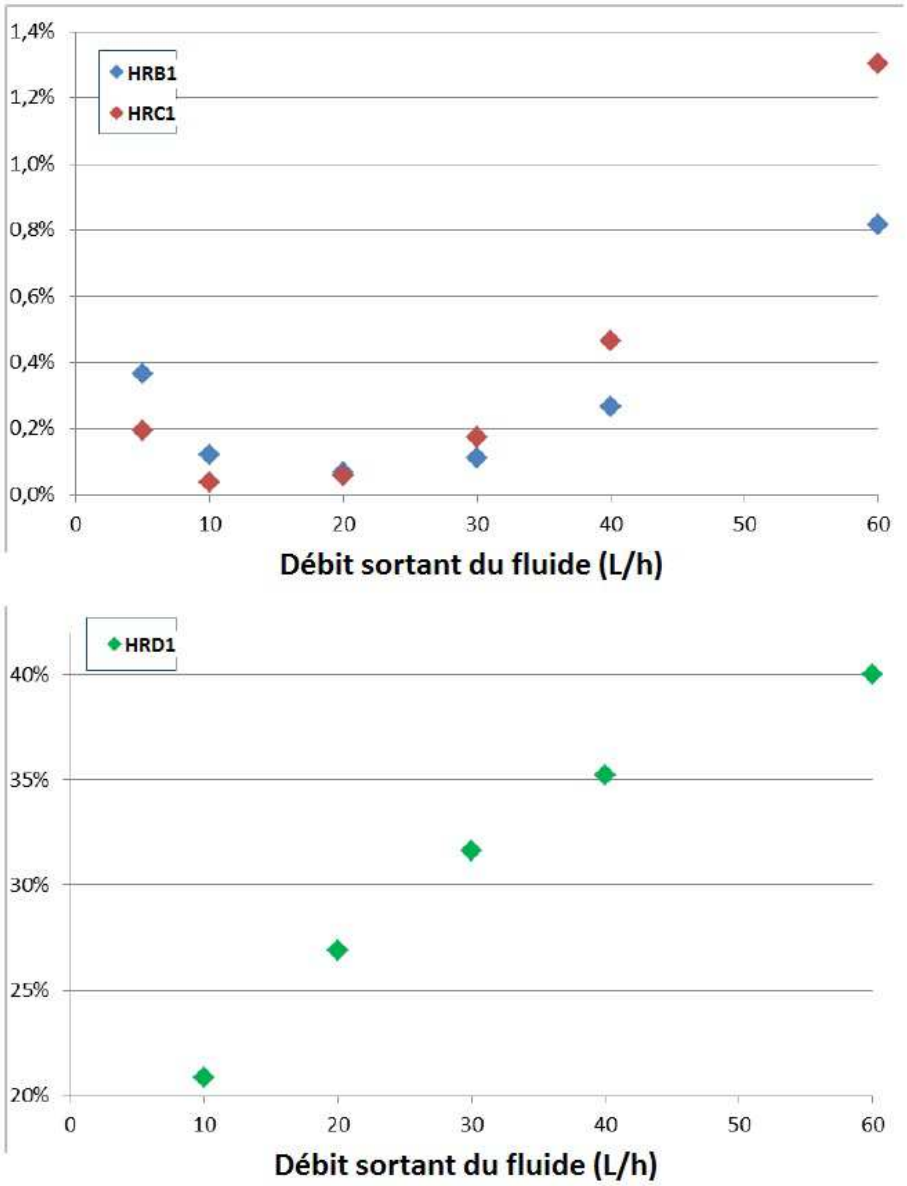


Figure 3-30 : Coefficient de variation de <f> à 4mm du haut du mélangeur en fonction du débit de sortie du fluide.

L'étude du macro-mélange par une fraction de mélange apporte donc deux informations :

- Le mélange est quasiment entièrement réalisé dans la chambre de mélange lorsqu'un rétrécissement est présent. Cela valide l'hypothèse faite pour le calcul de la puissance spécifique dissipée
- L'écoulement des fluides dans le cas du mélangeur sans rétrécissement est particulier avec deux veines de fluide hélicoïdales qui s'enroulent le long du canal de sortie. Cet écoulement différent peut expliquer pourquoi le modèle de l'engouffrement n'a pas fonctionné pour cette géométrie de mélangeur. Le méso-mélange doit jouer

un rôle plus important pour cette géométrie et ce phénomène n'est pas pris en compte dans le modèle de l'engouffrement utilisé.

La CFD propose deux moyens de calculer le temps de mélange. Le premier (méthode 1) consiste à utiliser la relation de Baldyga $t_m = 17.2\sqrt{\frac{\nu}{\varepsilon}}$ en prenant pour ε la valeur moyenne calculée par le modèle de turbulence. Le calcul de ε est effectué en utilisant les mêmes volumes de mélange que ceux utilisés pour le calcul à partir des mesures expérimentales de pertes de charge. Le second moyen (méthode 2) s'appuie sur un modèle basé sur le calcul effectif de la variance de la concentration, le "Turbulent Mixer Model" (TMM), développé par Baldyga [5]. Nous ne rentrerons pas dans les détails de ce modèle. Il modélise la décroissance de la variance de concentration d'un scalaire passif. Ce modèle prend en compte les différentes échelles de mélanges en décomposant le spectre de l'énergie en plusieurs régions : la zone convective-inertielle, la zone convective-visqueuse et la zone de diffusion visqueuse (partie 1.1.1). Les temps de mélange calculés par ces deux méthodes sont comparés à ceux trouvés par le modèle de l'engouffrement (Tableau 3-20).

Les temps de mélange trouvés par le modèle de l'engouffrement sont du même ordre de grandeur que ceux trouvés par le TMM en particulier pour les mélangeurs à rétrécissement. En revanche, ceux déduits de la puissance spécifique moyenne fournie par le modèle de turbulence et la relation de Baldyga sont environ d'un facteur 3 inférieurs à ceux déduits du TMM. Les simulations CFD apparaissent cohérentes avec notre modèle de mélange pour les deux mélangeurs à chambre et rétrécissement.

Géométrie	Q_e (L/h)	t_m méthode 1 (ms)	t_m méthode 2 (ms)	t_m modèle engouffrement (ms)
HRB1	5	0,9	2,5	
	6			1,8
	10	0,3	0,9	1,2
	15	0,2	0,5	0,6
	20	0,1	0,4	0,5
	30	0,1	0,2	0,4
HRC1	5	1,0	2,8	
	6			2,3
	10	0,4	1,0	1,2
	15	0,2	0,6	0,7
	20	0,2	0,4	0,6
	30	0,1	0,3	0,4
HRD1	5	1,6	4,4	
	6			2,0
	10	0,6	1,7	1,7
	15	0,3	0,9	1,4
	20	0,2	0,6	1,1
	30	0,1	0,4	0,5

Tableau 3-20 : Comparaison des temps de mélanges obtenus par la simulation numérique à ceux déduits de nos mesures d'indices de ségrégation par notre modèle d'engouffrement.

3.8.Conclusions

Nous avons développé un modèle permettant de relier une mesure d'indice de ségrégation pour le système réactionnel de Villermaux-Dushman à un temps de mélange, paramètre physique ne dépendant que de la géométrie du mélangeur et du débit d'injection des fluides. C'est un modèle d'engouffrement, cas particulier d'un modèle général de mélange intégrant l'engouffrement mutuel de paquets de fluide, leur déformation par étirement et la diffusion des espèces entre eux. Le modèle de l'engouffrement s'appuie sur une description physique des phénomènes de mélange. Il a été mis au point en interprétant la dissipation de l'énergie turbulente comme une succession en cascade de différents phénomènes physiques

participant au mélange (formation de tourbillons de fluide et réduction de leur taille, diffusion d'espèces entre des paquets de fluide d'origine et donc de compositions différents). Nous nous sommes placés dans le cas particulier où le nombre de Schmidt est inférieur à 4000. Le phénomène d'engouffrement limite alors le mélange, ce qui simplifie le modèle. Nous avons utilisé une version adaptée à des débits volumiques proches (dans les faits, identiques) des deux fluides alimentant un mélangeur continu (équivalant à deux volumes proches dans un mélangeur fermé), alors qu'est souvent développée la situation du mélange d'un petit volume de l'un de fluides dans un excès de l'autre. Nous avons fait l'hypothèse d'un écoulement piston. Le macro-mélange est supposé parfait et nous avons négligé les phénomènes de méso-mélange.

Pour l'exploitation de mesures d'indices de ségrégation pour le système de réactions compétitives et parallèles de Villermaux et Dushman, il fallait opter pour une expression cinétique de la réaction de Dushman : nous avons choisi celle d'ordre global 5 proposée par Guichardon, avec une constante de vitesse qui dépend de la force ionique de la solution, dont la valeur varie significativement puisque les deux réactions transforment des réactifs ioniques en espèces neutres.

Le modèle a été codé sous Matlab. Un temps de mélange est alors associé à chaque indice de ségrégation mesuré expérimentalement. Les temps de mélange trouvés à partir d'indices de ségrégation mesurés pour un même débit d'entrée des réactifs mais des concentrations différentes sont proches. Nous pouvons estimer les erreurs sur le temps de mélange à 25%. Pour les différents débits et géométries étudiés, le temps de mélange est de l'ordre de la milliseconde, inférieur au temps de passage dans la chambre pour les deux mélangeurs à chambre et rétrécissement. Il décroît avec l'augmentation des débits d'alimentation des fluides. A même débit, celui trouvé pour le mélangeur droit est significativement supérieur à ceux des deux mélangeurs avec chambre et rétrécissement, eux-mêmes très proches l'un de l'autre.

Pour chaque géométrie et chaque débit, les temps de mélange sont rapprochés de la puissance spécifique ε dissipée dans le mélangeur. Celle-ci est déduite des mesures de pertes de charge, diminuées de celles dues aux longueurs et singularités (coudes, connectiques) de l'installation en amont et en aval de la zone de mélange, et qui donc ne participent pas à ce dernier.

Pour les mélangeurs à rétrécissement brusque et conique, pour des débits supérieurs à 10L/h, le temps de mélange est proportionnel à $\sqrt{\frac{\nu}{\varepsilon}}$, ce qui est cohérent avec la relation établie par Baldyga. Pour des débits inférieurs à 10L/h, le régime d'écoulement n'est plus

complètement turbulent ce qui peut perturber la dynamique de mélange. Le modèle n'est alors plus valable. Une telle relation n'a pu être trouvée pour le mélangeur sans rétrécissement.

Les résultats obtenus par le modèle de l'engouffrement ont été comparés aux simulations numériques réalisées en interne à Solvay. Ces simulations confirment que le mélange est bien terminé dans la chambre de mélange lorsqu'un rétrécissement est présent. Ceci a permis de valider le choix que nous avions fait pour le volume de la zone de mélange pour ces géométries de mélangeur. Les temps de mélange trouvés par la simulation numérique et le modèle de l'engouffrement associé aux résultats expérimentaux sont du même ordre de grandeur. Ainsi le modèle de l'engouffrement semble adapté pour avoir une estimation du temps de mélange dans les mélangeurs à rétrécissement lorsque l'on est en régime turbulent.

D'autre part, l'écoulement dans le mélangeur sans rétrécissement se distingue des écoulements dans les mélangeurs avec rétrécissement. On a formation de deux veines de fluide hélicoïdales qui s'enroulent. La dynamique de mélange est alors perturbée. On peut imaginer un rôle plus limitant du macro- et du méso-mélange, ce qui introduit des temps caractéristiques supplémentaires.

4. Impact du mélange sur les propriétés de particules d'oxydes mixtes de cérium et de zirconium.

4.1.Introduction

Les particules synthétisées dans le cadre de cette thèse sont utilisées dans les pots catalytiques trois voies (partie 1.3.1.3). Par conséquent, la stabilité des matériaux pour des températures supérieures à 800°C ainsi que leur capacité à se réduire facilement sont deux propriétés essentielles des particules synthétisées. Comme nous l'avons vu dans le chapitre bibliographique, la formation d'un oxyde mixte de cérium et de zirconium permet d'améliorer la tenue en température du matériau. D'autre part, les déformations du réseau cristallin de l'oxyde de cérium, induites par l'incorporation de zirconium, augmentent la mobilité des atomes d'oxygène favorisant la réductibilité du matériau à plus basse température que pour un oxyde pur.

Dans le cas d'une précipitation, comme nous l'avons vu dans la partie 1.2.4, les conditions de mélange peuvent avoir une influence sur les sursaturations locales engendrées et donc sur la compétition entre les cinétiques de nucléation et de croissance. Or cette compétition pilote la taille des particules produites, leur structure ou encore l'incorporation d'impuretés présentes dans les solutions mères. Pour un co-précipité, le degré d'homogénéité de la solution solide formée peut également dépendre des conditions de mélange. Enfin l'agglomération possible des particules entre elles pourra varier en fonction de la turbulence engendrée dans le réacteur de précipitation, de la composition chimique de la solution après précipitation des particules ou encore des échelles de Kolmogorov atteintes.

Des essais préliminaires réalisés au Centre de Recherche et d'Innovation de Solvay à Aubervilliers ont montré une nette amélioration des propriétés catalytiques des matériaux lorsque la synthèse a lieu dans leur installation de mélange rapide par rapport à une synthèse "classique" en réacteur semi-fermé agité.

Dans un premier temps, des synthèses dans différentes conditions de mélange ont été réalisées pour une composition d'oxydes mixtes de cérium et zirconium dopés au lanthane et à l'yttrium. L'objectif est de mettre en évidence l'impact du mélange sur la structure et la composition des particules ayant suivi l'ensemble du procédé industriel en lien avec leurs propriétés catalytiques.

Les caractéristiques des produits formés directement en sortie du réacteur de précipitation seront ensuite étudiées en fonction des conditions de mélange.

Enfin, par une analyse thermodynamique prenant en compte les équilibres de complexation et de précipitation des espèces en présence dans les solutions mères, nous tenterons de mettre en évidence l'impact du mélange sur les sursaturations des solutions, moteur de la précipitation des particules.

4.2.Impact du mélange sur les propriétés catalytiques des particules.

4.2.1. Procédé de synthèse des particules

4.2.1.1. Composition des solutions mères

Dans un premier temps, nous avons choisi de synthétiser des particules de **composition finale $Ce_{0,25}Zr_{0,70}La_{0,02}Y_{0,03}O_{2-d}$**. L'ajout de dopants améliore les propriétés catalytiques en réduisant la température maximale de réductibilité (partie 1.3.2.2). Par ailleurs, ces particules ne se démixent pas à haute température de calcination (1000°C) comme cela peut être le cas des particules non dopées et riches en cérium.

Les co-précipitations sont réalisées en mélangeant une solution d'ammoniac et une solution de nitrates de cérium(IV), zirconium, yttrium et lanthane, appelé "mélange de co-nitrates". Les différentes solutions utilisées pour les synthèses présentées dans cette thèse, sont fournies par Solvay.

La solution de nitrates de cérium (IV) peut contenir une faible proportion de Ce(III) notamment si la solution a été conservée un long moment. Dans la solution de nitrates de zirconium, l'ion métallique est partiellement hydrolysé (partie 4.4.2.3).

Le mélange de co-nitrates est réalisé afin d'obtenir à la fin du procédé de synthèse 60g de particules (d'oxydes) par litre de solution mélangée. Finalement, il est composé de $C_{Ce^{4+},0}$=0,20mol/L, $C_{Ce^{3+},0}$=0,01mol/L, $C_{Zr^{4+},0}$=0,59mol/L, $C_{Y^{3+},0}$=0,03mol/L, $C_{La^{3+},0}$=0,02mol/L et $C_{H^{+},0}$=0,08mol/L.

Enfin, la solution d'ammoniac est préparée en diluant une solution mère de concentration 10mol/L. Les synthèses sont effectuées avec un excès stœchiométrique d'ammoniac par rapport aux ions métalliques et à l'acidité libre du mélange de co-nitrates, de 40%, en supposant la pré-hydrolyse partielle du zirconium. Par conséquent, la concentration de la solution d'ammoniac est de 3,1mol/L.

4.2.1.2. Précipitation en mélangeur rapide

Deux précipitations dans un mélangeur rapide à rétrécissement brusque, dont le diamètre de la chambre de mélange est 8mm, ont été réalisées dans l'installation de mélange rapide de Solvay au Centre de Recherche et d'Innovation d'Aubervilliers (CRI Paris) pour des débits entrants des réactifs Q_e=15L/h. Le principe de cette installation est similaire à celui décrit dans la partie 2.

4.2.1.3. Précipitation en réacteur semi-fermé agité

Les précipitations sont réalisées au CRI Paris. Un réacteur agité standard en pyrex à fond hémisphérique de volume 1L est utilisé. Deux mobiles d'agitation différents sont utilisés afin de faire varier les conditions de mélange dans le réacteur : une turbine Rushton de 6,3cm de diamètre et un mobile d'agitation TTP45 à 3 pales inclinées de 6,4cm de diamètre. La vitesse d'agitation est fixée à 300 tours par minute pour tous les essais. Une sonde de pH permet de suivre l'évolution du pH au cours de la manipulation.

On place, en pied de cuve du réacteur, 400mL de la solution d'ammoniac. La précipitation est réalisée en injectant 400mL du mélange de co-nitrates à un débit de 1L/h au travers d'un tuyau de 1mm de diamètre interne dans le réacteur semi-fermé agité. Le point d'injection de la solution de co-nitrates est changé afin de varier les conditions de mélange : injection au point de décharge du mobile d'agitation ou injection "en pluie", c'est-à-dire à la surface du fluide présent dans le réacteur. Les différentes conditions de mélange étudiées sont présentées sur la Figure 4-1. La turbine Rushton favorise le cisaillement des fluides et dissipe plus d'énergie dans le réacteur que le mobile d'agitation à 3 pales inclinées qui lui améliore la circulation des fluides.

L'agitation est maintenue pendant 1 heure après la fin de l'injection du mélange de co-nitrates dans le réacteur avant la récupération de la suspension.

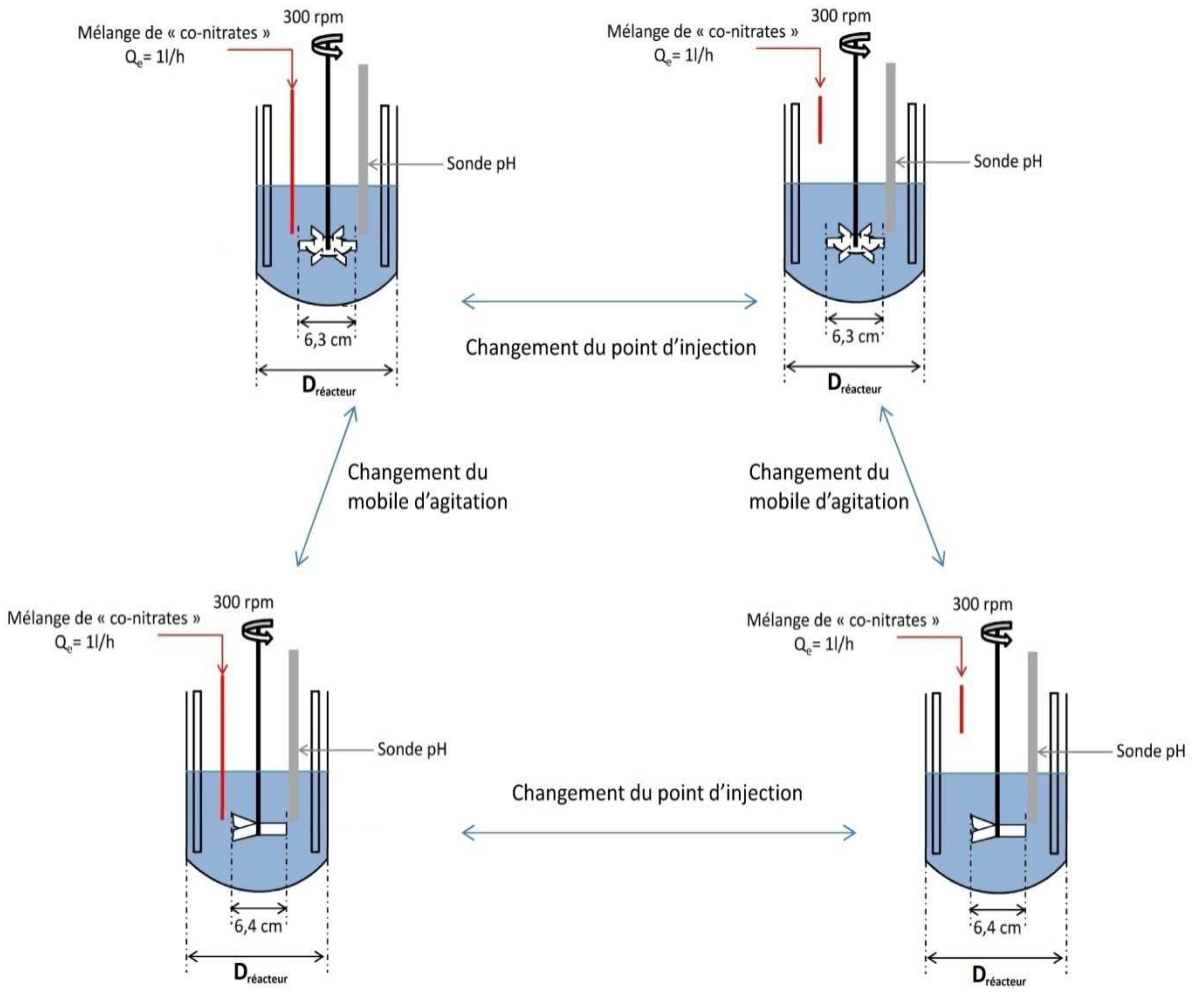


Figure 4-1 : Variation des conditions de mélange pour les synthèses en réacteur semi-fermé agité.

4.2.1.4. Mûrissement et calcination des précipités.

Suite à la précipitation en réacteur semi-fermé agité ou en mélangeur rapide, la suspension récupérée subit des étapes de mûrissement, séparation solide/liquide et transformation thermique selon un protocole fourni par Solvay qui ne sera pas détaillé dans ces travaux.

Les traitements sont identiques pour toutes les précipitations. Ainsi seules les conditions de mélange sont changées entre les différentes synthèses. Par conséquent, nous estimons que les différences constatées sur les particules calcinées trouvent leur origine durant l'étape de précipitation.

4.2.2. Méthodes de caractérisation des particules calcinées

4.2.2.1. Cristallinité

La diffraction des rayons X permet d'obtenir des informations sur la cristallinité des particules, leur phase cristalline, la taille des cristallites et les contraintes du réseau cristallin par le diagramme de Williamson Hall ou encore la dimension du paramètre de maille (annexe 6).

Les diffractogrammes sont acquis par un diffractomètre Bruker D8 utilisant une radiation au Cobalt (λ_{diff}=1.789Å) et un détecteur linéaire sensible en position (PSD) fonctionnant avec un mélange argon/méthane (90%/10%).

La spectroscopie Raman est également utilisée en complément à la diffraction des rayons X car porteuse d'informations sur les vibrations des liaisons métal-oxygène. L'utilisation de cette méthode pour la caractérisation d'oxydes mixtes de cérium et zirconium est décrite en annexe 6.

4.2.2.2. Surface spécifique et évaluation de la porosité

La surface spécifique et la porosité sont deux propriétés physiques essentielles des solides notamment pour des applications catalytiques comme c'est le cas des oxydes mixtes de cérium et zirconium. Elles sont évaluées par adsorption-désorption à basse température (77K) d'azote avec un analyseur Micromeritics ASAP 2010. Des informations sur cette technique d'analyse sont données dans l'annexe 6.

En faisant l'hypothèse de particules sphériques non poreuses (individuelles ou agglomérées mais dont la surface est accessible aux molécules d'azote), la surface spécifique peut donner une estimation de la taille des particules [189]:

$$d_p = \frac{6}{\rho_S S_{BET}}$$

avec d_p le diamètre des particules (m)

ρ_S la masse volumique des cristaux ($g.m^{-3}$)

S_{BET} la surface spécifique mesurée ($m^2.g^{-1}$)

4.2.2.3. Microscopie électronique à transmission (MET)

La microscopie électronique à transmission est utilisée afin de connaître la morphologie des particules calcinées et de vérifier la cohérence de l'estimation de la taille des particules entre MET, estimation de la taille des cristallites par l'analyse des diffractogramme et évaluation d'une taille moyenne d'après la surface spécifique.

Par ailleurs, elle est couplée à une analyse dispersive en énergie (EDX) afin d'avoir une estimation semi-quantitative de la composition des particules (annexe 6).

Les échantillons sont préparés en dispersant une faible quantité de poudre dans de l'eau permutée aux ultrasons à 225W pendant 5 minutes environ. La suspension obtenue est déposée sur une grille mince en cuivre avec une membrane en formvar, elle-même recouverte de carbone.

L'appareil utilisé est un Tecnai F20ST de chez FEI.

4.2.2.4. Réduction en température programmée

La Réduction en Température Programmée (TPR) est une technique permettant d'évaluer les performances catalytiques de matériaux. Les analyses sont réalisées chez Solvay.

Le matériau est chauffé sous un flux de dihydrogène. L'oxyde de cérium est alors réduit selon la réaction :

$$2\ CeO_2 + H_2 \rightarrow Ce_2O_3 + H_2O \quad \text{(IV)}$$

La quantité de dihydrogène consommé est mesurée en fonction de la température. A haute température de calcination lorsque cette quantité de dihydrogène consommé n'évolue plus, nous estimons que l'oxyde de cérium a été entièrement réduit. Deux informations sont ainsi obtenues : la quantité totale de dihydrogène consommé et la température pour laquelle la vitesse de consommation de dihydrogène est maximale (T_{max}).

D'après la réaction (IV), la quantité totale de dihydrogène consommé dépend de la quantité de Ce(IV) présent dans la particule et donc du rapport Ce(IV)/Ce(III).

La température maximale de réductibilité dépend d'un plus grand nombre de facteurs. En effet, la réduction de l'oxyde de cérium est un processus de surface qui se déroule principalement à des températures supérieures à 600°C pour des oxydes de cérium purs

[110].Par conséquent plus la surface du matériau est importante, plus la réduction du matériau est facilitée [144], diminuant la valeur de T_{max}. L'incorporation de zirconium ou de trivalents dans le réseau cristallin d'un oxyde de cérium diminue T_{max} [110, 190]. Ceci est dû à la déformation du réseau cristallin de l'oxyde de cérium et à la création de lacunes en oxygène (voir partie 1.3.2.2), qui augmentent la mobilité des atomes d'oxygène. Leur participation au processus de surface demande alors moins d'énergie, ce qui diminue de manière conséquente la température maximale de réductibilité. Cependant, pour que ces effets soient maximisés, il faut que les particules soient les plus homogènes possibles. La présence de zones riches en certains composés ou un enrichissement en surface dégradent les performances catalytiques globales du matériau [127].

4.2.2.5. Mesure du potentiel zêta des particules

La charge de surface des particules est étudiée par la mesure du potentiel zêta avec un NanoZS produit par la société Malvern. Les surfaces des oxydes présentent des sites acido-basiques dont la force dépend de la nature du métal et des surfaces exposées et qui vont induire une charge à la surface des particules [191]. Cette charge attire les contre-ions présents dans la solution créant un potentiel chimique appelé potentiel zêta. Lorsqu'une particule est soumise à un champ électrique, elle migre vers l'électrode de charge opposée à sa charge de surface. La vitesse de migration de la particule dépend alors de son potentiel zêta [192].

Le potentiel zêta dépend de la densité surfacique et du pKa des sites acido-basiques en surface des particules, de la nature et de la concentration des ions ou molécules spécifiquement adsorbés, du pH de la solution aqueuse et de sa force ionique (sauf au pH de charge nulle).

Pour nos analyses, la force ionique est fixée à 0,1mol/L par des ions perchlorates ajoutés dans la solution.

En milieu très acide, le potentiel zêta d'une particule prend une valeur positive car les sites acido-basiques sont déprotonés. Au contraire, en milieu très basique, il devient négatif. On appelle alors le point de charge nulle, Pzc, le pH pour lequel le potentiel zêta s'annule. Il est égal à 8,1 pour l'oxyde de cérium [193] et approche 7 pour l'oxyde de zirconium [194, 195]. Ainsi la mesure du point de charge nulle pour nos échantillons peut fournir des informations sur la nature de la surface des particules synthétisées.

4.2.3. Evaluation des performances de mélange

L'intensité de mélange est liée à la puissance spécifique dissipée au point d'injection des réactifs (en réacteur semi-fermé agité) ou dans la chambre de mélange en mélangeur rapide. Nous l'estimons à la suite, en gardant à l'esprit que les valeurs calculées sont données à titre indicatif et au vu des incertitudes (localisation exacte du point d'injection, cartographie des nombres de puissance et des coefficients locaux de puissance dissipée en réacteur semi-fermé agité, évaluation du volume de mélange en mélangeur rapide) ne constituent pas une mesure absolue de la qualité du mélange.

En mélangeur rapide HRB2, pour des débits d'entrée des réactifs de 15L/h, la puissance spécifique est estimée à partir de la perte de charge mesurée entre l'amont et l'aval du mélangeur et en utilisant le volume de la chambre de mélange V_{HRB2} = $2.10^{-7}m^3$. Conformément aux calculs présentés dans la partie 3.6.2.4.1, nous avons enlevé les pertes de charge singulières et régulières liées aux géométries. La puissance spécifique dissipée est alors de l'ordre de $450W.kg^{-1}$.

En réacteur semi-fermé agité, la puissance spécifique dissipée est une donnée locale qui doit être calculée en chaque point du réacteur. Pour ce faire, des cartographies de la puissance spécifique dissipée existent. Leur principe est de déterminer en différents points du réacteur le coefficient φ défini par [20]:

$$\bar{\varepsilon} = \varphi\, \varepsilon$$

avec ε la puissance spécifique moyenne dissipée qui se calcule dans un réacteur mécaniquement agité par :

$$\varepsilon = \frac{N_p {N_{ag}}^3 {d_{ag}}^5}{\rho_f V_{réacteur}}$$

avec N_P le nombre de puissance du mobile d'agitation.

N_{ag}, la vitesse d'agitation (s^{-1})

d_{ag}, le diamètre du mobile d'agitation (m)

ρ_f, la masse volumique du fluide ($kg.m^{-3}$)

$V_{réacteur}$, le volume de solution dans le réacteur (m^3).

Afin de comparer les différentes conditions de mélange, la puissance spécifique est calculée au point d'injection de la solution de co-nitrates, c'est-à-dire dans la zone où le mélange se déroule principalement (Tableau 4-1). Par ailleurs, nous le calculons lorsque la moitié de la solution de co-nitrates a été injectée dans le réacteur, V=600mL. Il s'agit donc d'une valeur

moyenne. La puissance spécifique est plus importante à l'injection de la première goutte et plus faible à l'injection de la dernière.

Les valeurs de N_p et φ sont données par des abaques [20]. N_p dépend du nombre de Reynolds d'agitation Re_{ag} :

$$Re_{ag} = \frac{N_{ag} {d_{ag}}^2}{\nu}$$

avec v la viscosité du fluide en fond de cuve. Pour nos calculs, nous utilisons la viscosité de l'ammoniaque à 25% : v_{NH3}=1,11.10^{-6} m^2.s^{-1}[196]. Ainsi pour nos expériences, nous avons Re_{ag}(Rushton)=17915 et Re_{ag}(TTP45)=18488. D'après les abaques, nous avons donc :

$$N_p(Rushton) = 5{,}5$$

$$N_p(TTP45) = 0{,}4$$

Mobile d'agitation	Point d'injection	φ	ε (W.kg^{-1})	$\bar{\varepsilon}$ (W.kg^{-1})
Rushton	Décharge	10	1,137	11,372
Rushton	Surface	0,5	1,137	0,569
TTP45	Décharge	2,0	0,089	0,179
TTP45	Surface	0,1	0,089	0,009

Tableau 4-1 : Estimation des puissances spécifiques au point d'injection de la solution de co-nitrates en fonction des conditions de mélange étudiées.

En réacteur semi-fermé agité, la turbine Rushton dissipe plus d'énergie, conduisant au meilleur mélange. Le mélange le moins efficace est obtenu dans le cas d'un mobile d'agitation à 3 pales inclinées avec injection "en pluie".

Finalement, nos différents essais couvrent une gamme de puissance spécifique dissipée allant de 0,009 à 450W.kg^{-1}. Puisque le temps de micro-mélange est proportionnel à $\sqrt{\frac{\nu}{\bar{\varepsilon}}}$, nous pouvons constater que les conditions de mélange étudiées sont très différentes.

4.2.4. Analyse des particules calcinées

4.2.4.1. Impact des conditions de mélange sur les performances catalytiques

Les performances catalytiques des matériaux synthétisés sont évaluées par TPR sur les échantillons calcinés à 1100°C. Les profils de consommation de dihydrogène en fonction de la température pour les particules synthétisées en réacteur semi-fermé agité dans différentes conditions d'agitation sont caractéristiques de nanoparticules d'oxydes mixtes de cérium et zirconium (Figure 4-2).

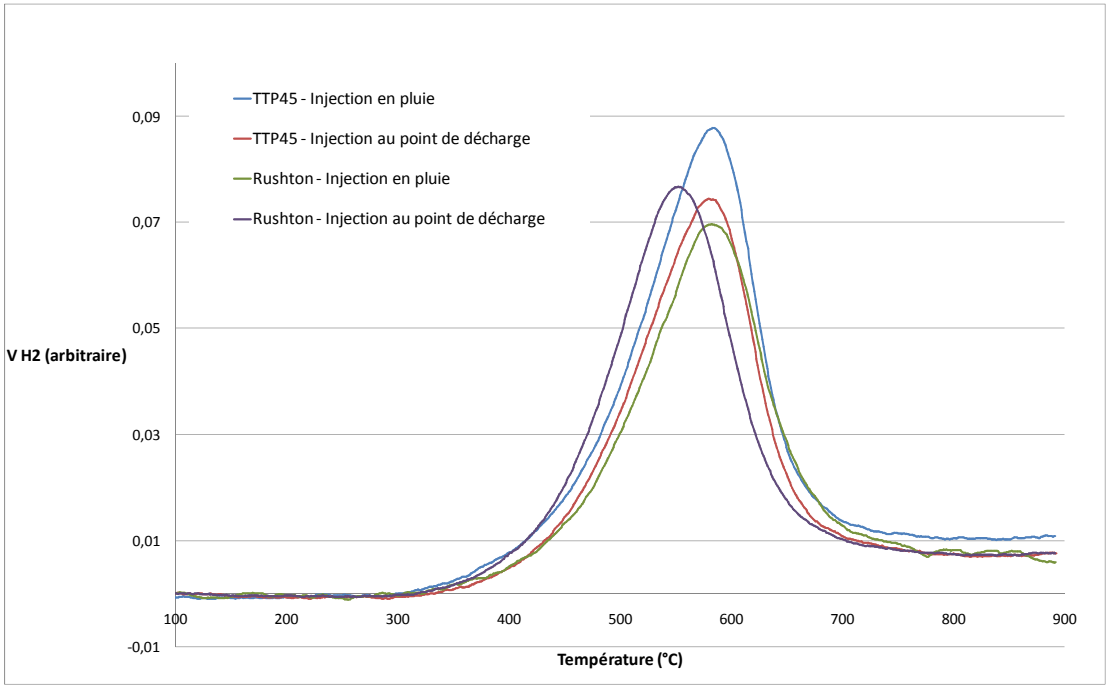


Figure 4-2 : Evolution de la consommation de H_2 en fonction de la température pour des particules d'oxydes mixtes $Ce_{0,25}Zr_{0,70}La_{0,02}Y_{0,03}$ synthétisées en réacteur semi-fermé agité pour différentes conditions de mélange et calcinées à 1100°C.

Le volume total de dihydrogène consommé est proche quelles que soient les conditions de synthèse (Tableau 4-2). Au contraire la température maximale de réductibilité diminue lorsque la puissance spécifique augmente. Ainsi, une amélioration du mélange semble avoir un impact positif sur les propriétés catalytiques des particules (Figure 4-3). La valeur de T_{max} est connue avec une précision de +/- 15°C.

		$\bar{\varepsilon}$ (W.kg^{-1})	T_{max} (°C)	V_{H2} (mL.g^{-1})
Réacteur semi-fermé agité				
Mobile d'agitation	Point d'injection			
Rushton	Décharge	11,372	554	18,3
Rushton	Surface	0,569	593	16,1
TTP45	Décharge	0,179	581	17,4
TTP45	Surface	0,009	585	20,9
Mélangeur rapide				
HRB2 – Q_e=15L/h		450	537	15,2

Tableau 4-2 : Evolution de la température maximale de réductibilité (T_{max}) et du volume de H_2 total consommé en fonction des conditions de synthèse des particules d'oxydes mixtes $Ce_{0,25}Zr_{0,70}La_{0,02}Y_{0,03}$.

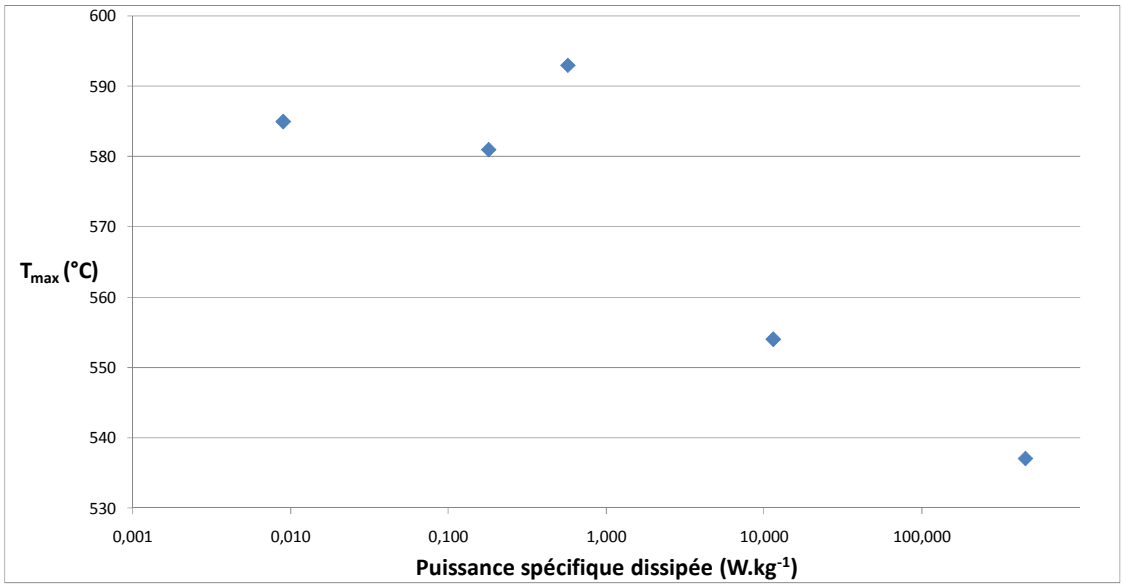


Figure 4-3 : Evolution de T_{max} en fonction de l'intensité du mélange (représentée par $\bar{\varepsilon}$).

Afin de comprendre l'origine de cette amélioration des propriétés catalytiques des particules synthétisées dans des conditions de mélange plus intenses (mélangeur rapide et réacteur semi-fermé agité avec injection au point de décharge d'une turbine Rushton), les caractéristiques des particules calcinées à 1100°C ont été étudiées en orientant nos recherches sur deux axes :

- L'analyse de la surface des particules (composition et structure).
- L'analyse du réseau cristallin et de l'homogénéité des particules.

4.2.4.2. Surface spécifique, évaluation de la porosité et taille des particules

Les surfaces spécifiques des particules calcinées à 1100°C sont mesurées par adsorption-désorption d'azote (Tableau 4-3). Elles sont données avec une incertitude de +/- 2 $m^2.g^{-1}$. Le calcul de l'incertitude a été réalisé d'une part en mesurant la surface spécifique d'un même échantillon plusieurs fois et d'autre part en comparant les surfaces spécifiques de plusieurs échantillons synthétisés en mélangeur rapide HRB2 avec Q_e=15L/h.

		T_{max} (°C)	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)
Réacteur semi-fermé agité			
Mobile d'agitation	Point d'injection		
Rushton	Décharge	554	21
Rushton	Surface	593	17
TTP45	Décharge	581	22
TTP45	Surface	585	24
Mélangeur rapide			
HRB2 – Q_e=15L/h		537	25

Tableau 4-3 : Evolution des surfaces spécifiques en fonction des conditions de mélange. Synthèse de $Ce_{0,25}Zr_{0,70}La_{0,02}Y_{0,03}$, particules calcinées à 1100°C.

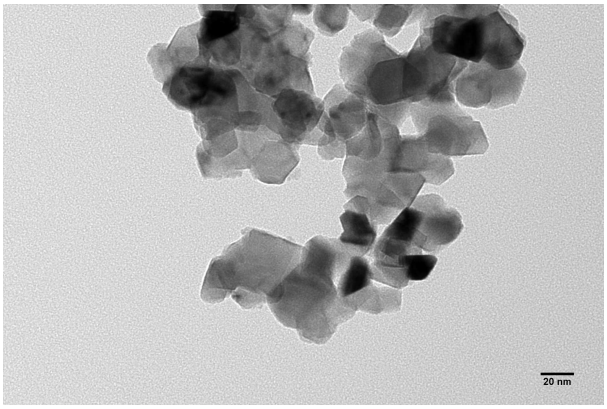


Figure 4-4 : Observation au MET des particules de $Ce_{0,25}Zr_{0,70}La_{0,02}Y_{0,03}$ synthétisées en mélangeur semi-fermé agité par un agitateur à 3 pales inclinées avec injection au point de décharge, et calcinées à 1100°C.

Ces surfaces spécifiques correspondent à des particules d'une trentaine de nm de diamètre (Figure 4-4). Ces valeurs sont cohérentes avec celles de la littérature [105, 106].

Les mesures d'adsorption-désorption d'azote permettent d'avoir une estimation de la distribution en taille des pores dont la taille est inférieure à 100nm en utilisant la méthode de Barrett, Joyner et Halenda, souvent appelée méthode BJH (annexe 6). Les distributions poreuses sont similaires quelles que soient les conditions de mélange avec la présence de pores entre 40 et 50nm qui correspondent à une porosité intergranulaire (Figure 4-5).

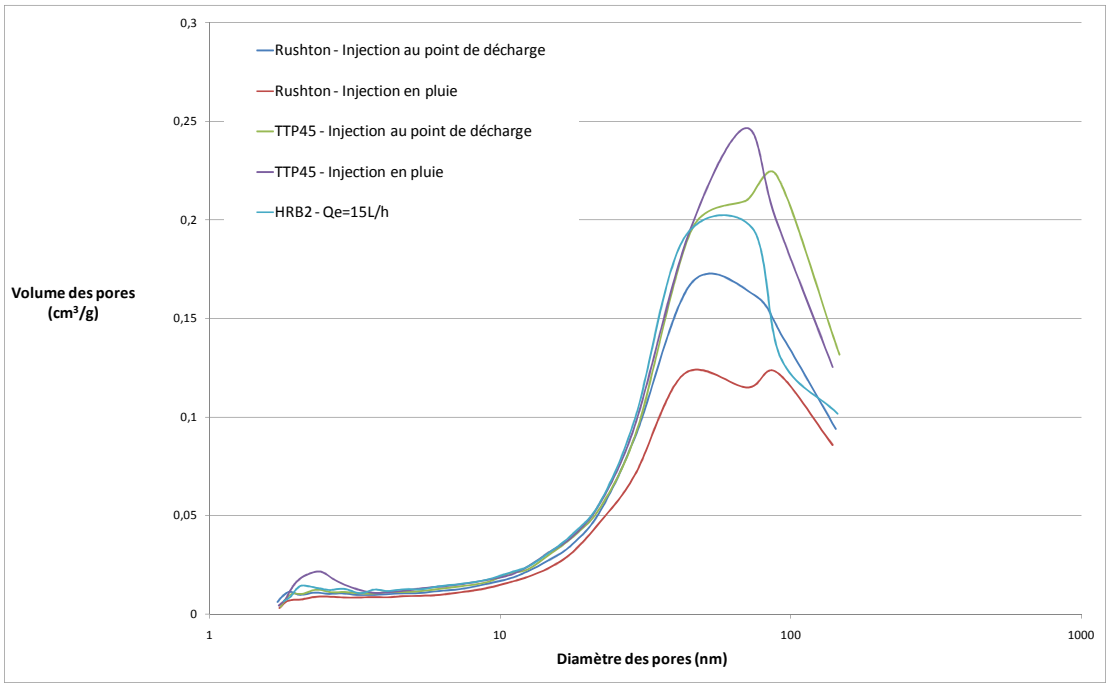


Figure 4-5 : Porosité des particules $Ce_{0,25}Zr_{0,70}La_{0,02}Y_{0,03}$ estimée par la méthode BHJ en fonction des conditions de mélange.

Finalement, les variations dans les surfaces spécifiques ou la porosité des particules ne peuvent expliquer les différences constatées dans la température maximale de réductibilité. En effet, nous ne constatons pas d'augmentation significative de la surface spécifique des particules avec l'amélioration de l'intensité du mélange des deux solutions réactives.

4.2.4.3. Contraintes du réseau cristallin

Les diffractogrammes des particules $Ce_{0,30}Zr_{0,60}La_{0,02}Y_{0,03}$ synthétisées dans différentes conditions de mélange présentent les pics caractéristiques d'une phase tétragonale (Figure 4-6). Au vu de la composition des particules il s'agirait de la phase tétragonale métastable t'' de l'oxyde de zirconium (partie 1.3.2.2).

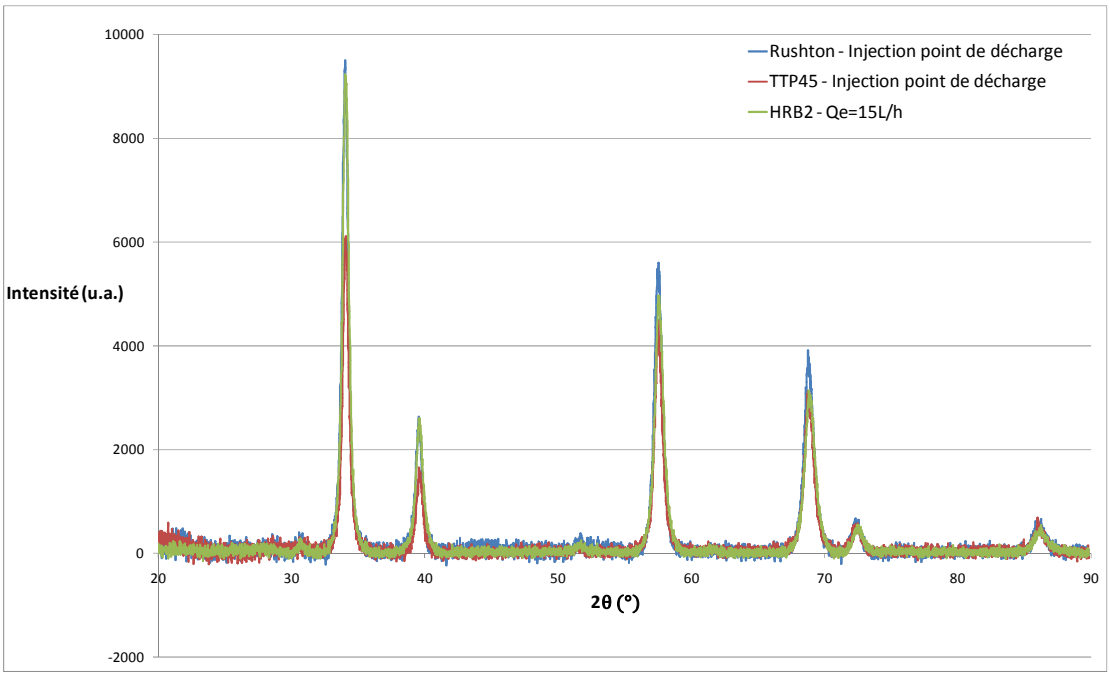


Figure 4-6 : Diffractogramme des particules $Ce_{0,25}Zr_{0,70}La_{0,02}Y_{0,03}$ synthétisées dans différentes conditions de mélange et calcinées à 1100°C.

Une analyse des paramètres de maille des différents échantillons est réalisée en utilisant le logiciel Maud développé par des chercheurs de l'université de Turin [197]. Il présente l'avantage d'être facile à utiliser et compatible avec des bases de données cristallographiques telles de que la "Crystallography Open Database" (COD) qui regroupe des informations sur les structures cristallines de nombreux matériaux sous la forme de fichier .cif. Le logiciel utilise la méthode de Rietveld qui consiste à simuler un diffractogramme à partir d'un modèle cristallographique puis à ajuster les paramètres de maille afin que le diffractogramme simulé soit le plus proche possible du diffractogramme mesuré (Figure 4-7). Nos échantillons correspondent à une phase quadratique avec un paramètre de maille de l'ordre de 5,26Å, c'est-à-dire compris entre celui de l'oxyde de cérium (a_m=5,41Å) et celui de l'oxyde de zirconium sous sa phase tétragonale (a_m=5,14Å). Au vu de la composition en zirconium des particules, nous pouvons faire l'hypothèse dqu'il s'agit en réalité d'une phase tétragonale métastable t' avec un rapport c/a_m très proche de 1 (partie 1.3.2.2). La spectroscopie Raman (figure 4-10) confirme cette hypothèse avec la présence des pics caractéristiques de la phase tétragonale de l'oxyde de zirconium. Nous ne constatons pas de variations significatives du paramètre de maille avec les conditions de mélange des solutions réactives (Tableau 4-4).

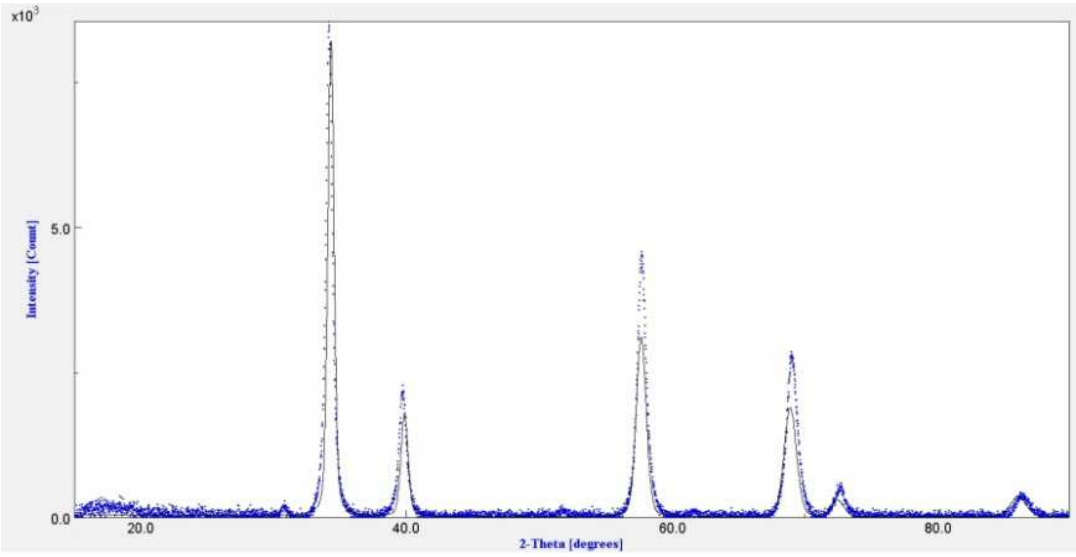


Figure 4-7 : Simulation du diffractogramme de l'échantillon synthétisé dans le mélangeur HRB2 ; Q_e=15L/h.

L'augmentation des contraintes du réseau cristallin de l'oxyde de cérium par l'incorporation de zirconium, d'yttrium et de lanthane améliore les performances catalytiques du matériau en favorisant la mobilité des oxygènes dans le cristal [137]. L'étude des contraintes du réseau peut être réalisée à partir des diffractogrammes en utilisant l'équation de Williamson-Hall (annexe 6) :

$$\frac{B_{hkl}\cos\theta_B}{\lambda_{diff}} = \frac{K_{diff}}{L_{hkl}} + \eta\frac{\sin\theta_B}{\lambda_{diff}}$$

avec B_{hkl} largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (hkl) (en rad)

θ_B, l'angle de Bragg (en rad)

λ_{diff}, la longueur d'onde des rayons incidents (en nm). λ=0,1789 pour une source au Cobalt Co Kα

K_{diff}=0,9 un facteur de forme

L_{hkl} représente la taille des cristallites (en nm) tandis que η indique l'importance des contraintes dans le réseau cristallin. Plus η est grand, plus le réseau est contraint et donc déformé.

Les droites de Williamson Hall de nos échantillons présentent une pente positive, plus marquée lorsque les conditions de mélange sont plus intenses (Figure 4-8). Cela traduit une déformation plus importante du réseau cristallin (Tableau 4-4).

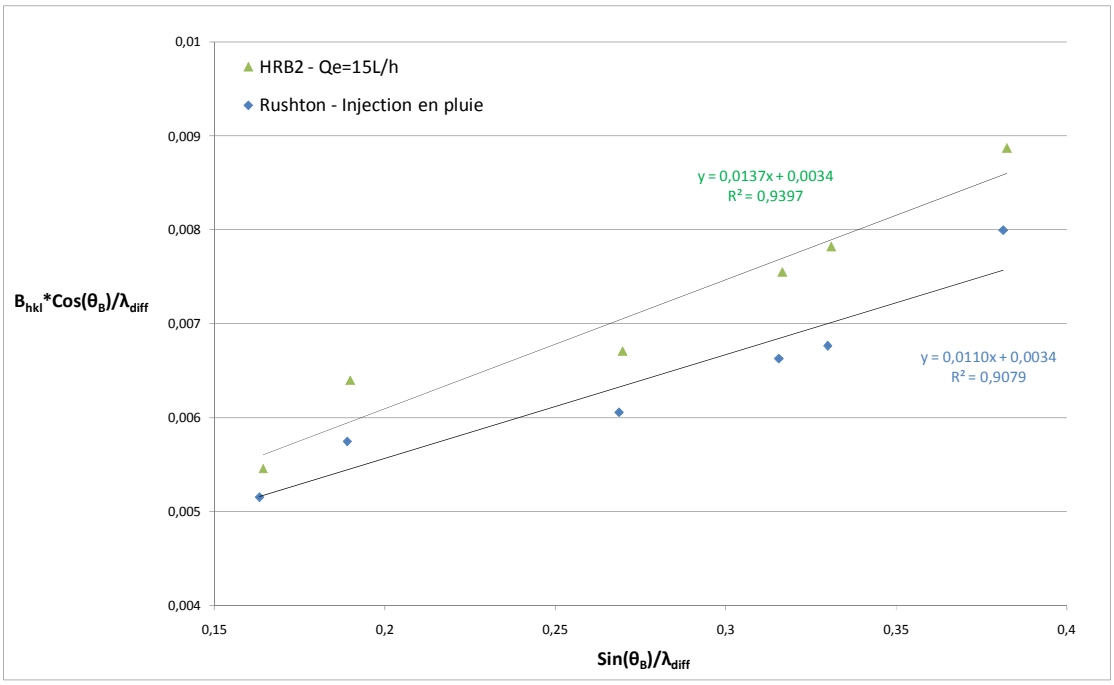


Figure 4-8 : Diagramme de Williamson-Hall pour deux échantillons synthétisées dans deux conditions de mélange différentes et présentant des valeurs de T_{max} différentes.

		T_{max} (°C)	a_m (Å)	η	L_{hkl} (nm)
Réacteur semi-fermé agité					
Mobile d'agitation	Point d'injection				
Rushton	Décharge	554	5,26	0,0134	31
Rushton	Surface	593	5,26	0,0110	27
TTP45	Décharge	581	5,26	0,0120	28
TTP45	Surface	585	5,25	0,0121	26
Mélangeur rapide					
HRB2 – Q_e=15L/h		537	5,25	0,0137	27
		537	5,26	0,0144	30

Tableau 4-4 : Evolution du paramètre de maille, des contraintes et de la taille des cristallites en fonction des conditions de mélange.

Nous constatons une nette augmentation des contraintes du réseau cristallin avec l'intensification du mélange, qui correspond à une diminution de la température maximale de réductibilité (Figure 4-9). Au regard des puissances spécifiques dissipées, il semble y a avoir deux familles : pour $\bar{\varepsilon}$<1W.kg^{-1}, η≤0.012 et pour $\bar{\varepsilon}$≥10W.kg^{-1}, η≥0,013. Les contraintes du réseau cristallin sont liées à l'incorporation de cérium, d'yttrium et de lanthane dans le réseau

tétragonal de l'oxyde de zirconium. D'une part la différence de rayon ionique des différents atomes entrainent des déformations du réseau et d'autre part l'incorporation de trivalents ajoute des lacunes en oxygène. Tout ceci améliore la mobilité des oxygènes et donc a un impact positif sur les propriétés catalytiques des matériaux. Une augmentation des contraintes traduit donc une meilleure incorporation du cérium et des trivalents et par conséquent une plus grande homogénéité de composition des particules.

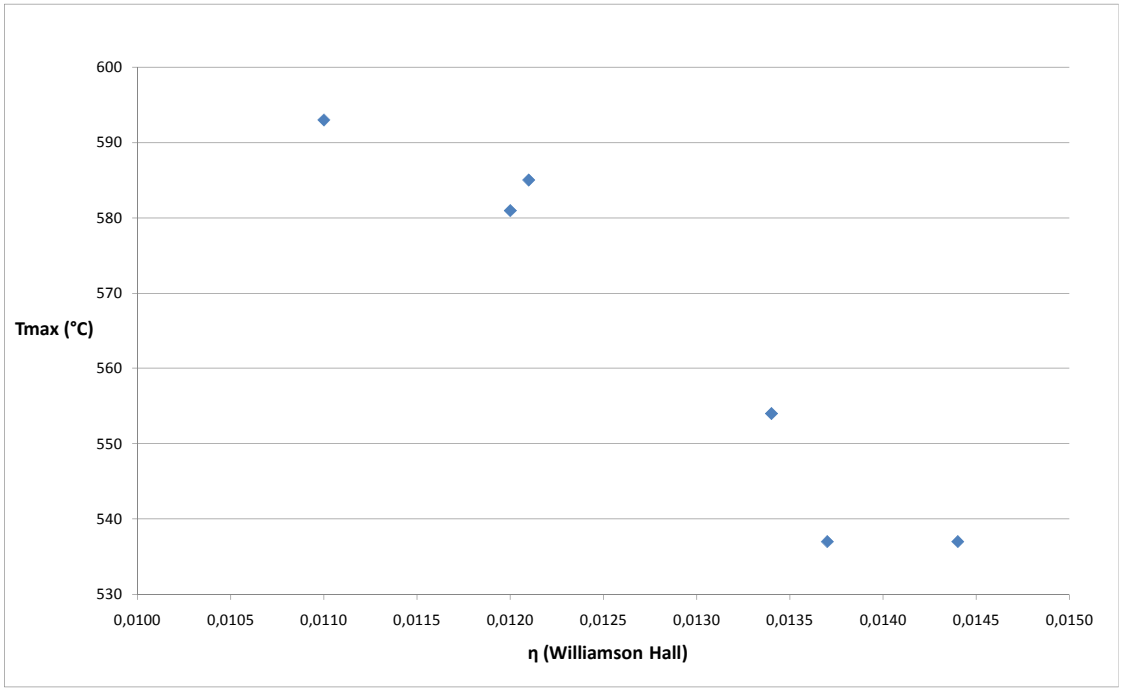


Figure 4-9 : Evolution de la température maximale de réductibilité en fonction des contraintes du réseau cristallin estimé par la relation de Williamson Hall.

La spectroscopie Raman est également porteuse d'informations sur la structure du réseau cristallin des oxydes mixtes de cérium et de zirconium. L'utilisation de cette méthode de caractérisation pour cette application particulière est décrite en détail dans l'annexe 6. L'oxyde de cérium pur présente un unique pic fin et intense à 475cm^{-1} qui correspond au mode de vibration F_{2g} de la structure fluorite du réseau cristallin. Il décrit les vibrations de la liaison Ce-O pour des atomes d'oxygènes qui se déplacent de façon symétrique autour de l'atome de cérium. Des modifications du réseau cristallin entrainent une assymétrisation de ce dernier avec l'apparition d'un pic vers 570cm^{-1}.

La phase tétragonale de l'oxyde de zirconium possède quantàelle six modes de vibration actifs en Raman (A_{1g} + $3E_g$ + $2B_{1g}$) qu'on retrouve aux nombres d'onde : 145cm^{-1}, 259cm^{-1}, 318cm^{-1}, 462cm^{-1}, 606cm^{-1} et 641cm^{-1}. Par conséquent la présence de ces pics témoigne de la présence de cette phase cristallographique dans nos particules comme nous pouvons le constater sur la Figure 4-10.

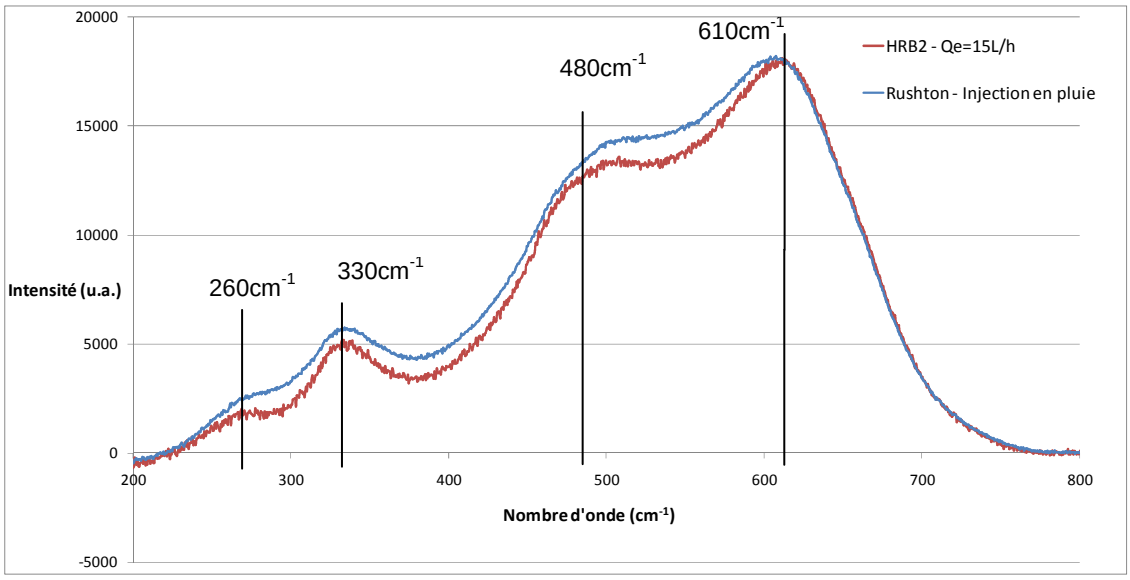


Figure 4-10 : Spectre Raman de deux échantillons de composition $Ce_{0,25}Zr_{0,70}La_{0,02}Y_{0,03}$ synthétisés dans des conditions de mélange très différentes et calcinées à 1100°C.

Les spectres Raman des poudres calcinés à 1100°C sont acquis sur un LabRam HR produit par la société Horiba et fonctionnant avec un laser de longueur d'onde λ_{Raman}=514nm. La cuve de mesure a été choisie afin que son spectre n'ait pas de pics aux mêmes longueurs d'onde que celles des vibrations qui nous intéressent.

Le pic à 475cm^{-1} de l'oxyde de cérium se superpose avec celui à 462cm^{-1} de l'oxyde de zirconium. Si nous supposons que l'aire sous les pics est représentative de la quantité de liaisons entre l'ion métallique et un atome d'oxygène, si toutes les particules sont parfaitement homogènes et de même composition, le rapport TC ne doit pas varier.

$$TC = \frac{aire\ du\ pic\ \text{à}\ 610cm^{-1}}{aire\ du\ pic\ \text{à}\ 475cm^{-1}}$$

Au contraire si la particule n'est pas parfaitement homogène, il existe des zones riches en cérium. Or le pic de la structure fluorite du cérium est particulièrement intense, ce qui augmente l'intensité du pic à 475cm^{-1}. Ainsi, le calcul du rapport TC peut être un indicateur de l'homogénéité des particules et peut être mis en relation entre l'estimation de la contrainte du réseau cristallin par la relation de Williamson Hall et la valeur de la température maximale de réductibilité (Figure 4-11).

L'évaluation du rapport TC s'appuie sur la mesure des aires sous les pics à 610cm^{-1} et 475cm^{-1}. Pour ce faire, un programme a été réalisé sous Matlab (annexe 7). Les différents pics sont déconvolués en les estimant par des fonctions gaussiennes. Plusieurs

déconvolutions ont été réalisées sur plusieurs spectres acquis pour chaque échantillon. L'erreur sur le rapport TC est estimée à 5%.

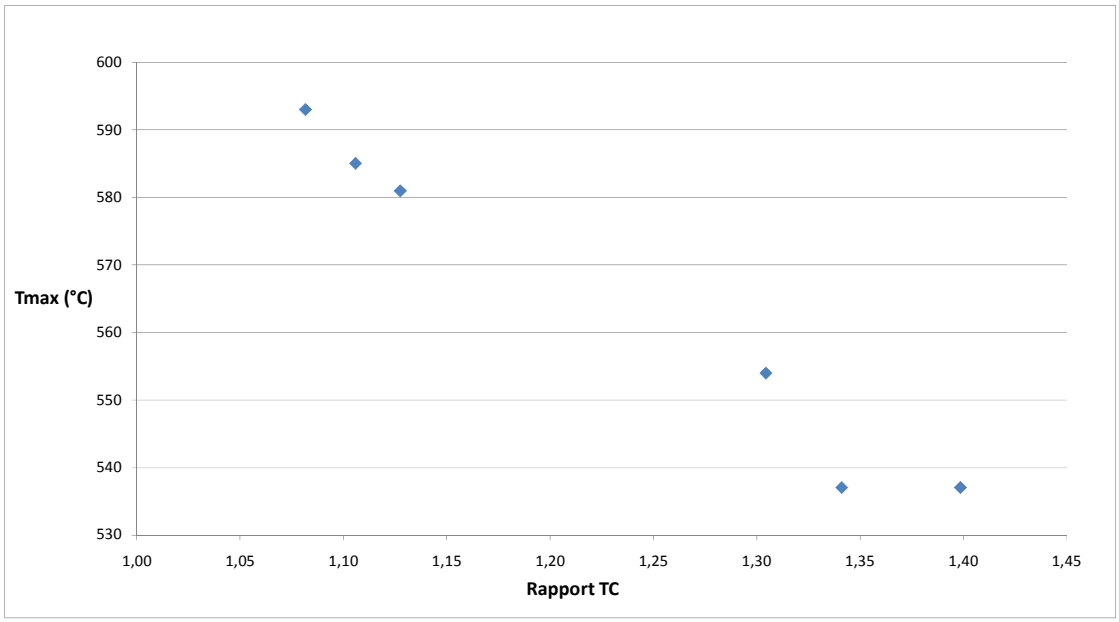


Figure 4-11 : Evolution de T_{max} avec le rapport TC déterminé à partir des spectres Raman des échantillons.

Finalement, la spectroscopie Raman montre une amélioration des propriétés catalytiques lorsque le réseau cristallin de l'oxyde mixte formé est plus homogène, et donc plus contraint. Ainsi les résultats obtenus par l'étude des spectres Raman et des diffratogrammes sont cohérents entre eux (Figure 4-12).

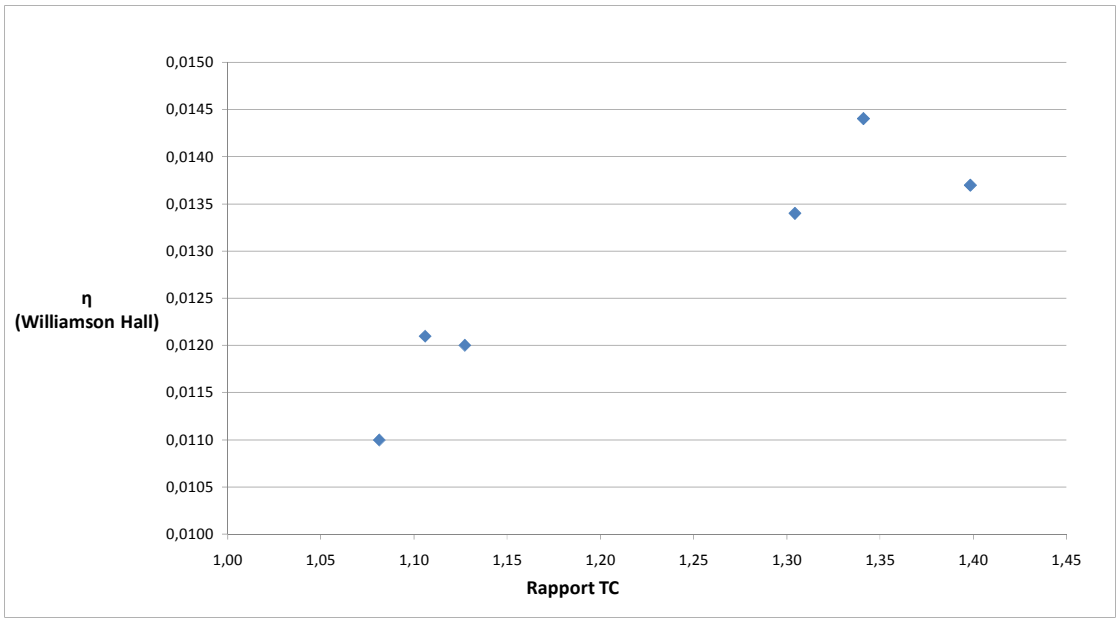


Figure 4-12 : Relation entre les contraintes du réseau cristallin estimées par la relation de Williamson Hall et le rapport TC déterminé à partir des spectres Raman.

Un mélange intense semble favoriser l'homogénéisation des particules calcinées, ce qui se traduit par l'augmentation des contraintes estimés par la relation de Williamson Hall et la diminution du pic à 480cm^{-1} sur les spectres Raman relativement au pic à 610cm^{-1}. Les analyses présentées jusqu'à présent sont basées sur des mesures globales sur l'ensemble de l'échantillon. Des analyses plus locales doivent permettre d'évaluer l'homogénéité des échantillons. Deux hypothèses peuvent être faites : la présence de zones plus riches en certains éléments à l'intérieur des particules ou un enrichissement de la surface des particules par l'une des espèces métalliques.

4.2.4.4. Homogénéité des particules

Des analyses dispersives en énergie (EDS ou EDX) sont effectuées sur les particules calcinées à 1100°C synthétisées dans des conditions de mélange différentes et présentant donc des températures maximales de réductibilité différentes (Tableau 4-2).

Cette technique permet de connaître la composition des particules sur une zone de l'ordre du nanomètre et donc peut être considérée comme une mesure locale de composition de nos particules calcinées, dont la taille est de l'ordre de 30nm.

L'analyse de plusieurs éléments peut se révéler délicate. En effet, les raies n'apparaissent pas comme des raies dont la hauteur est directement proportionnelle à la quantité de l'espèce considéré mais comme des gaussiennes qui peuvent se superposer lorsque les photons X sont émis à des énergies proches. Une déconvolution des pics est alors nécessaire afin de déterminer l'aire sous les pics qui est proportionnelle à la quantité de l'atome considéré. D'autre part, des phénomènes tels que la diffusion Rayleigh ou la diffusion Compton peuvent parasiter le signal faisant apparaître un bruit de fond continu sur les spectres qu'il s'agit de soustraire proprement afin d'effectuer la déconvolution des pics.

Pour chaque échantillon, une cinquantaine de pointés ont été effectués dans des zones et sur des parties de particules choisies au hasard et la composition des particules a été déterminée pour chaque pointé. Les spectres obtenus sont similaires à celui présenté sur la Figure 4-13. Les pics correspondant à l'yttrium et au zirconium sont relativement proches tout comme ceux correspondant au cérium et au lanthane. Ceci complique la déconvolution des pics, ce qui entraine une surestimation de la quantité des trivalents dans les particules, en particulier pour l'yttrium au détriment du cérium (Tableau 4-5).

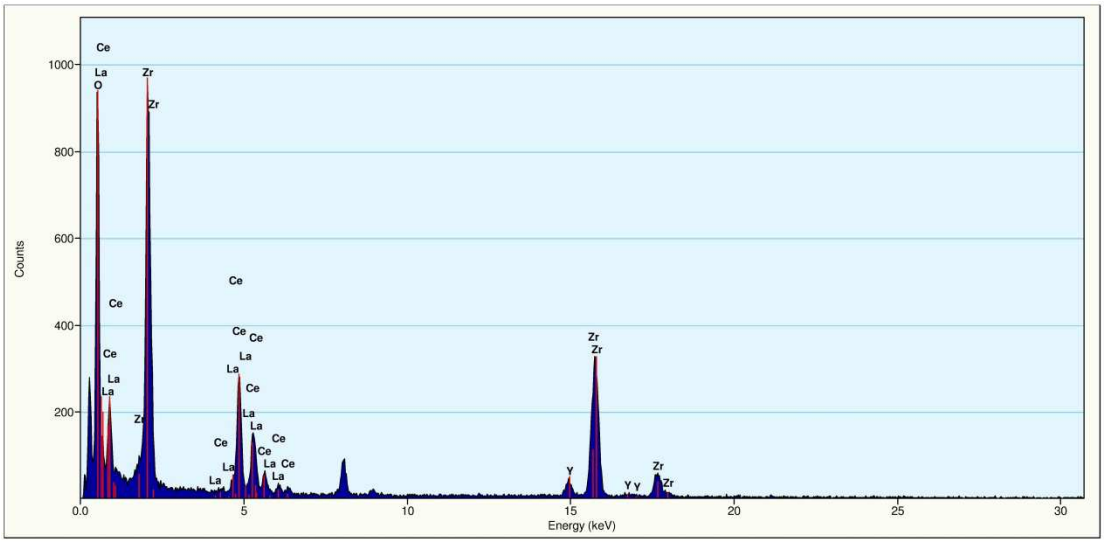


Figure 4-13 : Spectre EDX obtenu pour un pointé sur une zone de 1nm. Echantillon synthétisé en mélangeur HRB1 – Q_e=15L/h.

Conditions de mélange	$\bar{\varepsilon}$ (W.kg^{-1})	T_{max} (°C)	Cérium		Zirconium	
			Composition moyenne (%)	Ecart type	Composition moyenne (%)	Ecart type
HRB2 Q_e=15L/h	450	537	19	4	73	3
			20	4	72	3
TTP45 - Injection au point de décharge	0,179	581	21	5	71	5
TTP45 - Injection en pluie	0,009	585	24	17	68	16
Conditions de mélange	$\bar{\varepsilon}$ (W.kg^{-1})	T_{max} (°C)	Yttrium		Lanthane	
			Composition moyenne (%)	Ecart type	Composition moyenne (%)	Ecart type
HRB2 Q_e=15L/h	450	537	6	1	2	1
			6	1	2	1
TTP45 - Injection au point de décharge	0,179	581	6	2	2	1
TTP45 - Injection en pluie	0,009	585	5	2	3	2

Tableau 4-5 : Estimation de la composition moyenne des particules à partir des pointés EDX. La composition attendue est $Ce_{0,25}Zr_{0,70}La_{0,02}Y_{0,03}$.

L'échantillon synthétisé en mélangeur semi-fermé agité avec un agitateur de type TTP45 semble plus dispersé. Certains pointés ont révélé des zones sans zirconium. Cependant il est difficile de conclure définitivement sur une hétérogénéité plus importante des particules lorsque le mélange est moins performant. En effet, aucune zone très riche en zirconium ou cérium n'a été trouvée pour le second échantillon synthétisé en réacteur semi-fermé agité étudié (Figure 4-14).

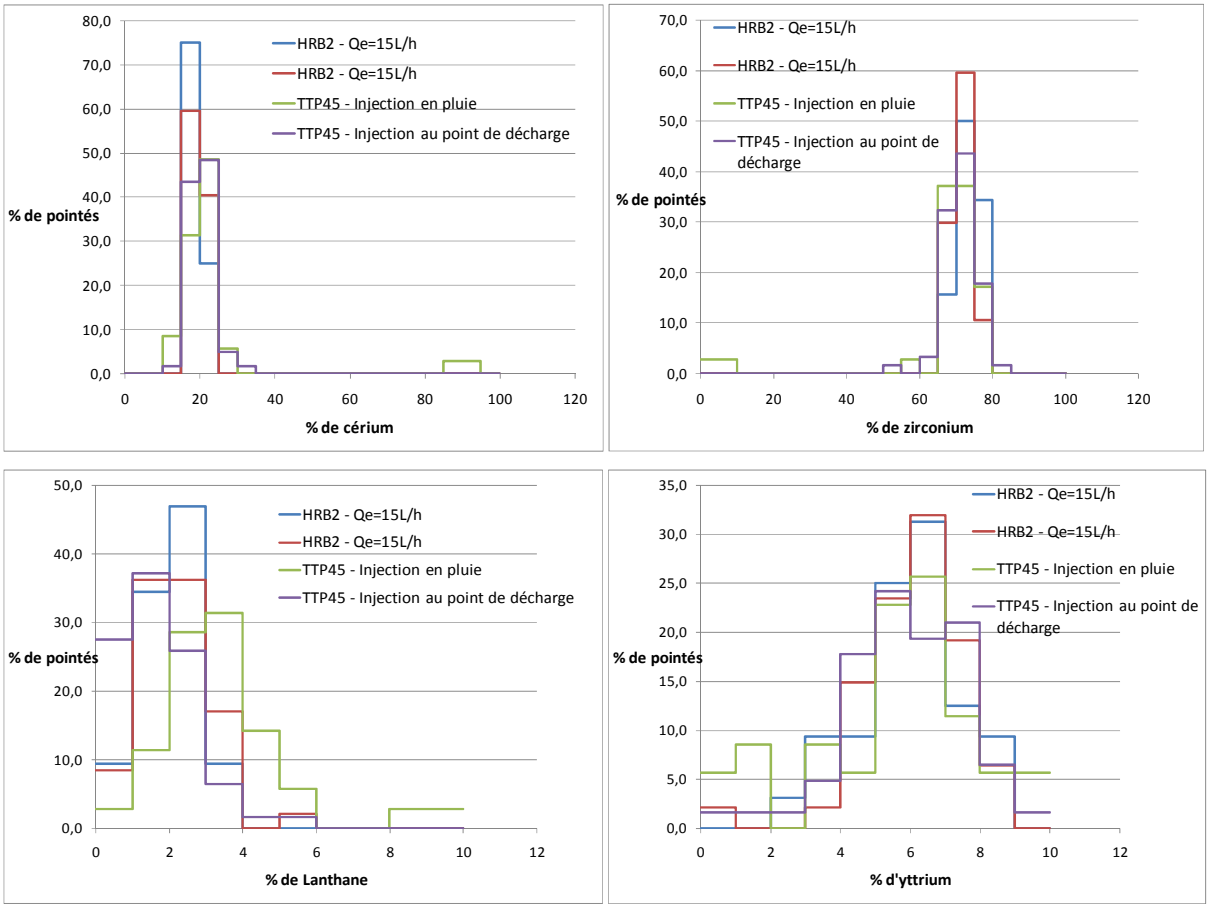


Figure 4-14 : Distribution de la composition en cérium, zirconium, yttrium et lanthane des particules analysées en analyse dispersive en énergie. L'ordonnée représente le % de pointés dont la composition est donnée en abscisse.

Finalement, un des échantillons synthétisés en réacteur semi-fermé agité qui donne une température maximale de réductibilité de 585°C semble plus hétérogène. Des zones très riches en cérium et lanthane ont été trouvées. Cependant les trois autres échantillons semblent relativement homogènes. Il est à noter que pour cette composition des particules, la superposition des pics des différentes espèces rend l'exploitation des spectres délicate. Ceci peut expliquer pourquoi la composition moyenne des particules mesurées par EDX s'écarte de la composition théorique.

4.2.4.5. Etude de la surface des particules

L'évolution du potentiel zêta avec le pH du milieu aqueux a été mesurée pour deux échantillons synthétisés dans des conditions de mélange très différentes (Figure 4-15). La force ionique de la solution est maintenue constante à 0,1mol/L par l'ajout d'ions perchlorates. Chaque échantillon (environ 3mg de poudre calcinée à 1100°C) est dispersé aux ultrasons à 225W pendant 5 minutes dans 50mL d'eau dont le pH et la force ionique ont été fixés au préalable.

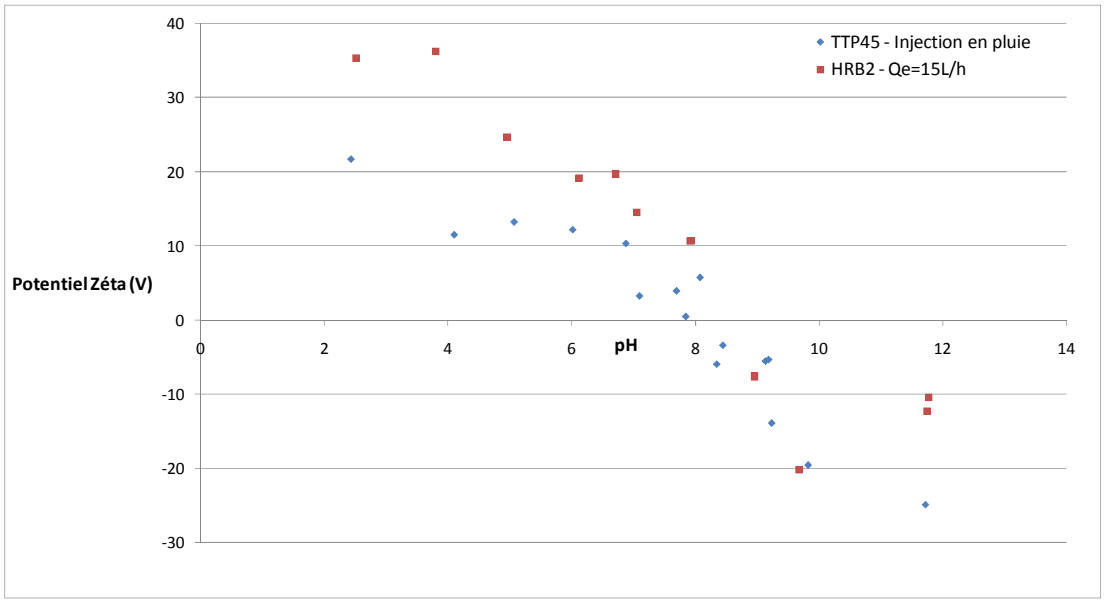


Figure 4-15 : Evolution du potentiel zéta en fonction du pH du milieu de dispersion pour des échantillons de composition $Ce_{0.25}Zr_{0.70}La_{0.02}Y_{0.03}$ synthétisés dans différentes conditions de mélange et calcinés à 1100°C.

La dispersion importante des mesures ne permet pas de conclure de manière tranchée sur des différences entre les échantillons. Il est possible que la suspension ne soit pas assez stable pour avoir de bonnes mesures. Cependant, le Pzc des deux échantillons semble identique et de l'ordre de 8, c'est-à-dire proche de celui de l'oxyde de cérium pur.

4.2.5. Conclusions

Un impact des conditions de mélange sur les propriétés de réductibilité de particules de composition $Ce_{0.25}Zr_{0.70}La_{0.02}Y_{0.03}$ calcinées à 1100°C a été observé. Un mélange plus intense diminue la température maximale de réductibilité. L'étude des diffractogrammes par la relation de Williamson Hall montre une augmentation des contraintes du réseau cristallin

tétragonal des particules calcinées à 1100°C avec l'intensification du mélange. Par ailleurs, l'exploitation des spectres Raman de ces échantillons a montré que l'augmentation de la température maximale de réductibilité pouvait être reliée à une augmentation du pic à 480cm^{-1}, attribuée en partie aux vibrations de la structure symétrique de type fluorite de l'oxyde de cérium, relativement au pic à 610cm^{-1} caractéristique de la structure tétragonale de l'oxyde de zirconium.

Ces deux résultats peuvent être interprétés par une meilleure homogénéité des particules lorsque le mélange est plus intense, augmentant les contraintes du réseau cristallin et favorisant la mobilité des atomes d'oxygène avec un impact positif sur les propriétés de réductibilité des particules. Cependant une étude locale de la composition des particules par analyse dispersive en énergie n'a pu confirmer l'amélioration de l'homogénéité des particules calcinées à 1100°C avec l'intensification du mélange. Les éventuelles hétérogénéités sont peut-être trop peu prononcées pour être mises clairement en évidence par EDX, en considérant la précision qu'on peut espérer et le nombre de pointés effectués.

L'étude présentée dans cette partie a été réalisée sur des échantillons calcinés dans les mêmes conditions. Puisque seules les conditions de mélange ont été modifiées entre les essais, nous pouvons conclure que les différences constatées trouvent leur origine au moment de la mise en contact des solutions réactives. Nous avons donc cherché à mettre en évidence l'impact des conditions de mélange sur les particules directement en sortie du réacteur de précipitation.

4.3.Etude des particules en sortie du réacteur de mélange

Les précipités sont caractérisés en sortie des trois micro-mélangeurs examinés pour différents débits d'injection des réactifs et différentes concentrations des solutions de nitrates de terres rares et d'ammoniac. Les mêmes précipitations sont réalisées en réacteur semi-fermé agité mécaniquement afin de se placer dans des cas de moins bon mélange. L'objectif est alors de détecter des différences dans les caractéristiques des particules (dimensions, composition ou structure) dès la première étape du procédé et sans aller jusqu'à la calcination du produit qui peut engendrer aussi bien des changements structuraux qu'une croissance et coalescence de grains (et qui suppose une analyse spécifique des phénomènes mis en jeu).

Dans ce chapitre, les méthodes d'analyse mises en œuvre et l'intérêt qu'elles ont pour notre système seront présentées avant de détailler les observations effectuées sur les précipités obtenus.

Afin de simplifier l'analyse des particules, nous avons décidé de synthétiser des particules riches en cérium non dopées au lanthane et à l'yttrium. La composition finale visée est $Ce_{0,74}Zr_{0,26}O_2$, dont la phase cristallographique est bien définie et correspond à la structure fluorite de l'oxyde de cérium dont le paramètre de maille est réduit à cause de la substitution de certains atomes de cérium par des atomes de zirconium. Pour cette composition, des études préliminaires réalisées en interne à Solvay ont montré une diminution de la température maximale de réductibilité avec l'intensification du mélange.

4.3.1. Mode opératoire

Toutes les synthèses présentées dans cette partie ont été réalisées au laboratoire SCPI des Mines Paristech.

4.3.1.1. Composition des solutions mères

Une solution d'ammoniac commerciale à 28-30% (en masse de NH_3) est diluée afin d'obtenir les concentrations voulues. Elle est dosée avant chaque expérience avec de l'acide chlorhydrique (lui-même dosé par une solution de soude de concentration connue) par suivi de pH.

Les solutions mères de nitrates de cérium et de zirconium servant à constituer le mélange de co-nitrates sont fournies par Solvay et ont des compositions similaires à celles utilisées dans la partie 4.2.

Les quantités respectives de Ce(IV) et Ce(III) dans la solution de nitrates de cérium sont dosées régulièrement (tous les 4 mois environ) afin de vérifier qu'il n'y a pas réduction du cérium(IV) lors du vieillissement de la solution. Les protocoles de dosage sont explicités dans la partie 4.3.2.1.2. Il a été vérifié que le cérium(IV) ne se réduisait pas au cours du temps de conservation de la solution.

Le mélange de co-nitrates est réalisé dans le laboratoire des Mines Paristech.

4.3.1.2. Précipitation en mélangeur rapide

Nous noterons Q_e (L/h) le débit entrant des solutions réactives. Sauf mention du contraire, il est égal dans les deux lignes d'alimentation du mélangeur rapide. D'autre part, la concentration finale en particules sera notée C_{fP} (g/L). Enfin l'excès stœchiométrique d'ammoniac par rapport aux ions métalliques et à l'acidité libre sera désigné E_{NH3}.

Comme expliqué dans la partie 2, les débits sont régulés par pertes de masse à l'aide de deux balances sur lesquelles sont placées les solutions réactives. Au démarrage de l'installation, de l'eau est présente dans les pompes et les lignes d'alimentation. La première étape consiste donc à la remplacer par les solutions réactives. Dans le cas de réactions de précipitation, ce remplissage provoque une augmentation de la pression. Ceci est due à l'augmentation de la viscosité apparente de la suspension en sortie du mélangeur, de plus en plus concentrée en particules. Ainsi lorsque la pression est stable, des échantillons peuvent être prélevés (Figure 4-16).

Cette mesure de la pression au cours du temps permet également de vérifier le bon déroulement de l'expérience et de détecter d'éventuels bouchages au niveau de la chambre de mélange.

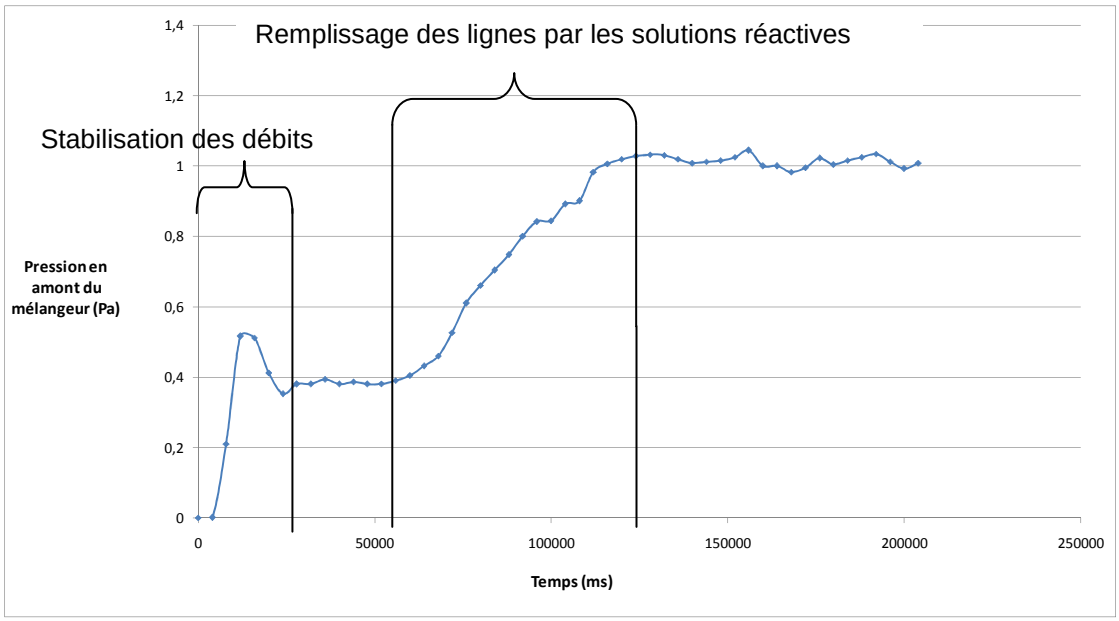


Figure 4-16 : Evolution de la pression en amont du mélangeur HRB1, Q_e=20L/h, C_{fP}=60g/L, E_{NH3}=20%.

A chaque essai, deux échantillons d'environ 150mL sont prélevés en sortie de l'électrovanne:

- Echantillon 1 : mesure de densité, de pH et de la taille des agglomérats; il est conservé dans un récipient fermé si des études de vieillissement sont nécessaires.
- Echantillon 2 : filtré (filtre cellulose 2,5 µm de la marque Whatman) ; le gâteau est lavé avec cinq volumes d'eau permutée. Le filtrat est conservé pour réaliser des dosages des espèces non précipitées.

Le lavage permet de se débarrasser des espèces dissoutes qui pourraient cristalliser sur le précipité d'oxydes mixtes et des espèces qui se sont adsorbées en surface (c'est en particulier le cas des nitrates comme expliqué dans la partie 4.3.2.2.3).

L'échantillon filtré et lavé est congelé par une trempe dans de l'azote liquide (77K) à pression atmosphérique puis lyophilisé. Cette trempe a pour but d'éviter des transformations pouvant survenir lors d'une congélation lente sous air telle que l'oxydation du Ce(III) en Ce(IV). L'eau est ensuite sublimée par maintien à la température de lyophilisation (-55°C) et installation d'un quasi vide avec une pression de 0,021mBar. La lyophilisation a été préférée à un séchage sous air car un chauffage même modéré peut provoquer des changements dans la structure des particules (ici nanométriques et présentant donc une surface réactive importante) comme une cristallisation.

4.3.1.3. Précipitation en réacteur semi-fermé

Un réacteur agité standard en pyrex à fond hémisphérique de 10,3 cm de diamètre interne et de volume $1,25*10^{-3}$ m^3 est utilisé. Les réactions se déroulent à T_{amb} = 22°C. Le réacteur est muni d'un agitateur axial à quatre pales inclinées à 45° (de diamètre 5cm et de hauteur 2cm), ainsi que de quatre contre-pales qui permettent d'éviter la formation de vortex dans le réacteur. L'agitateur et les contre-pales sont en polytétrafluoroéthylène. La vitesse d'agitation est de 600rpm pour l'ensemble des essais (Figure 4-17).

Le pH est mesuré in situ et enregistré à l'aide d'un pH-Stat controller de MeterLab. Les débits d'injection sont contrôlés par perte de masse en utilisant l'option "mesure des débits sans régulation" du programme Labview (voir partie 2.3.3.2).

Lors des essais en simple jet, on place en fond de cuve environ 400mL d'une des solutions réactives.A l'aide d'une pompe péristaltique, 400 mL de l'autre solution sont alors injectés, au travers d'un tuyau de diamètre interne 1mm, au point de décharge du mobile d'agitation. Le temps total d'injection est d'environ 20 minutes ce qui correspond à un débit de 1,2 L/h.

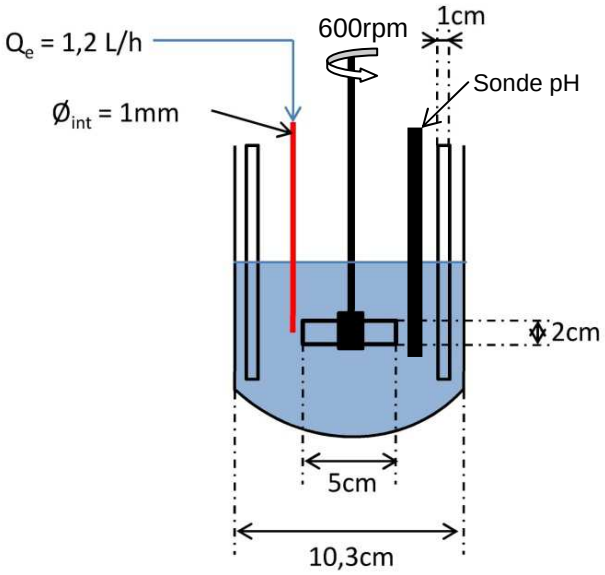


Figure 4-17 : Schéma et dimensions du réacteur de précipitation. Utilisation en simple jet.

Lorsque l'injection est terminée, une partie de la solution obtenue est filtrée, le gâteau lavé avec cinq volumes d'eau permutée et lyophilisé. Environ 150mL de cette solution sont conservés dans les mêmes conditions que l'échantillon 1 des essais avec mélangeur rapide.

Dans la suite de ce chapitre, le terme "réacteur de précipitation" sera utilisé indifféremment pour le mélangeur rapide ou le réacteur semi-fermé agité.

4.3.2. Méthodes de caractérisation

4.3.2.1. Caractérisation des solutions

4.3.2.1.1. *Mesure du pH et de la densité du slurry*

Une mesure du pH et de la densité des solutions est systématiquement réalisée en sortie du réacteur de précipitation. Ces mesures servent principalement à s'assurer que la précipitation s'est déroulée conformément aux attentes et qu'il n'y a pas eu de problème dans l'installation (fuite, mauvaise régulation des débits, évaporation de l'ammoniaque au cours de la manipulation). Ainsi à une concentration de la solution d'ammoniac donnée, les pH des solutions en sortie du mélangeur doivent être proches. Lorsqu'une même solution d'ammoniac est utilisée pour plusieurs essais consécutifs, une diminution du pH de sortie est constatée, de 0,2 unité de pH pour E_{NH3}=20% par exemple. Elle est attribuée à une

évaporation, difficile à éviter avec notre montage, de l'ammoniac dans la solution mère qui est dans le bécher d'alimentation des pompes. De même, les densités des suspensions en sortie du réacteur de mélange doivent être identiques pour une concentration finale en particules donnée (en moyenne, d=1,1 pour C_{fP}=60 g/L, d=1,05 pour C_{fP}=30g/L et d=1,01 pour C_{fP}=6g/L).

Pour une précipitation en réacteur semi-fermé agité, le pH est mesuré in situ et enregistré au cours de l'essai.

4.3.2.1.2. *Dosage du Ce(III) et du Ce(IV) en solution*

Le dosage du Ce(III) et du Ce(IV) est réalisé sur deux types de solution :

- La solution mère de nitrates de cérium, - dont environ 7% du cérium dissous est sous forme de Ce(III), proportion qui pourrait évoluer lors de sa conservation.
- Le filtrat obtenu après filtration de la suspension (échantillon 2) en sortie du réacteur de précipitation en particulier pour les essais réalisés en milieu acide.

Le dosage du Ce(III) en présence de Ce(IV) est réalisé par l'acide Ethylène Diamine TétraAcétique (EDTA) à 0,1mol/L. Il s'agit d'un dosage acido-basique.

Environ 10g de la solution à doser sont prélevés auxquels de l'eau permutée est ajoutée. Le pH de la solution est ajusté entre 5.5 et 6 avec de l'hexamethylènetétramine. En milieu acide, cette espèce s'hydrolyse en ammoniac et formaldéhyde, ce qui permet de précipiter le Ce(IV) sans le Ce(III) dont le pH théorique de précipitation est autour de 7-8 [198]. L'utilisation de cette base permet de générer lentement l'ammoniac in situ et ainsi d'éviter de fortes concentrations locales qui pourraient précipiter le Ce(IV). L'orange de xylénol sert d'indicateur coloré au dosage à l'EDTA et permet de détecter le point d'équivalence par virage de la solution du violet au jaune.

Afin de doser le Ce(IV), il est entièrement réduit en Ce(III) par une solution de Fe(II). Le cérium total est ainsi dosé et, par soustraction de la concentration en Ce(III) mesurée précédemment, nous en déduisons la concentration de Ce(IV).

Le dosage de la quantité totale de cérium est également réalisé par pesée en chauffant un volume connu de solution très lentement (1°C/min) jusqu'à 900°C. Ainsi tout le cérium se transforme en oxyde et on peut en déduire la concentration totale en oxyde de cérium dans les solutions.

Une observation de la couleur des précipités obtenue peut également donner une idée des espèces précipitées (Figure 4-18). Ainsi un précipité sombre (brun) témoigne de la présence de Ce(III) tandis qu'un précipité blanc est obtenu lorsque le cérium a précipité en très petite quantité par rapport au zirconium. Enfin lorsque, le Ce(IV) est majoritaire dans le précipité, sa couleur est jaune.

Figure 4-18: Couleur des précipités avant et après la lyophilisation (*) : (a) Précipitation à partir de Ce(III) pur; (b) Précipitation à partir de Ce(IV) pur; (c) Précipitation à partir de Zr pur.

4.3.2.2. Caractérisation des solides

A part les mesures granulométriques faites sur des suspensions aqueuses, les analyses sont effectuées sur les poudres après lyophilisation.

4.3.2.2.1. *Taille des agglomérats*

Des informations sur le principe de l'agglomération et sa mesure sont données en annexe 6.

La distribution de volume des particules selon des classes de taille est mesurée avec un Mastersizer X, granulomètre à diffraction laser conçu par la société Malvern. Une faible

quantité de la suspension prélevée directement en sortie du réacteur de précipitation est dispersée dans une quantité d'eau permutée ajustée afin d'obtenir une obscuration comprise entre 10% et 30%. Le pH de la solution ainsi préparé est proche de celui de la suspension en sortie du mélangeur rapide. Ce mélange eau-agglomérats est mis en circulation via une pompe péristaltique venant alimenter la cellule de mesure.

La mesure requiert les valeurs des indices de réfraction de la matière solide concernée. Dans le cas des particules d'hydroxydes riches en cérium, nous avons choisi les valeurs standards prédéfinies dans le logiciel pour des solides : partie réelle 1,54 et partie imaginaire 0,1. Le dispersant est de l'eau d'indice de réfraction 1,33. Plusieurs lentilles permettent la mesure pour des gammes de tailles différentes :

- Lentille de plan focal 45mm : tailles allant de 0,1 à 80µm,
- Lentille de plan focal 100mm : tailles allant de 0,5 à 180µm
- Lentille de plan focal 300mm : tailles allant de 1,2 à 600µm

Afin de vérifier le bon alignement du laser et la propreté de la cellule de mesure et des lentilles, une solution de référence contenant des particules d'alumine Al_2O_3 de distribution volumique connue D43=10,4µm) est passée régulièrement. Aucune déviation n'a été constatée lors de la thèse.

Des essais de dispersion aux ultrasons sont réalisés sur les suspensions prélevées en sortie du réacteur de mélange afin de comparer la fragilité des agglomérats en fonction des conditions de synthèse des particules. Pour se faire, les suspensions diluées dans de l'eau permutée sont soumises à 30 secondes, 1 minute et 3 minutes d'ultrason à 225W avec un canon à ultrasons (Sonics VCX 750W) qui plonge directement dans la suspension diluée (Figure 4-19).

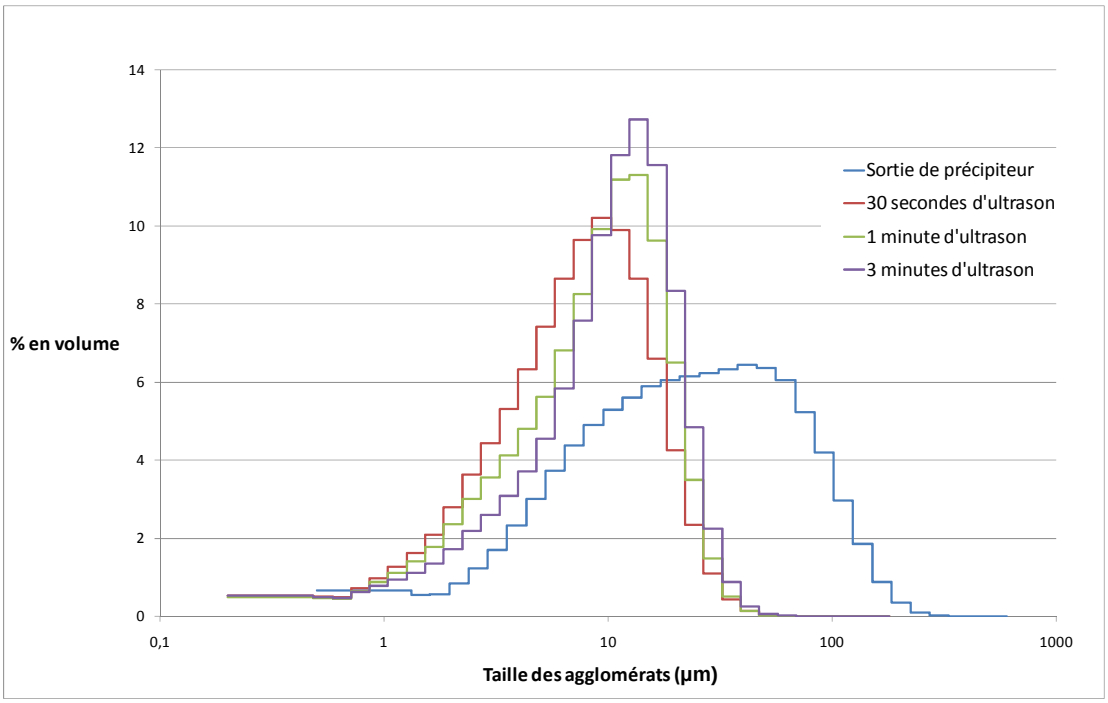


Figure 4-19 : Effet des ultrasons sur la distribution de volume des agglomérats en sortie du mélangeur HRB1.Q_e=15L/h, C_{fP}=60g/L, E_{NH3}=20%.

Les ultrasons brisent les agglomérats supérieurs à 80µm relativement facilement. Après seulement 30 secondes d'ultrasons à 225W, la distribution est beaucoup plus resserrée et les plus gros agglomérats ont disparu. Le D_{43} passe de 36µm à 9µm tandis que l'écart type passe de 36µm à 6µm. Cette technique permet donc de briser les agglomérats les plus lâches. Après 1 minute d'ultrasons, la distribution se stabilise avec D_{43}=11µm et un écart type de 7µm.

4.3.2.2.2. *Cristallinité*

Les diffractogrammes sont acquis par un diffractomètre Bruker D8 utilisant une radiation au Cobalt (λ_{diff}=1.789Å) et un scintillateur.

La DRX nous indiquera dans un premier temps la phase dans laquelle un oxyde mixte de cérium et de zirconium a précipité, selon les concentrations des solutions réactives. Dans un second temps, nous utilisons l'équation de Scherrer pour estimer la taille des cristallites (annexe 6). Un facteur de forme K_{diff}=0.9 est utilisé, comme c'est couramment le cas pour des particules dont la morphologie n'est pas connue à priori.

4.3.2.2.3. *Teneur en nitrates*

4.3.2.2.3.1. Principe de la mesure par spectroscopie Raman

La spectroscopie RAMAN est utilisée afin de caractériser la teneur en nitrates des particules d'oxydes de cérium et de zirconium collectées directement en sortie du précipiteur, lavées et lyophilisées.

Le groupement nitrate donne lieu à un signal important en spectroscopie Raman[199]. Un pic très intense à 1040cm^{-1} correspond à la vibration A_1du système NO_3^-. Par ailleurs, lorsque le nitrate forme une liaison avec le cérium, deux nouveaux pics apparaissent à 720cm^{-1} et 740cm^{-1} qui correspondent aux modes E' de vibration du système NO_3-Ce. Le pic à 720cm^{-1} correspond à des liaisons ioniques faibles, et disparaît après un lavage suffisant des échantillons à l'eau permutée (Figure 4-20). Cette disparition nous assure du bon lavage des échantillons, c'est-à-dire de l'élimination des ions nitrates labiles. Différents essais nous ont montré qu'un lavage avec 5 volumes d'eau pour 1 volume de suspension (avec C_{fP}=60g/L) était suffisant dans la plupart des cas. Au contraire le pic à 740cm^{-1} correspond à une liaison covalente entre le cérium et le nitrate. Il ne disparaît pas après lavage. La disparition du pic à 720cm^{-1} s'accompagne d'une forte baisse de l'intensité du pic de vibration de l'ensemble du système NO_3^- à 1040cm^{-1}.

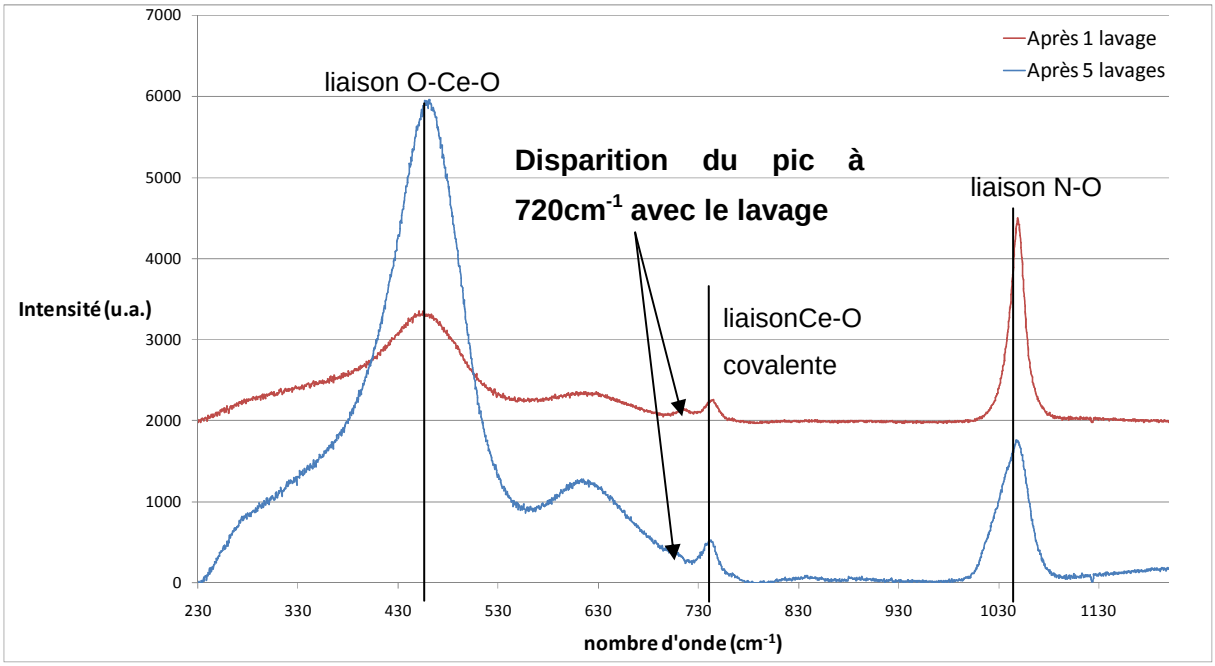


Figure 4-20 : Effet du lavage sur le spectre Raman d'un échantillon synthétisé en mélangeur HRB1 pour Q_e=15L/h, C_{fP}=60g/L, E_{NH3}=40%.

La mesure du rapport TN nous donne une information semi-quantitative sur la teneur en nitrates non labiles (dans la structure cristalline ou fortement liés à la surface des particules) d'échantillons parfaitement lavés. Ce rapport est proportionnel à la vraie teneur en nitrates dans les particules.

$$TN = \frac{aire\ du\ pic\ \text{à}\ 1040cm^{-1}}{aire\ du\ pic\ \text{à}\ 475cm^{-1}}$$

L'évaluation des rapports TN s'appuie sur la mesure des aires sous les pics à 1040cm^{-1} et 475cm^{-1}. Le programme codé sous Matlab présenté en annexe 7 est utilisé. L'algorithme engendre une incertitude de l'ordre de 5% sur le calcul du rapport TN.

4.3.2.2.3.2. Validation de la méthode

Afin de quantifier la quantité de nitrates dans un échantillon, une analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à une analyse thermodifférentielle (ATD) est possible. L'échantillon lyophilisé est placé sur une microbalance sous atmosphère inerte dans un four. En augmentant la température, la diminution de la masse de l'échantillon est enregistrée (la canne ATD permet de mesurer le débit de chaleur fournie simultanément). Une diminution de la masse est liée à une transformation de l'échantillon avec notamment l'évaporation de l'eau et des nitrates adsorbés en surface de l'échantillon, la transformation des hydroxydes métalliques en oxydes (avec départ d'une molécule d'eau) et le départ des nitrates covalents [120, 200, 201].

Les analyses ATG-ATD sont réalisées sur un l'appareil LABSYS evo de la zociété Setaram Instrumentation. Une température de 900°C est atteinte avec une rampe de 5°C/min.

Un échantillon synthétisé de composition théorique $Ce_{0.74}Zr_{0.26}O_2$ en réacteur semi fermé agité avec E_{NH3}=40% et Q_e=1,2L/h subit une perte de masse de l'ordre de 20% avec une montée en température (Figure 4-21). Cette perte de masse correspond au départ des espèces adsorbées en surface des particules (eau, nitrates faiblement liés), à la déshydratation de l'hydroxyde pour former l'oxyde et au départ des nitrates covalents remplacés par des oxygènes ($CeNO_3 + 1/2O_2 \rightarrow CeO_2 + NO_2$). Nous pouvons distinguer trois pertes de masse successives. Une première jusqu'à 100°C (qui correspond au départ des espèces de surface), une seconde entre 100°C et 330°C et une dernière entre 350 et 500°C.

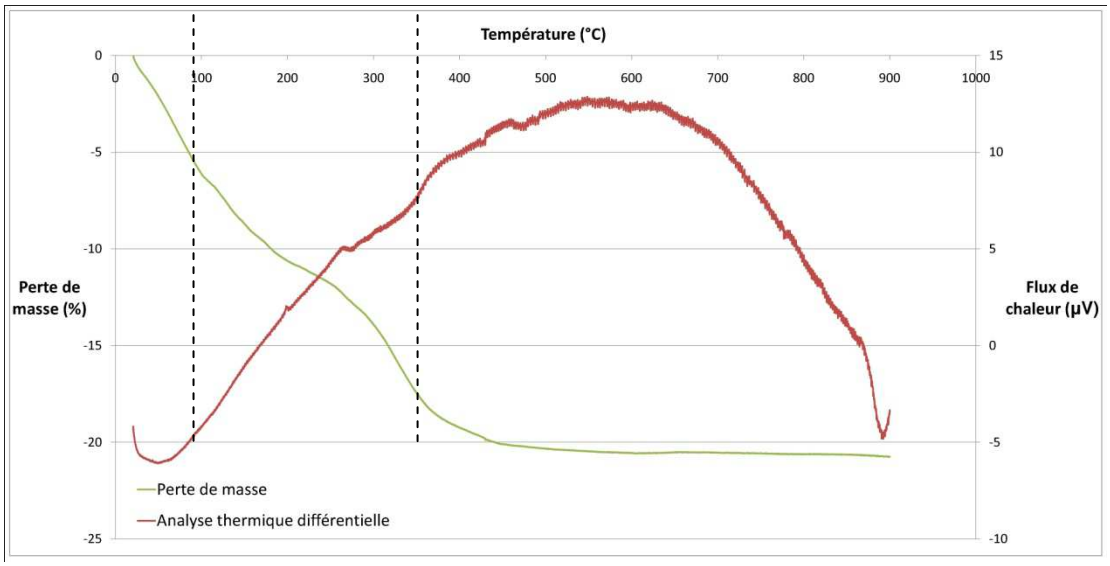


Figure 4-21 : Analyse ATG/ATD pour un échantillon synthétisé en mélangeur HRB1 lavé et lyophilisé. Q_e=15L/h, C_{fP}=60g/l, E_{NH3} = 20%.

Un échantillon synthétisé de composition théorique $Ce_{0.74}Zr_{0.26}O_2$ en réacteur semi fermé agité avec E_{NH3}=40% et Q_e=1,2L/h subit une perte de masse de l'ordre de 20% avec une montée en température (Figure 4-21). Cette perte de masse correspond au départ des espèces adsorbées en surface des particules (eau, nitrates faiblement liés), à la déshydratation de l'hydroxyde pour former l'oxyde et au départ des nitrates covalents remplacés par des oxygènes ($CeNO_3$ +1/2O_2→ CeO_2 + NO_2). Nous pouvons distinguer trois pertes de masse successives. Une première jusqu'à 100°C (qui correspond au départ des espèces de surface), une seconde entre 100°C et 330°C et une dernière entre 350 et 500°C.

Sur la Figure 4-22, nous pouvons constater une évolution des courbes de perte de masse similaire jusqu'à 300°C. La perte de masse liée aux espèces adsorbées en surface est moins importante pour l'échantillon dont la teneur en nitrates estimée à partir du spectre Raman est de 0,14. La diminution de la perte de masse entre 330°C et 500°C peut se rapprocher de celle trouvée pour le rapport TN déduit des spectres Raman pour les mêmes échantillons (Figure 4-23). Ainsi nous pouvons supposer qu'elle représente le départ des nitrates liés au cérium par liaison covalente.

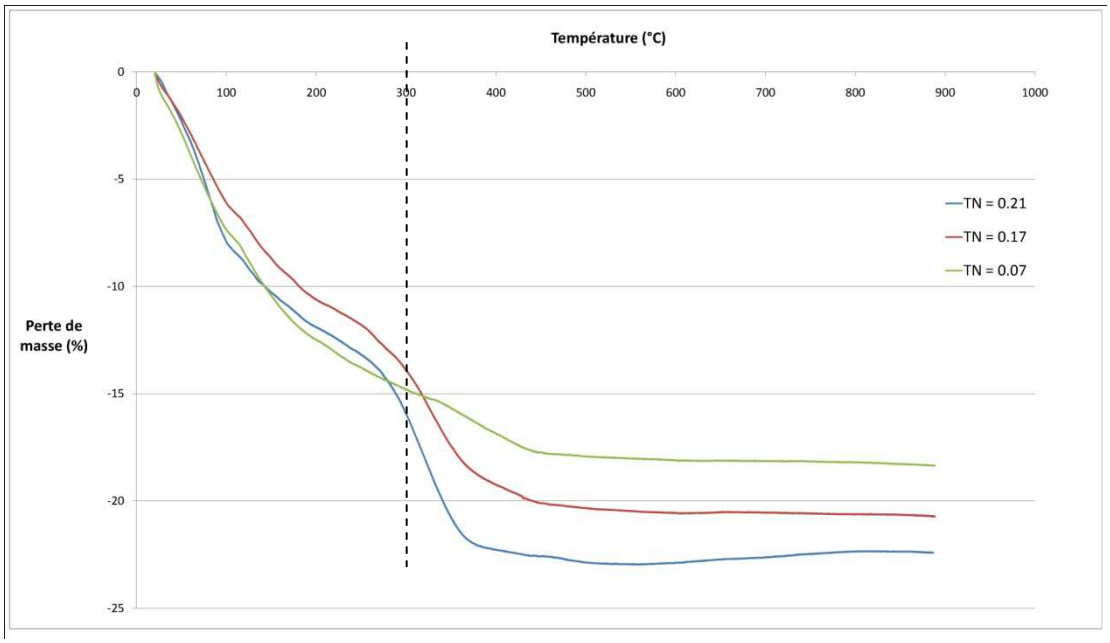


Figure 4-22 : Analyse ATG pour des échantillons dont la teneur en nitrates par spectroscopie Raman est différente.

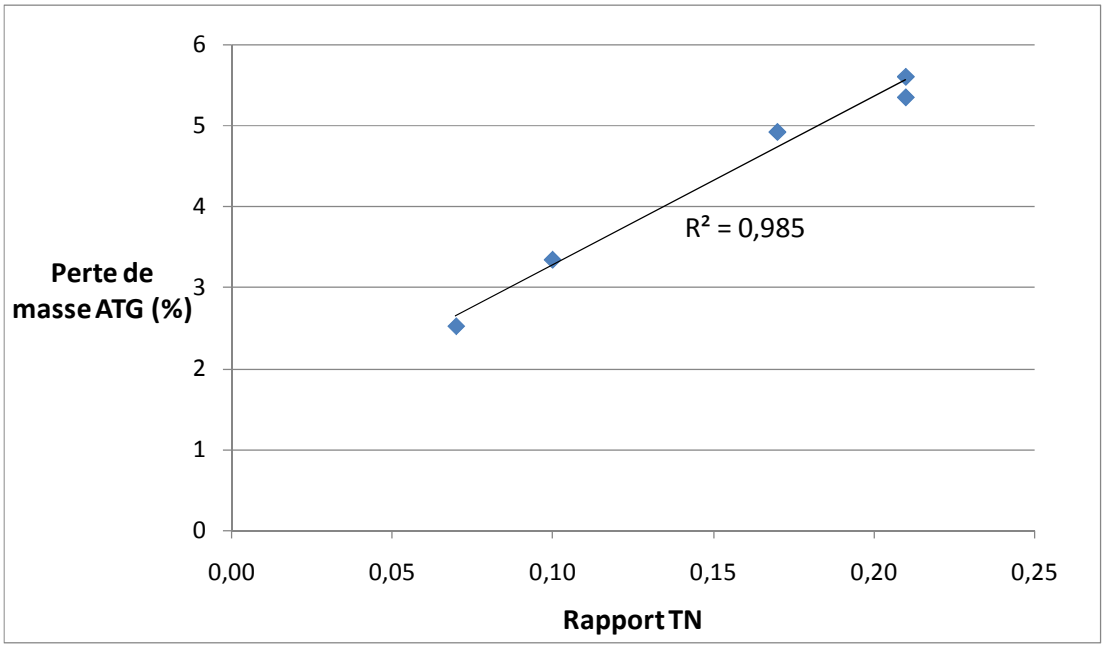


Figure 4-23 : Rapprochement des pertes de masse mesurées par ATG entre 320°C et 600°C et du rapport TN indicatif de la teneur en nitrates trouvé par spectroscopie Raman.

Il faut 3 heures pour réaliser une montée en température et environ 2 heures pour que l'appareil revienne à température ambiante. De plus, le dosage des gaz dégagés en ATD ne peut être réalisé avec notre appareil. En comparaison l'acquisition d'un spectre Raman prend environ 3 minutes. C'est pour cette raison que cette seconde méthode est préférée pour l'analyse de la teneur en nitrates.

4.3.3. Précipitation d'oxydes mixtes de cérium et zirconium

Les particules synthétisées ont toutes une composition massique théorique après calcination de 80% d'oxydes de cérium et 20% d'oxydes de zirconium. La composition visée est donc $Ce_{0.74}Zr_{0.26}O_2$, en supposant que tout le cérium est sous la forme Ce(IV).

4.3.3.1. Influence des conditions de mélange

L'hydrodynamique des réacteurs de mélange a été caractérisée en l'absence de précipitation par le système de réactions homogènes de Villermaux-Dushman, d'abord par la mesure d'un indice de ségrégation et puis, pour les mélangeurs rapides par un temps de mélange, estimé via un modèle d'engouffrement couplé à un écoulement piston. Ces essais nous ont permis de montrer l'équivalence pour la gamme de débits étudiés compris entre 6 et 30L/h, de l'efficacité du mélange caractérisé par une relation entre un temps de mélange t_m (inférieur à la milliseconde) et la puissance spécifique dissipée dans le mélangeur ε pour les mélangeurs présentant une chambre de mélange délimitée par un rétrécissement. Pour le mélangeur sans rétrécissement, les temps de mélange sont plutôt de l'ordre de 2ms. Enfin, la mesure de l'indice de ségrégation a permis de montrer que le mélange en réacteur semi-fermé mécaniquement agité est moins bon qu'en mélange rapide quelle que soit la géométrie de ce dernier (partie 3.4).

Afin de caractériser l'influence du mélange sur la composition (incorporation plus ou moins importante d'impuretés, hétérogénéité de composition) et la structure des particules, des essais de co-précipitation sont réalisés en réacteur semi-fermé agité, en mélangeur rapide HRD1 et en mélangeurs rapides HRB1 et HRB2. Il a été décidé d'utiliser le mélangeur à rétrécissement brusque car il était disponible dans deux dimensions différentes (diamètre de chambre de 4 et 8mm), ce qui a permis d'étendre la gamme de puissances spécifiques dissipées étudiée pour une même géométrie de mélangeur. Des essais de reproductibilité sont réalisés sur le mélangeur HRC1 pour des débits d'entrée des réactifs de 10L/h et 20L/h.

Les essais présentés dans cette partie sont réalisés dans les conditions de concentrations utilisées par l'industriel, correspondant à une concentration finale en particules, exprimée en oxyde, C_{fP}=60g/L. Ainsi, la solution initiale de co-nitrates est composée de $C_{Ce^{4+},0}$=0.52 mol/L, $C_{Ce^{3+},0}$=0.04 mol/L, $C_{H^+,0}$=0.25mol/L et $C_{Zr^{4+},0}$=0.20mol/L. La précipitation est réalisée par de l'ammoniaque avec un excès E_{NH3} = 40%, c'est-à-dire une concentration $C_{NH_3,0}$= 3,8

mol/L, en supposant la pré-hydrolyse partielle du zirconium. La concentration de la solution d'ammoniac est calculée selon l'équation :

$$C_{NH_3,0} = (1 + E_{NH3})\left(4C_{Ce^{4+},0} + 3C_{Ce^{3+},0} + 1{,}4C_{Zr^{4+},0} + C_{H^+,0}\right)$$

4.3.3.1.1. *Taille des agglomérats*

En sortie du réacteur de précipitation, les particules ont tendance à se regrouper pour former des entités de quelques micromètres (visibles à l'oeil nu). Théoriquement, ce phénomène dépend de l'hydrodynamique du milieu (régime d'écoulement, taille des paquets de fluide) qui n'est pas la même suivant la géométrie ou les dimensions du mélangeur rapide utilisé (voir parties 1.2.1 et 1.2.4). Lorsque le mélange est plus intense, on peut s'attendre à ce que les sursaturations soient plus importantes et donc à la formation de particules plus nombreuses et plus petites (voir partie 1.2.4). Plus la densité de particules est importante, plus les probabilités de chocs entre elles sont élevées, ceci favorisant l'agglomération. D'autre part, un mélange plus intense se traduit pas une échelle de Kolmogorov, qui représente la taille des paquets de fluide, plus petite et donc une taille maximale des agglomérats plus petite. Plusieurs phénomènes interagissent donc entre eux, rendant délicates les prédictions.

La Figure 4-24 présente la distribution en volume selon des classes de taille des précipités prélevés soit en sortie de mélangeur rapide, soit après l'injection de la dernière goutte de la solution de co-nitrates en réacteur semi-fermé agité. Les courbes ont été classées par ordre décroissant de l'efficacité du mélange. Ainsi le mélange le plus efficace est obtenu dans le mélangeur HRB1 pour des débits d'entrée des réactifs Q_e=20L/h tandis que le mélange le moins efficace est obtenu en réacteur semi-fermé agité (partie 3.4). Le temps de mélange est inversement proportionnel à la puissance spécifique dissipée dans la chambre de mélange (partie 1.1.1). Le Tableau 4-6 présente les pressions relatives mesurées en amont de la chambre de mélange pour les essais considérés dans cette partie. A une géométrie de mélangeur donnée, il s'agit d'une mesure directe de la puissance spécifique dissipée et de la qualité du mélange puisque les solutions réactives et donc les viscosités sont identiques.

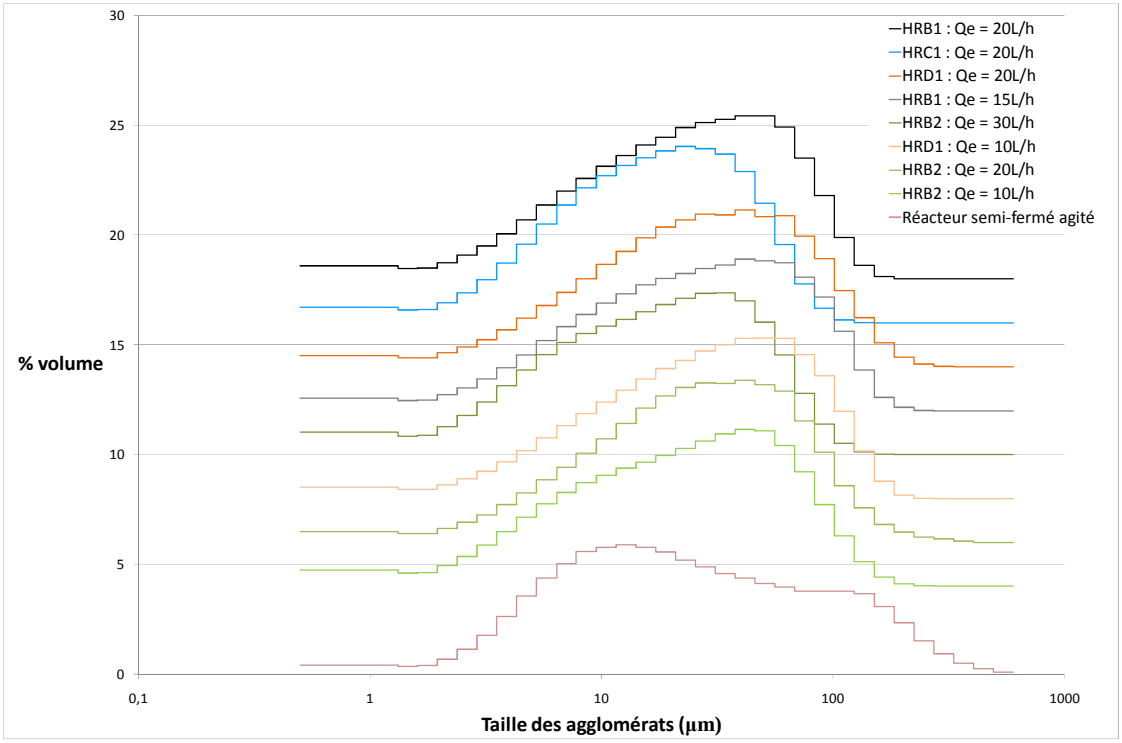


Figure 4-24: Evolution de la distribution en volume des précipités en fonction de classe de taille pour des conditions de mélange différentes. C_{fP}=60g/L, E_{NH3}=40%.

Quelles que soient les conditions de mélange, les essais en mélangeur rapide conduisent à des distributions de volume étalées avec un diamètre moyen D_{43} d'environ 35µm pour un écart type de σ=30µm (Tableau 4-6). Dans un tel système de mélange, l'échelle de Kolmogorov qui représente la taille des paquets de fluide formés par la turbulence (partie 1.1.1) a été estimée entre 2 et 6 µm (pour la gamme de puissances spécifiques dissipées mesurées dans nos mélangeurs aux différents débits). Ainsi, bien que la taille moyenne D_{10} des agglomérats soit inférieure à cette échelle de Kolmogorov (D_{10}<2µm), on peut tout de même constater l'existence de gros agglomérats probablement formés en sortie de chambre de mélange. Le D_{10} donne un poids beaucoup plus important aux entités de petite taille, d'où la valeur très faible trouvée qui n'est pas forcément représentative de la dispersion en taille des agglomérats et qui est moins sensible à des variations des conditions expérimentales.

Mélangeur	Q_e (L/h)	$\Delta P_{mesurée}$ (Bar)	D_{43}	σ	D_{10}
HRB1	20	1,01	33	28	1,5
	15	0,87	38	34	1,5
HRC1	20	0,99	22	18	1,5
	10	0,63	36	34	1,5
HRD1	20	0,97	40	35	1,4
	10	0,58	40	37	1,5
HRB2	30	0,86	25	22	1,4
	20	0,53	38	38	1,5
	10	0,29	33	31	1,4
Réacteur semi-fermé agité	1,2		51	68	1,7

Tableau 4-6: Evolution de D_{43}, σ et D_{10} en fonction des conditions de mélange. C_{fP}=60g/L, E_{NH3}=40%. Les valeurs sont données en µm.

Les pressions mesurées lors des essais de précipitation sont bien plus importantes que celles obtenues lors des essais de caractérisation par le système réactionnel de Villermaux-Dushman (Figure 2-16). La viscosité des solutions réactives (à T_{amb}=22°C, $\nu_{mélange\ co-nitrates}$=1,36.10^{-6} m^2.s^{-1} mesurée avec un viscosimètre capillaire et ν_{NH3}=1,11.10^{-6} m^2.s^{-1}[196]) ne peut expliquer de telles variations. Les pertes de charge importantes doivent provenir de la suspension obtenue après mélange et précipitation. Les particules formées se regroupent alors dans des sur-structures dans la chambre de mélange ou à sa sortie, qui rendent la solution beaucoup plus visqueuse comme semblent le suggérer les mesures de taille des agglomérats ainsi que les mesures de pression.

En réacteur semi-fermé agité, le diamètre moyen des particules en volume D_{43} ou en nombre D_{10} est plus important qu'en mélangeur rapide. De plus, la distribution est bien plus dispersée avec la présence de gros agglomérats, dont le diamètre est supérieur à 150µm. L'échelle de Kolmogorov est de l'ordre de 20µm. Ainsi des agglomérats bien plus gros qu'en mélangeur rapide peuvent apparaître par collision brownienne puis turbulente.

Afin de tester la solidité des agglomérats observés, nous avons passé certaines suspensions 3 minutes aux ultrasons à une puissance de 225W.

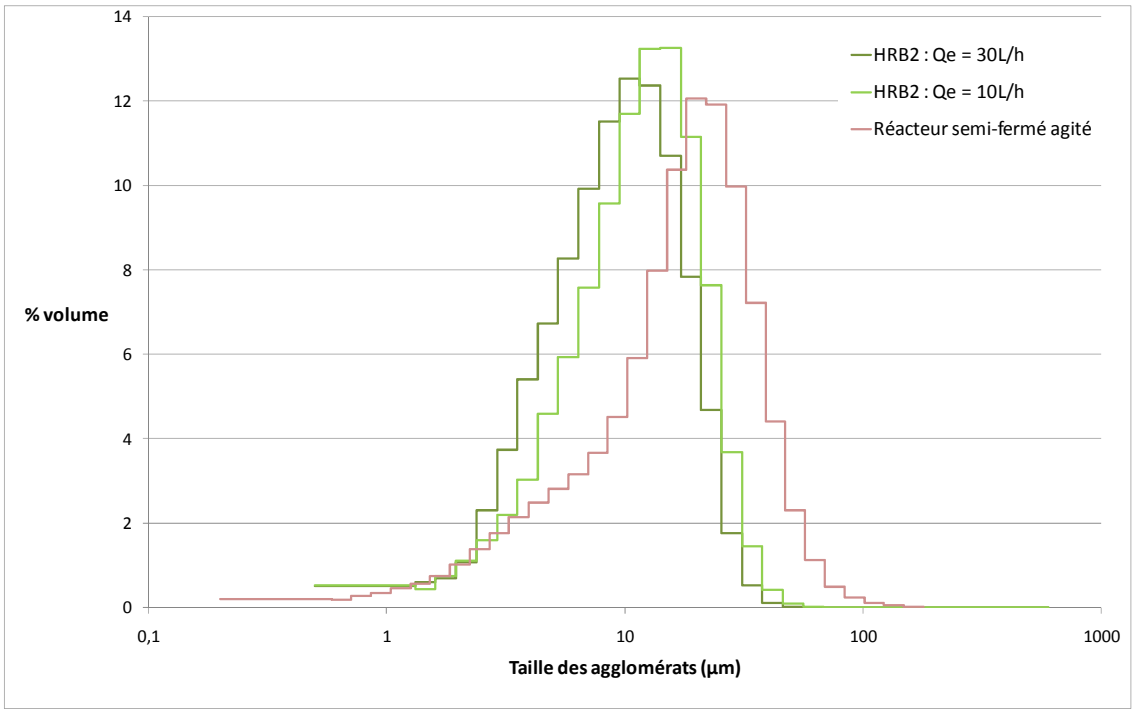


Figure 4-25 : Evolution de la distribution en volume des précipités en fonction de classe de taille pour des conditions de mélange différentes après passage de 3 minutes aux ultrasons à 225W. C_{fP}=60g/L, E_{NH3}=40%.

Mélangeur	Q_e (L/h)	D_{43}	σ	D_{10}
HRB2	30	11	6	1,2
	10	13	7	1,3
Réacteur semi-fermé agité	1,2	20	14	0,6

Tableau 4-7 : Evolution de D_{43}, σ et D_{10} en fonction des conditions de mélange après passage des suspensions 3 minutes aux ultrasons à une puissance de 225W. C_{fP}=60g/L, E_{NH3}=40%. Les valeurs sont données en µm.

On constate dans tous les cas que les gros agglomérats ont disparu (Figure 4-25). Quelles que soient les conditions de mélange, les distributions de volume sont plus resserrées après passage aux ultrasons (Tableau 4-7). Elles sont similaires pour les précipitations en mélangeur rapide. Ainsi la forte turbulence en mélangeur rapide permet l'attachement des particules entre elles pour former des agrégats de taille supérieure à celle des paquets de fluide. En réacteur semi-fermé agité, le D_{43} est légèrement plus important et de l'ordre de l'échelle de Kolmogorov.

L'agglomération est un processus complexe qui dépend de l'hydrodynamique de l'écoulement, de la viscosité du milieu réactionnel, de la densité de la population de particules, de leurs propriétés de surface, en relation avec le pH, la force ionique de la

solution ou les ions adsorbables qu'elle contient. En mélangeur rapide, la puissance spécifique dissipée importante favorise la fréquence des collisions entre les particules de taille supérieure à l'échelle de Kolmogorov. Cependant l'adhésion de particules suppose un temps de contact suffisant, plus aisé à l'intérieur des paquets de fluide de taille inférieure à l'échelle de Kolmogorov, ce qui tend à limiter la taille des agglomérats pouvant être formés dans la chambre de mélange. Il semble y avoir deux niveaux d'agglomérations : un premier lié à la composition chimique des particules et limité par la taille des paquets de fluide et un second lié à l'hydrodynamique du milieu de précipitation et au régime d'écoulement.

La microscopie électronique à transmission sur les échantillons lyophilisés, mis en suspension dans l'eau permutée par application d'ultrasons semble confirmer la présence d'un premier niveau d'agglomération (Figure 4-26). Tous les clichés présentent des entités élémentaires (nanocristaux) de dimension inférieure à 5nm, regroupées en agrégats de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, formant un ensemble de flocs rassemblés en un nuage.

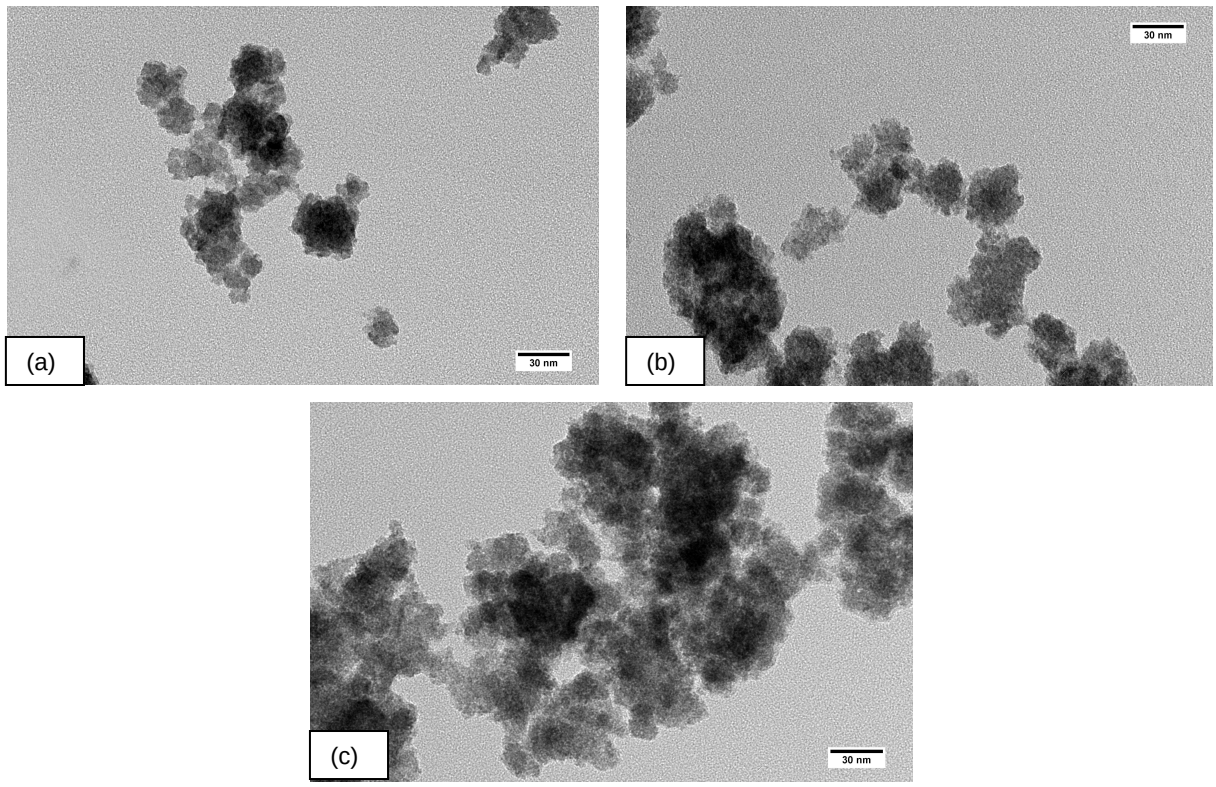


Figure 4-26 : Observation au MET des particules formées (a) HRB1 – Q_e=20L/h ; (b) HRB2 – Q_e=15L/h ; (c) Réacteur semi-fermé agité. C_{fP}=60g/L. E_{NH3}=40%.

4.3.3.1.2. *Cristallinité et taille des particules*

Tous les diffractogrammes obtenus quelles que soient les conditions de mélange sont similaires (Figure 4-27). On obtient des particules peu cristallisées avec des tailles de domaine cristallin de l'ordre de 1,7nm selon la formule de Scherrer. D'après la littérature [128, 129, 131] et l'analyse des clichés de microscopie, on s'attend plutôt à des tailles de particules de 3nm environ. L'évaluation de la taille des cristallites par l'équation de Scherrer pour des particules mal cristallisées n'est pas très fiable. Les pics caractéristiques de la phase cubique de l'oxyde de cérium sont visibles.

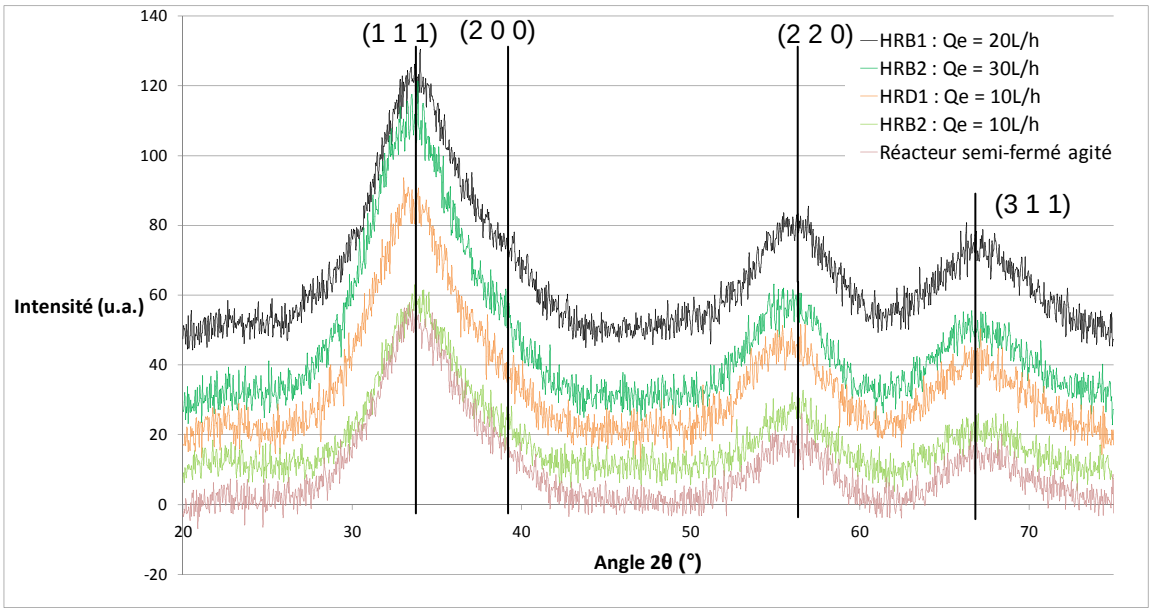


Figure 4-27 : Diffractogrammes d'échantillons lavés et lyophilisés obtenus dans différentes conditions de mélange. C_{fP}=60g/L, E_{NH3}=40%.

4.3.3.1.3. *Surface spécifique et porosité*

Le Tableau 4-8 montre l'évolution de la surface spécifique des échantillons lavés et lyophilisés en fonction des conditions de mélange. Les essais de reproductibilité pour les précipitations en HRC1 et HRB2 sont présents. Ils ont été réalisés pour un excès d'ammoniac identique E_{NH3} = 40%. De plus il a été vérifié que les pressions mesurées en amont du mélangeur rapide étaient similaires pour les différents essais de reproductibilité. Les conditions de mélange ne semblent par avoir d'impact sur la valeur de la surface spécifique. Elle est en moyenne de 113m^2/g (+/-15m^2.g^{-1}). En supposant que les entités formées sont des particules sphériques individuelles d'oxydes mixtes de cérium et zirconium,

de composition $Ce_{0,74}Zr_{0.26}O_2$, avec une densité proche de celle de l'oxyde de cérium : 7,21g.cm^{-3}, une telle surface spécifique traduit des particules de 7nm de diamètre environ. Cette estimation est supérieure à la taille des particules élémentaires que nous pouvons distinguer sur les clichés de microscopie. Les particules doivent donc se regrouper entre elles pour former des agrégats poreux dont nous mesurons la surface spécifique. L'étude des isothermes d'absorption (Figure 4-28) montre que quelles que soient les conditions de mélange, les isothermes sont de type IV correspondant à des solides méso-poreux (avec 2nm < d_{pores}< 50nm) dans lesquels une condensation capillaire a lieu. Par ailleurs, la forme de l'hystérésis est de type H3, caractéristique de la formation d'agrégats entre les particules. Lorsque le temps de mélange diminue (synthèse dans les mélangeurs HRC1 et HRB1 avec Q_e=20L/h), on se rapproche d'hystérésis de type H2 obtenus dans le cas de mésopores en intercommunication. Dans le cas de nanoparticules, cela correspond à des particules plus individualisées, en témoignent les surfaces spécifiques plus importantes obtenues.

	Q_e (L/h)				
Réacteur	8	10	15	20	30
HRB1	125	112	120	144	
HRC1		121		127	
		100		132	
		101		97	
HRD1	136	119	115	112	
HRB2		113	95	98	97
		113	113	106	101
Réacteur semi fermé agité	128				

Tableau 4-8 : Evolution des surfaces spécifiques (m^2/g) en fonction des conditions de mélange (variation de la géométrie du mélangeur et des débits d'injection des solutions réactives). C_{fP}=60g/L, E_{NH3}=40%.

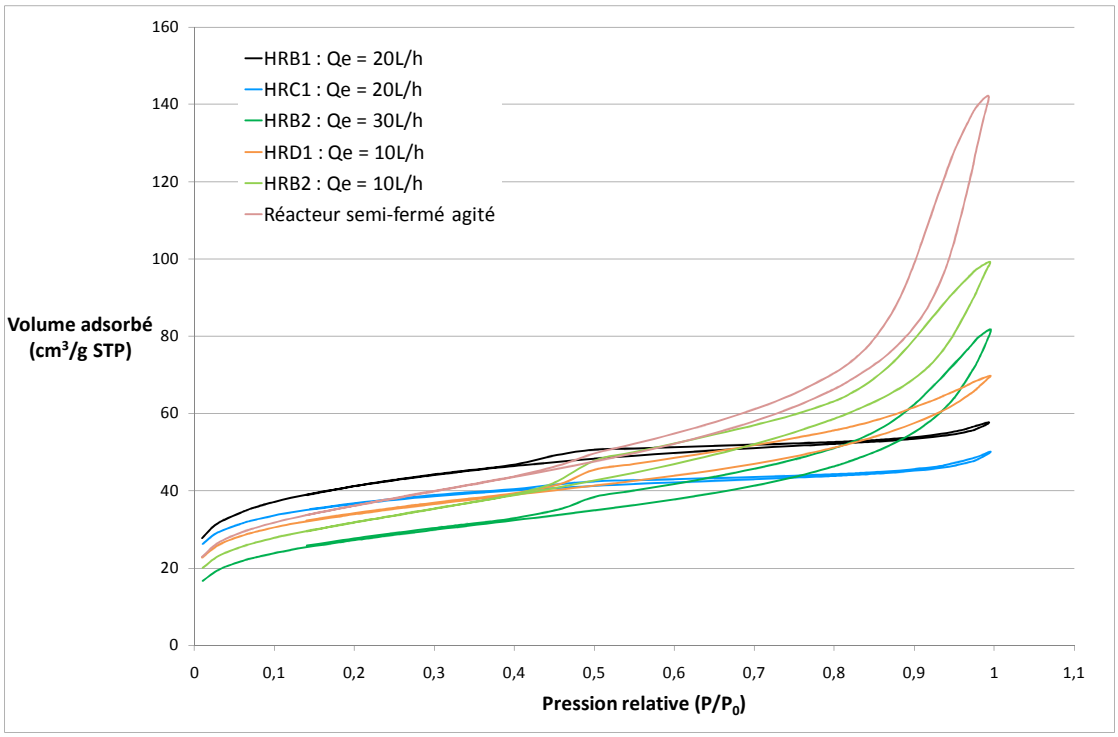


Figure 4-28 : Isothermes d'adsorption pour des particules d'oxydes mixtes de cérium et de zirconium synthétisées pour différentes conditions de mélange. C_{fP}=60g/L, E_{NH3}=40%.

4.3.3.1.4. *Présence de nitrates*

Le cérium et le zirconium peuvent former des complexes avec les ions nitrates et les ions hydroxydes (partie 4.4.2). Les premiers sont apportés par la solution mère de nitrates de cérium et de zirconium tandis que les seconds proviennent de la solution basique d'ammoniac. En fonction de la vitesse à laquelle se mélangent les fluides, on peut s'imaginer que la compétition entre la formation de ces deux complexes sera impactée, conduisant à la formation de particules plus ou moins riches en ions nitrates. Comme nous l'avons expliqué dans la partie 4.3.2.2.3, la présence de nitrates dans les solides est évaluée de manière semi-quantitative à partir des spectres Raman par le calcul du rapport TN (Tableau 4-9).

Les essais de reproductibilité montrent que la précision sur les valeurs obtenues est de +/- 0,02. Pour les synthèses en mélangeur rapide, la quantité de nitrates liées de manière covalente au cérium (ou au zirconium) ne semble pas varier avec l'intensité du mélange. Remarquons tout de même que le rapport le plus faible est obtenu dans les conditions de mélange les moins favorables (mélangeur HRB2 pour Q_e=10L/h). La quantité de nitrates dans les particules est moins importante lorsque la synthèse est réalisée en réacteur semi-fermé agité. Ce constat n'est pas intuitif. En effet, lorsque les conditions de mélange sont

plus intenses, la quantité d'ions hydroxydes disponibles au moment de la précipitation doit être plus importante, ce qui limite la probabilité d'incorporation de nitrates dans les particules. Cependant, si on considère l'injection de la solution réactive de "co-nitrates" dans un fond de cuve constitué de la solution d'ammoniac comme une incorporation goutte à goutte, les premières gouttes entrant dans le réacteur verront un fort excès d'ammoniac, ce qui limite l'incorporation de nitrates. Cependant, avec la consommation progressive de l'ammoniac, les dernières gouttes entrant dans le réacteur verront une solution moins riche en ions hydroxydes. En mélangeur rapide, comme les solutions réactives sont injectées avec le même débit, les phénomènes de mélange sont plus symétriques avec l'incorporation de paquets basiques dans les paquets acides conduisant à un milieu plus riche en ions nitrates qu'en ions hydroxydes, et vice versa. Des études complémentaires doivent être réalisées afin de mieux comprendre cette incorporation de nitrates dans les précipités ainsi que la position de ces nitrates dans les particules (au cœur ou en surface).

	Q_e (L/h)				
Réacteur	8	10	15	20	30
HRB1	0,10	0,09	0,09	0,11	
HRC1		0,13		0,13	
		0,13		0,10	
		0,09		0,10	
HRD1	0,12	0,10	0,12	0,13	
HRB2		0,06	0,13	0,10	0,12
		0,06	0,10	0,10	0,09
Réacteur semi fermé agité	0,05				

Tableau 4-9 : Indicateur TN de la teneur en nitrates en fonction des conditions de mélange. C_{fP}=60g/L, E_{NH3}=40%.

4.3.3.1.5. *Conclusions*

Finalement, pour la concentration finale en particules C_{fP}=60g/L et l'excès d'ammoniac E_{NH3}=40% étudiés, nous avons pu constater une agglomération moindre des particules lorsque la synthèse est réalisée en mélangeur rapide. Ceci peut être attribué à la taille plus petite des paquets de fluide (de 2 à 7µm en mélangeur rapide contre 20µm en réacteur semi-fermé agité) due à la puissance spécifique dissipée plus importante. Ce constat a été réalisé

en s'appuyant sur la distribution en taille des agglomérats obtenus en sortie du réacteur de précipitation après passage de 3 minutes aux ultrasons et sur la forme des hystérésis d'adsorption/désorption d'azote.

Quelles que soient les conditions de mélange, des nitrates sont incorporés dans les particules au moment de leur précipitation. La présence de ces nitrates qui remplacent des ions hydroxydes laisse supposer que la compétition entre complexation par les nitrates et par les ions hydroxydes est forte même pour des conditions de mélange intense et un excès important d'ammoniac.

L'analyse des diffractogrammes montre la formation de particules plutôt amorphes présentant les pics caractéristiques de l'oxyde de cérium. Aucune conclusion n'a pu être tirée sur des différences de tailles des cristallites en fonction des conditions de mélange.

4.3.3.2. Influence de la concentration finale en particules

Les premiers essais de précipitation ont été effectués dans les conditions de concentration usuellement utilisées dans le procédé industriel. L'impact du temps de mélange des solutions réactives sur la structure et la composition des particules a alors été étudié. La formation de particules plutôt amorphes de quelques nanomètres de diamètre se regroupant pour former des agglomérats de quelques micromètres a été constatée. Une synthèse en mélangeur rapide limite la formation d'agglomérats supérieurs à 100µm et semble favoriser l'incorporation de nitrates dans les particules. Cependant pour les conditions étudiées aucune différence majeure n'a été observée. Nous avons vu dans la partie 1.1.2 qu'un temps de mélange devait être comparé à un temps de réaction afin de se placer dans le régime chimique. Dans notre cas, le temps de réaction correspond à un temps de nucléation qui dépend des sursaturations créées. Plus ces dernières sont importantes, plus le temps de nucléation est faible. Nous avons donc décidé de diminuer ce temps de nucléation en diluant les deux solutions réactives et en se plaçant à un excès stœchiométrique d'ammoniac de E_{NH3}=20%. D'autre part, en diminuant les sursaturations, on doit favoriser la cinétique de croissance par rapport à celle de nucléation (voir partie 1.2.3) et donc obtenir des particules plus grosses et moins nombreuses.

Des essais pour une concentration finale en particules C_{fp} de 60g/L, 30g/L et 6g/L sont réalisés en mélangeur rapide HRB1 (avec $Q_e \in [6;30]$ L/h) et en réacteur semi-fermé agité avec injection de la solution de co-nitrates dans un fond de cuve d'ammoniaque. Pour C_{fP}=60g/L, le rapport maximal de sursaturation pouvant être atteint pour $Ce(OH)_4$ est de

$S_{Ce(OH)4}$ = 86900 (en prenant en compte les équilibres de complexation pour les hydroxydes et les nitrates - partie 4.4.2) contre $S_{Ce(OH)4}$ = 8690 lorsque C_{fP}=6g/L.

Pour toutes les expériences en mélangeur rapide ou en réacteur semi-fermé agité, le pH final (mesuré en sortie du mélangeur rapide ou après l'injection de la dernière goutte de la solution de co-nitrates en réacteur semi-fermé agité) est compris entre 9.1 et 9.3.

4.3.3.2.1. *Taille des agglomérats*

Le phénomène d'agglomération dépend en particulier de la concentration en particules et peut déstabiliser l'installation de mélange rapide en provoquant un bouchage lorsque la taille caractéristique de ces entités est trop importante. Nous avons donc cherché à savoir si la concentration des solutions réactives avait un impact sur la taille des agrégats ou agglomérats formés. On peut s'attendre en diminuant les concentrations des solutions réactives à former des particules moins nombreuses et donc limiter la probabilité de collision de ces particules entre elles pour former des entités plus grosses.

La Figure 4-29 présente la distribution en volume selon des classes de taille des précipités prélevés soit en sortie de mélangeur rapide, soit après l'injection de la dernière goutte de la solution de co-nitrates en réacteur semi-fermé agité.

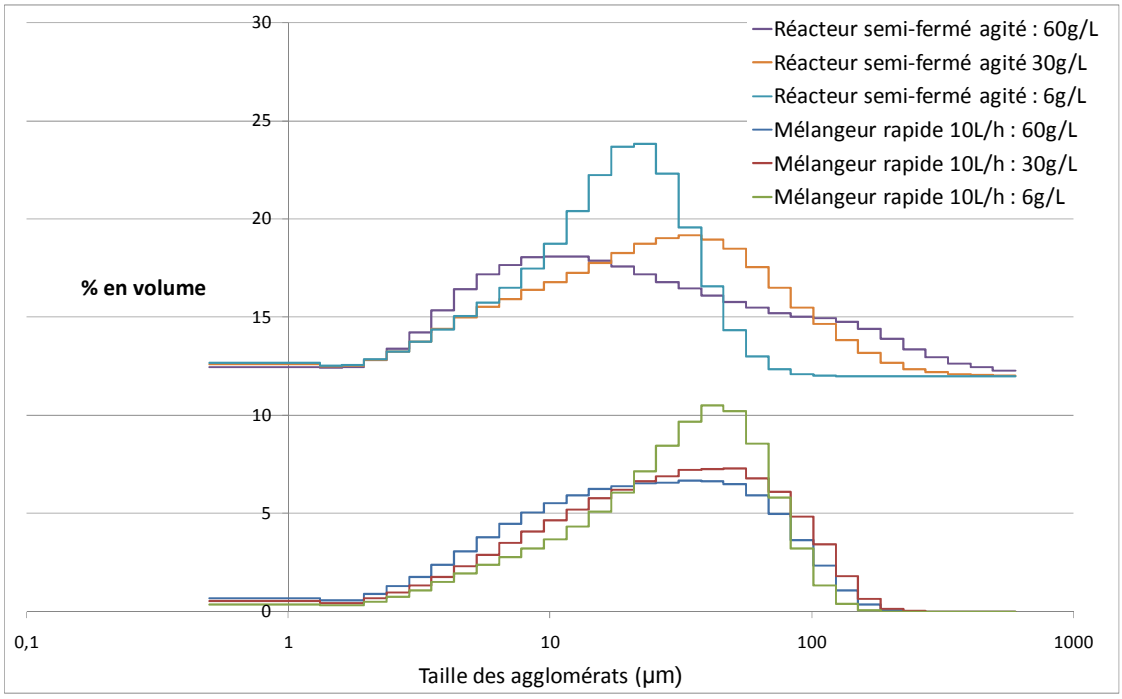


Figure 4-29 : Evolution de la distribution en volume des précipités en fonction de classe de taille pour des concentrations en solution réactives et des conditions de mélange différentes. E_{NH3}=20%.

A nouveau, les essais de précipitation en mélangeur rapide conduisent à des distributions de volume étalées avec un diamètre moyen D_{43} d'environ 35µm pour un écart type de σ = 30µm (Tableau 4-10) avec la présence de gros agglomérats, quelle que soit la concentration des solutions réactives. Notons que la distribution de volume est plus resserrée lorsque la concentration en particules diminue.

Q_e	C_{fP} = 60g/L			C_{fP} = 30g/L			C_{fP} = 6g/L		
(L/h)	D_{43}	σ	D_{10}	D_{43}	σ	D_{10}	D_{43}	σ	D_{10}
6				38	32	1.5	34	25	1.6
8	27	18	1.5						
10	32	30	1.4	38	34	1.5	36	26	1.6
20	33	36	1.5	36	35	1.5	27	19	1.5

Tableau 4-10 : Evolution de D_{43}, σ et D_{10} en fonction de conditions de précipitation dans le mélangeur HRB1. E_{NH3}=20%. Les valeurs sont données en µm.

En réacteur semi-fermé agité, la distribution en volume de la taille des particules varie significativement en fonction des solutions réactives. Le diamètre D_{43} diminue avec la diminution de la concentration finale en particules : D_{43}=47.2µm pour C_{fp}=60g/L; D_{43}=37.9µm pour C_{fp}=30g/L; D_{43}=19.3µm pour C_{fp}=6g/L (Tableau 4-11). La distribution est bien plus dispersée lorsque C_{fP} augmente. De gros agglomérats (avec un diamètre supérieur à 150 µm) sont présents à forte concentration des réactifs.

C_{fP}	D_{43}	σ	D_{10}
6	19	13	1.5
30	38	44	1.5
60	47	74	1.7

Tableau 4-11 : Evolution de D_{43}, σ et D_{10} en fonction de C_{fP} pour des précipitations en réacteur semi-fermé agité. E_{NH3}=20%. Les valeurs sont données en µm.

En réacteur semi-fermé agité, l'échelle de Kolmogorov plus importante qu'en mélangeur rapide favorise l'apparition d'agglomérats par collision brownienne (dans les paquets de fluide de taille inférieure à celle de Kolmogorov), puis turbulente (entre les paquets de fluide). D'autre part, un mélange moins rapide peut défavoriser la nucléation au profit de la croissance, et la densité de particules est moindre. De ce compromis résulte la sensibilité plus importante de la distribution de tailles à la concentration de réactifs.

Afin de tester la solidité des agglomérats observés, nous avons passé les suspensions 3 minutes aux ultrasons à une puissance de 225W.

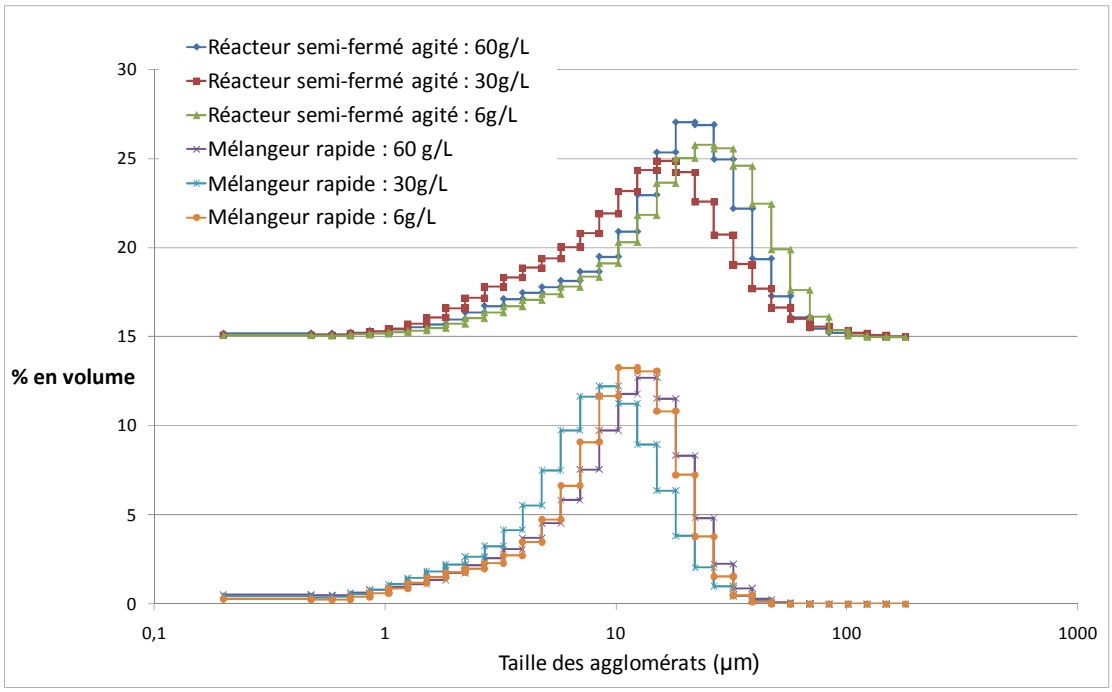


Figure 4-30 : Evolution de la distribution en volume des particules en fonction de classes de taille pour des concentrations en solutions réactives et des conditions de mélange différentes après passage de 3 minutes aux ultrasons à 225W. En mélangeur rapide, Q_e=10L/h.

Conditions de mélange	D_{43}	σ	D_{10}
	C_{fP}=60g/L		
Réacteur semi-fermé agité	20	14	0,6
HRB1 Q_e=10L/h	12	7	0,5
	C_{fP}=30g/L		
Réacteur semi-fermé agité	17	15	0,8
HRB1 Q_e=10L/h	9	6	0,6
	C_{fP}=6g/L		
Réacteur semi-fermé agité	24	17	0,7
HRB1 Q_e=10L/h	11	7	0,6

Tableau 4-12: Evolution de D_{43}, σ et D_{10} en fonction de C_{fP} pour des précipitations en réacteur semi-fermé agité et en mélangeur rapide après passage des suspensions 3 minutes aux ultrasons. Les valeurs sont données en µm.

Tout comme pour les essais présentés dans la partie 4.3.3.1.1, on constate dans tous les cas que les plus gros agglomérats ont disparu (Figure 4-30). Quelle que soit la concentration finale en particules C_{fP}, les distributions de volume après ultrasonication sont plus

resserrées, avec des diamètres moyens D_{43} inférieurs à ceux des mêmes précipités sans passage aux ultrasons (Tableau 4-12). En mélangeur rapide, les agglomérats formés sont plus petits qu'en réacteur semi-fermé agité. Ceci peut être d'une part expliqué par la taille plus petite des paquets de fluide qui limite la taille des agglomérats et d'autre part par la forte turbulence dans les mélangeurs rapides qui bien qu'elle favorise les chocs entre les paquets de fluide, limite leur temps de contact.

4.3.3.2.2. *Cristallinité et taille des particules*

Lorsque la concentration des solutions réactives diminue, on peut s'attendre à la formation de particules moins nombreuses, plus grosses et mieux cristallisées.

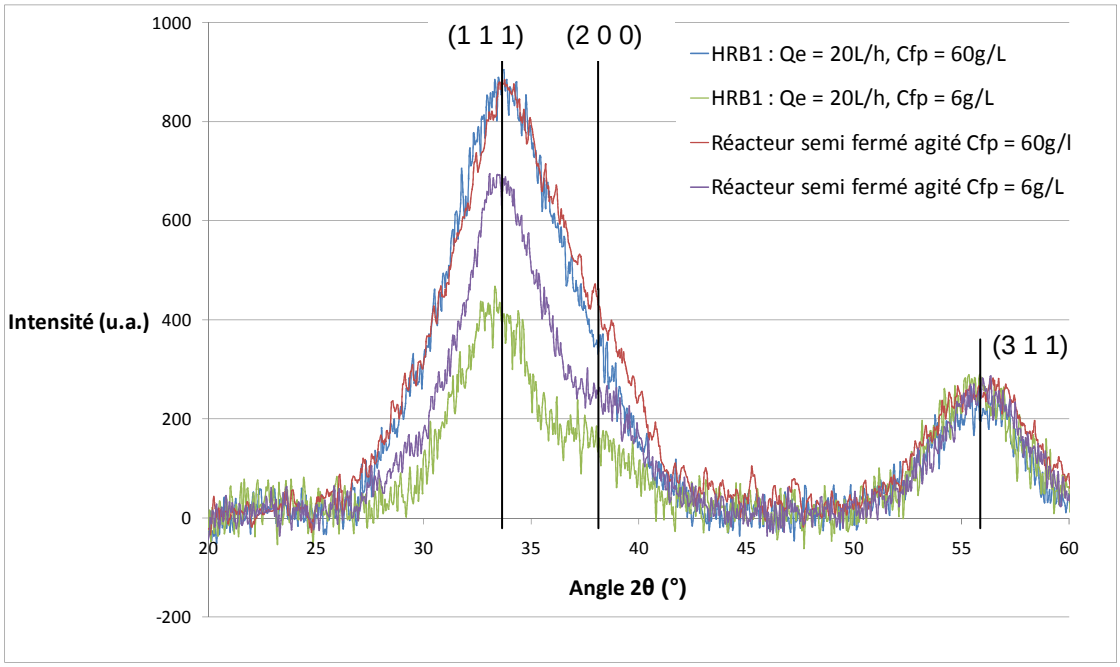


Figure 4-31 : Evolution des diffractogrammes des échantillons lavés et lyophilisés pour des concentrations finales en particules différentes. E_{NH3}=20%.

A cause de la taille nanométrique des particules et de leur cristallisation incomplète, les diffractogrammes sont fortement bruités (Figure 4-31). Lorsque la concentration en réactifs diminue, les pics (1 1 1) et (2 0 0) de la phase cubique de l'oxyde de cérium apparaissent plus fins. Cela montre la formation de particules plus grosses et mieux cristallisées comme attendu. Ceci est confirmé par l'estimation de la taille des domaines cristallins selon la formule de Scherrer : $d_{(111)}$=1,7nm lorsque C_{fP}=60g/L, $d_{(111)}$=2,0nm lorsque C_{fP}=30g/L et $d_{(111)}$=2,2nm lorsque C_{fP}=6g/L.

4.3.3.2.3. *Surface spécifique*

Le Tableau 4-13montre l'évolution de la surface spécifique des échantillons lavés et lyophilisés en fonction des conditions de synthèse, c'est à dire pour des concentrations en réactifs et des conditions de mélange différentes.

		C_{fP} (g/L)		
Réacteur	Q_e (L/h)	60	30	6
HRB1	6		126	117
	8	131		
	10	115	128	133
	20	133	125	118
Semi fermé agité	1.3	114	121	143

Tableau 4-13 : Evolution des surface spécifiques (en m^2/g) en fonction des conditions de mélange et de C_{fP}. E_{NH3}=20%.

En mélangeur rapide les surfaces spécifiques varient de 115 à 135 m^2/g,ce qui correspond à une variation de 15%. Cette variation est de l'odre de 20% en réacteur semi-fermé agité. Il ne semble pas y avoir de corrélation entre la variation des surfaces spécifiques et les conditions opératoires (concentration des réactifs et intensité du mélange). Nous sommes dans l'intervalle d'incertitude déterminé par les mesures de reproductibilité (partie 4.3.3.1.3). Ces variations peuvent provenir d'une déshydratation incomplète de certains échantillons à l'étape de lyophilisation, modifiant leur surface. Ces surfaces spécifiques comprises entre 115 et 145 m^2/g correspondent à des particules sphériques d'oxydes mixtes de cérium et de zirconium comprises entre 6 et 7,5nm. A nouveau, ces tailles sont supérieures à celles estimées à partir des clichés de MET (3nm) et à celles calculées à partir des diffractogrammes en utilisant l'équation de Scherrer (de 1,7nm à 2,2nm). Les surfaces spécifiques devraient donc être plus importantes que celles mesurées, dans l'hypothèse de particules sphériques individuelles.

4.3.3.2.4. *Présence de nitrates*

A titre semi-quantitatif, nous avons estimé la teneur en nitrate dans les particules précipitées, lavées et lyophilisées à partir des spectres Raman (calcul du rapport TN). Les résultats sont présentés dans le Tableau 4-14.

		C_{fP} (g/L)		
Réacteur	Q_e (L/h)	60	30	6
HRB1	6		0,04	0,04
	8	0,10		
	10	0,12	0,04	0,04
	20	0,11	0,06	0,05
Semi fermé agité	1,2	0,12		0,02

Tableau 4-14 : Indicateur TN de la teneur en nitrates en fonction des conditions de mélange et de C_{fP}. E_{NH3}=20%.

Nous pouvons constater qu'il y a toujours présence de nitrates fortement liés au cérium (ou au zirconium) dans nos particules quelles que soient les conditions de mélange et les concentrations des solutions réactives. Ce résultat était prévisible au vu du pH en sortie de nos réacteurs de précipitation. Ainsi dans le cas d'une concentration finale en particules de 60g/L, si on suppose que tout le cérium et le zirconium précipitent sous la forme $Ce_xZr_{(1-x)}(OH)_4$, le pH théorique final pH_{theo} devrait être de $pH_{théo}$ = 9,08. Or on obtient pH_{final} = 9,2. Les détails du calcul sont donnés en annexe 8. Ce même écart de 0,1 unité de pH est retrouvé pour les concentrations finales en réactif de 30g/L et 6g/L. L'ammoniaque étant utilisée comme base, nous ne pouvons pas utiliser ce calcul pour avoir une estimation précise de la teneur en nitrates dans nos particules. En effet, les solutions étant à l'air libre, il y a évaporation partielle de la base en cours de manipulation, ce qui fausse les calculs de quantité de matière.

Dans le cas de solutions réactives très concentrées (et donc plus particulièrement en ions nitrates), l'indicateur de la teneur en nitrates dans les particules finales est plus important, mais il n'apparaît pas de variation particulière avec le débit. Les valeurs sont très dispersées mais restent dans l'intervalle d'incertitude déterminé dans la partie 4.3.3.1.4. La concentration en complexes dans les solutions réactives et d'autant plus importante que la concentration en nitrates et cations métalliques l'est. Ainsi la compétition entre complexation par les ions nitrates et par les ions hydroxydes (qui conduit au précipité) est plus forte dans le cas de solutions concentrées. D'autre part les solutions concentrées conduisent à des sursaturations plus importantes et donc des cinétiques de nucléation plus rapides (voir partie 1.2.1.2). Il est alors possible que le mélange ne soit pas parfait avant la formation des premiers nuclei. On peut alors avoir précipitation de particules dans des paquets de fluide riches en nitrates par rapport à la quantité de base, ceci pouvant conduire à la formation de particules de composition $Ce_xZr_{(1-x)}(OH)_{(4-a)}(NO_3)_a$.

A une même concentration en réactifs, quelles que soient les conditions de mélange, nous pouvons constater qu'une plus grande incorporation de nitrates correspond à une moindre surface spécifique (Figure 4-32). Ainsi, les différences de surface spécifique peuvent être en partie attribuées à des nitrates liés en surface des particules qui cémentent davantage les nanocristaux probablement à la lyophilisation.

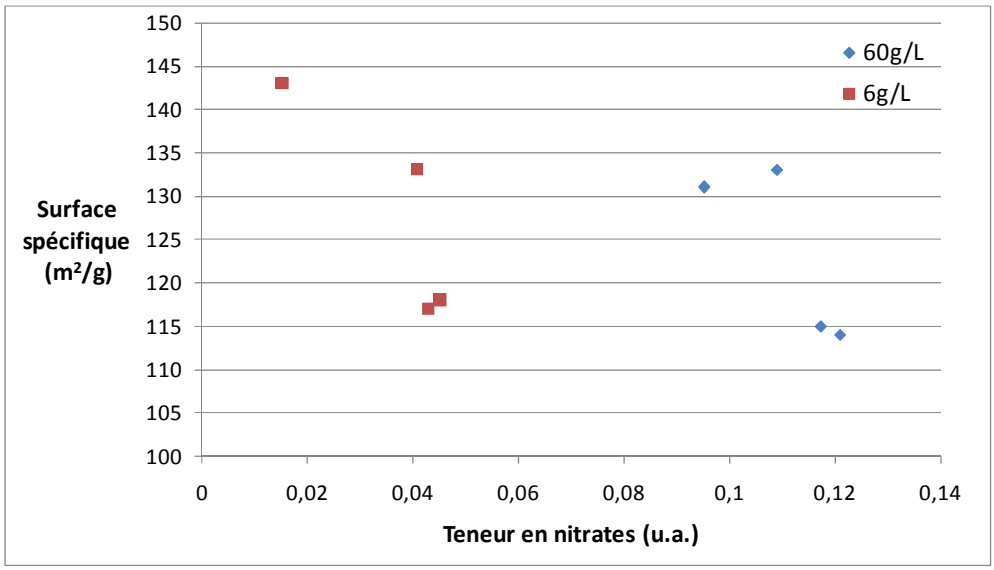


Figure 4-32 : Evolution des surfaces spécifiques avec l'indicateur de la teneur en nitrates (TN) pour des concentrations finales en particules différentes.

4.3.3.2.5. *Conclusions*

En diminuant les concentrations en réactifs, les sursaturations qui apparaissent lors du mélange des deux solutions sont moins importantes. Cela conduit à la formation de nanoparticules moins nombreuses, plus grosses et mieux cristallisées d'après les diffractogrammes obtenus. Les mesures de granulométrie montrent que les précipités formés dans le réacteur se regroupent en sur-structures (agrégats ou agglomérats). La concentration finale en particules ne semble pas avoir d'influence sur la distribution en taille de ces sur-structures. Par ailleurs, une concentration plus importante en réactifs est favorable à l'incorporation de nitrates dans les particules. A une même concentration en réactifs, les variations dans les surfaces spécifiques semblent inversement proportionnelles à la teneur en nitrates des particules indiquée par la spectroscopie Raman. Cela semble suggérer la présence plus importante de nitrates en surface des particules pour certains échantillons. Il s'agit alors d'être prudent avec ces analyses car la préparation des poudres (filtration, lavage et lyophilisation) peut biaiser les observations.

4.3.3.3. Influence de l'excès d'ammoniac et du pH de précipitation

Jusqu'à présent nous avons étudié l'effet du temps de mélange et de l'hydrodynamique de l'écoulement sur la structure et la composition des particules pour des excès d'ammoniac fixés, l'objectif étant de comparer des temps de mélange à des temps de nucléation sans changer la composition chimique du milieu après précipitation.

Dans le cas d'un mélange parfait avant précipitation, les sursaturations augmentent avec la concentration en ions OH^-. Ainsi en augmentant la concentration en ammoniac de la solution réactive sans changer les concentrations de la solution de "co-nitrates", on doit obtenir des particules plus petites et plus nombreuses. D'autre part, le milieu en sortie du réacteur de précipitation dépend de la concentration de la solution d'ammoniac. Cela peut avoir une influence directe sur la probabilité d'adhésion des particules entre elles et donc sur la taille des agglomérats formés (au travers de la force ionique, du pH ou encore de la concentration des ions pouvant d'adsorber sur les particules).

Par conséquent, l'excès d'ammoniac utilisé et le pH local de précipitation peuvent avoir une influence importante sur la taille des particules élémentaires ou des sur-structures formés (agrégats ou agglomérats) mais aussi sur la composition des particules.

4.3.3.3.1. *Influence de l'excès d'ammoniac en mélangeur rapide*

Des précipitations en mélangeur rapide HRB1 sont réalisées pour des excès d'ammoniacE_{NH3} de 20%, 40% et 200%. Un essai en se plaçant en défaut d'ammoniac de 10% a également été réalisé. Nous avons choisi de travailler dans le cas où la teneur en nitrates mesurée est la plus importante, c'est-à-dire pour une concentration finale en oxydes de 60g/L. Les concentrations de la solution d'ammoniac sont donc de 5,4mol/L, 3,8mol/L, 3,3mol/L et 2,5mol/L.

4.3.3.3.1.1. Cristallinité et taille des cristallites

Les diffractogrammes des précipités synthétisées en mélangeur rapide pour les conditions de mélange les plus efficaces (mélangeur HRB1 avec Q_e=30L/h ou 20L/h) sont similaires. Quel que soit l'excès d'ammoniac, des particules nanométriques plutôt amorphes sont

obtenues d'une taille de l'ordre de 1,7nm lorsqu'un excès d'ammoniac est utilisé. Il y a précipitation de particules lorsque les ions hydroxydes sont en défaut par rapport aux ions métalliques avec une taille des cristallites estimée par l'équation de Scherrer de l'ordre de 2,1nm. On a donc une légère augmentation de la taille des cristallites lorsque les sursaturations diminuent.

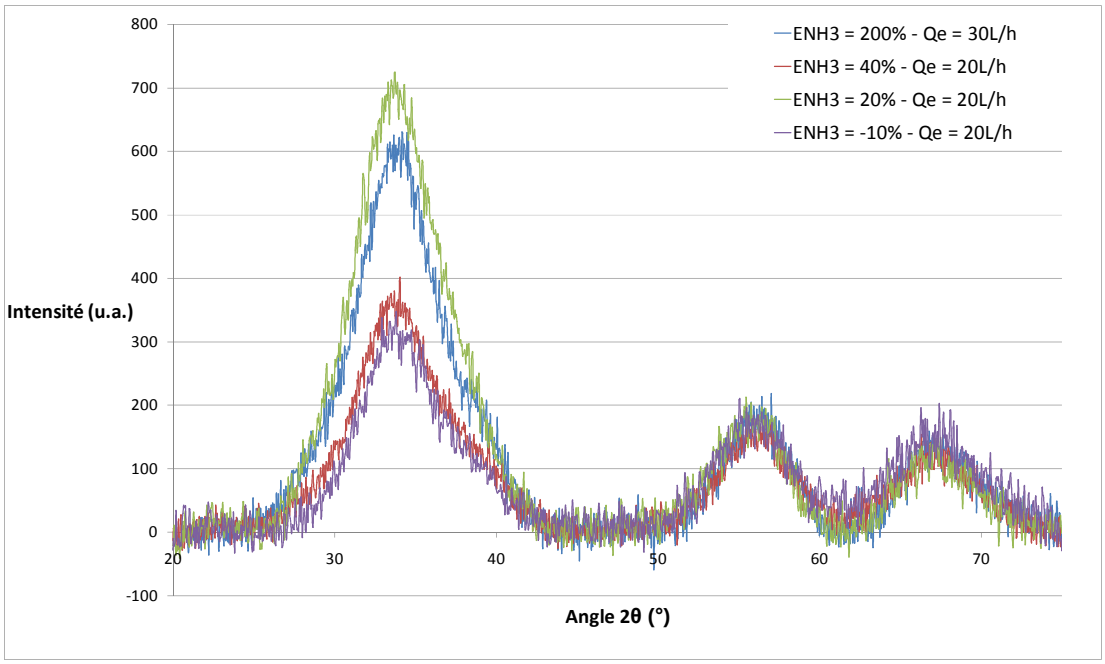


Figure 4-33 : Evolution des diffractogrammes des échantillons lavés et lyophilisés en fonction de l'excès d'ammoniac pour C_{fP}=60g/L.

4.3.3.3.1.2. Indicateur de la teneur en nitrates

La Figure 4-34 montre l'évolution du rapport TN, indicateur de la teneur en nitrates en fonction du pH de sortie du mélangeur (qui reflète l'excès d'ammoniac) pour des échantillons filtrés, lavés et lyophilisés. Les valeurs représentées sont données dans le Tableau 4-15. Rappelons que l'indicateur de la teneur en nitrates est connu avec une précision de +/- 0,02.

Nous constatons une augmentation de la teneur en nitrates dans les particules avec la diminution de la concentration d'entrée d'ammoniac, représentée par la diminution du pH de sortie. Ce résultat est particulièrement visible lorsqu'on se place en défaut de base par rapport aux ions cérium et zirconium. Dans le cas d'un excès d'ammoniac, la différence entre les échantillons est moins flagrante et de l'ordre de la précision de la mesure. L'incorporation d'ions nitrates est cohérente avec l'existence de complexes du cérium par les nitrates (voir

partie 4.4.2). Il y a une compétition entre la complexation des ions métalliques par les nitrates ou par les hydroxydes.

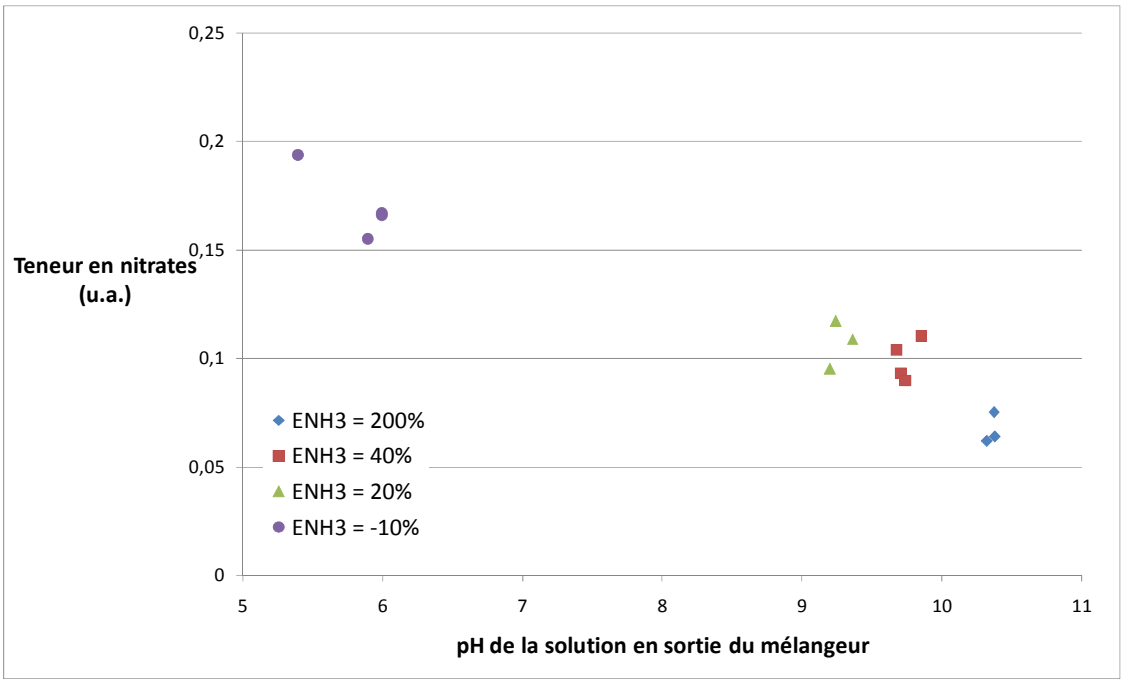


Figure 4-34 : Evolution de TN en fonction du pH de la solution en sortie du mélangeur. Synthèses en mélangeur rapide HRB1 avec C_{fP}=60g/L.

Q_e (L/h)	E_{NH3}=200%	E_{NH3}=40%	E_{NH3}=20%	Défaut 10%
6				0,17
8	0,06	0,10	0,10	
10		0,09	0,12	0,17
				0,19
15	0,08	0,09		
20		0,11	0,11	0,15
30	0,06			
Moyenne	0,07	0,10	0,11	0,17

Tableau 4-15 : Indicateur de la teneur en nitrates des précipités en fonction de Q_e et de E_{NH3}. Synthèses en mélangeur rapide HRB1 avec C_{fP}=60g/L.

4.3.3.3.1.3. Surface spécifique et agrégation des particules

Pour un même excès d'ammoniac, les variations de la surface spécifique des échantillons lavés et lyophilisés pour différents débits d'entrée des réactifs sont comprises dans

l'incertitude de mesure (qui est de +/- 15m^2/g). Il y a cependant une diminution de cette surface spécifique lorsque la concentration de la solution d'ammoniac diminue (Tableau 4-16). Deux phénomènes peuvent expliquer cette forte diminution de la surface spécifique : l'augmentation de la taille des nanocristaux formés ou une agrégation plus importante de ces derniers. Une surface spécifique de 150m^2/g correspond à des particules sphériques de 5,5nm environ tandis qu'une surface spécifique de 40m^2/g équivaut à des particules sphériques de 21nm. Ces tailles sont supérieures à celles des nanocristaux effectivement observées par microscopie ou diffraction des rayons X, en particulier lorsque nous travaillons en défaut d'ions hydroxydes. Un phénomène d'agrégation réduisant la surface par attachement des nanocristaux est donc probable.

Q_e (L/h)	E_{NH3}=200%	E_{NH3}=40%	E_{NH3}=20%	Défaut 10%
6				37
8	162	125	130	
10		112	115	34
15	150	120		
20		144	133	61
30	149			

Tableau 4-16 : Surface spécifique (en m^2/g) mesurée en fonction de Q_e et de E_{NH3}. Synthèses en mélangeur rapide HRB1 avec C_{fP} = 60g/L.

Les variations de surfaces spécifiques peuvent être corrélées à la teneur en nitrates des particules, ce qui suggère une augmentation de l'agrégation avec la densité de nitrates incorporés (Figure 4-35). Par ailleurs, ce constat suggère que les nitrates sont plutôt situés en surface de nos précipités.

L'étude des isothermes d'adsorption nous montre la présence d'une hystérésis plus ou moins marquée en fonction de l'excès d'ammoniac utilisé pour la synthèse (Figure 4-36). En excès d'ammoniac, la forme des hystérésis est caractéristique de la formation d'agrégats méso-poreux. Lorsqu'un défaut d'ammoniac est utilisé, ce qui correspond à une forte incorporation de nitrates dans les particules, la forme de l'isotherme se rapproche de celle obtenue pour des particules plus individualisées. Au vu des surfaces spécifiques calculées cela doit correspondre à des agrégats compacts formés de plusieurs nanoparticules.

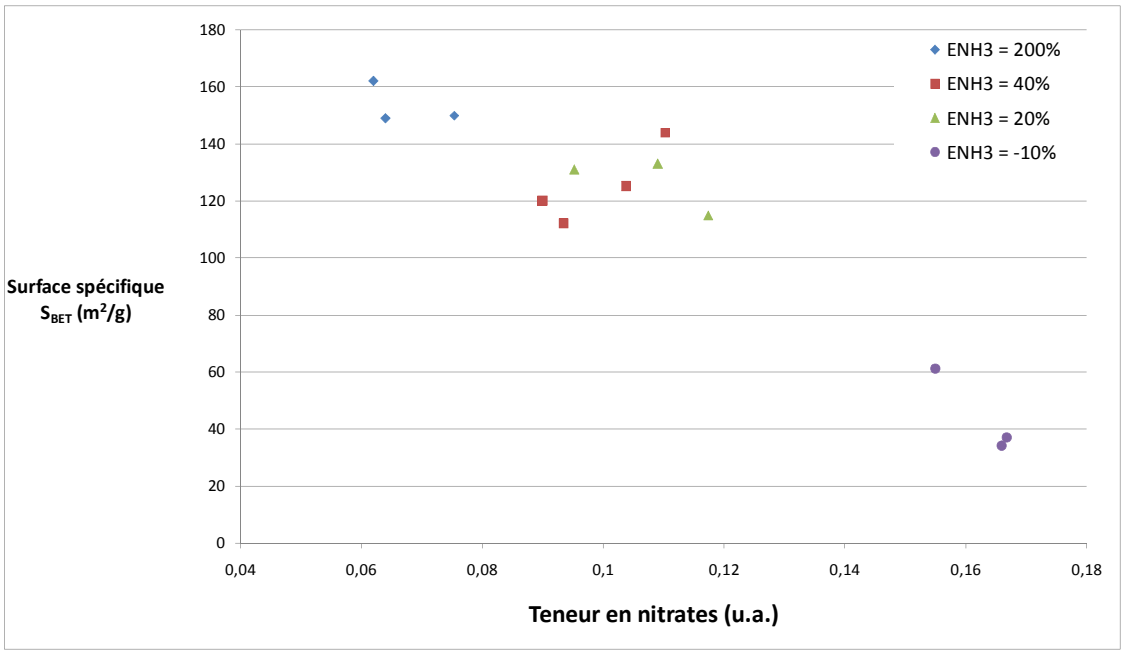


Figure 4-35 : Evolution de la surface spécifique avec l'indicateur de la teneur en nitrates dans les particules.Synthèses en mélangeur rapide HRB1 avec C_{fP} = 60g/L.

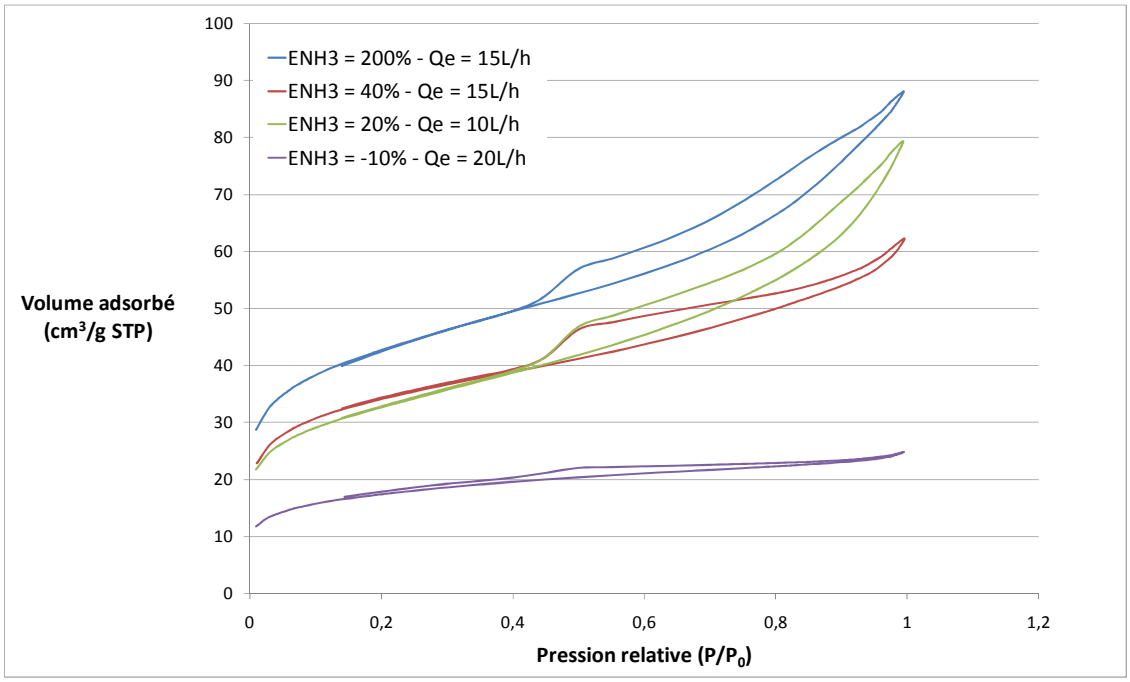


Figure 4-36 : Isothermes d'adsorption pour des particules lavées et lyophilisées d'oxydes mixtes de cérium et zirconium synthétisés pour différents excès d'ammoniac en mélangeur rapide HRB1 (C_{fP}=60g/L).

4.3.3.3.2. *Expérience à pH contrôlé*

En mélangeur rapide, le pH de sortie est mesuré après consommation d'une grande partie de la base injectée dans le système. La précipitation se déroule à des pH très supérieurs à celui mesuré en sortie de précipiteur. Par exemple pour un excès d'ammoniac de 20% et une concentration finale en particules de 60g/L, la concentration en ammoniac de la solution réactive est de 3,3mol/L. Ainsi, en supposant un mélange parfait avant précipitation, le pH est de l'ordre de 11,8.A ces pH, compte-tenu de leurs constantes de solubilité, toutes les espèces (Ce^{3+}, Ce^{4+}, Zr^{4+}) précipitent [82],[122].

Afin de mieux contrôler le pH de précipitation, et donc la concentration d'ions hydroxydes présents dans le réacteur, des expériences de précipitation en mélangeur semi-fermé agité sont réalisées avec régulation du pH de la solution en pied de cuve. L'objectif est alors de mettre en évidence les caractéristiques des produits qui varient avec cette quantité d'ions hydroxydes.

4.3.3.3.2.1. Protocole expérimental

Un réacteur mécaniquement agité standard en pyrex à fond hémisphérique de volume $1.25*10^{-3}$ m^{-3} est rempli de 400mL d'une solution d'ammoniac ou d'acide nitrique, dont on mesure et enregistre le pH via une macro excel. L'agitation est assurée par un agitateur axial à quatre pales inclinées en polytétrafluoroéthylène. Quatre contre-pales dans le même matériau permettent d'éviter la création d'un vortex dans le réacteur. La vitesse d'agitation est fixée à 600 rpm pour tous les essais. 200mL de solutions de co-nitrates et 200mL de solution d'ammoniac sont injectées chacune avec un débit volumique de 1,2L/h au travers de deux tubulures de diamètre 1mm par des pompes péristaltiques. Les injections sont réalisées au point de décharge du mobile d'agitation. Elles sont diamétralement opposées (Figure 4-37). Une pompe piston permet l'injection au point de décharge du mobile d'agitation de très petits volumes d'acide nitrique à 1mol/L (pour les essais à pH contrôlé acide) ou d'ammoniaque à 0.1 mol/L (pour les essais à pH contrôlé basique) afin de maintenir le pH à la valeur initiale dans le pied de cuve. L'objectif est de bien choisir les concentrations de la solution d'ammoniac de précipitation injectée afin d'ajouter un minimum de la solution acide ou basique d'ajustement de pH. La concentration finale en particules dans le réacteur est de C_{fP} = 30g/L.

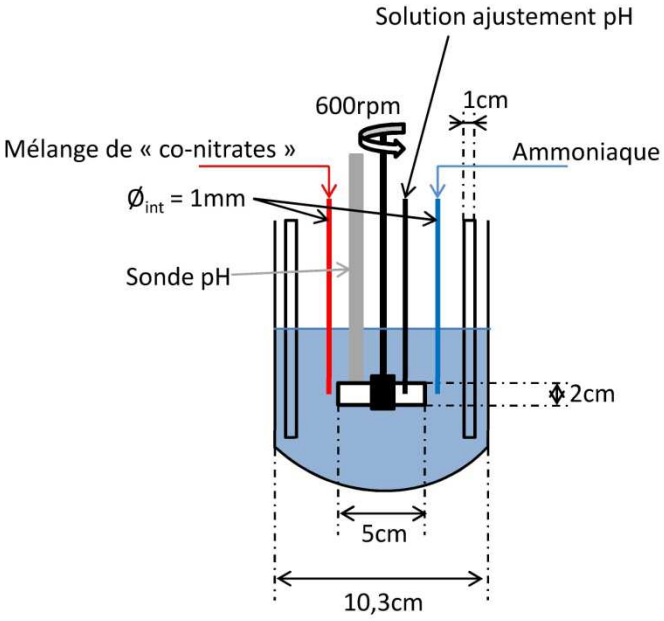


Figure 4-37 : Schéma et dimension du réacteur de précipitation en double jet avec régulation du pH du pied de cuve et position des tuyaux d''injection.

Les débits et les masses de solution injectées sont enregistrés via labview en utilisant le mode de fonctionnement "Enregistrement des débits sans régulation".

La Figure 4-38 montre l'évolution du pH et du volume ajouté d'acide nitrique pour un essai à pH contrôlé de 4.5. La régulation de pH n'est pas immédiate.

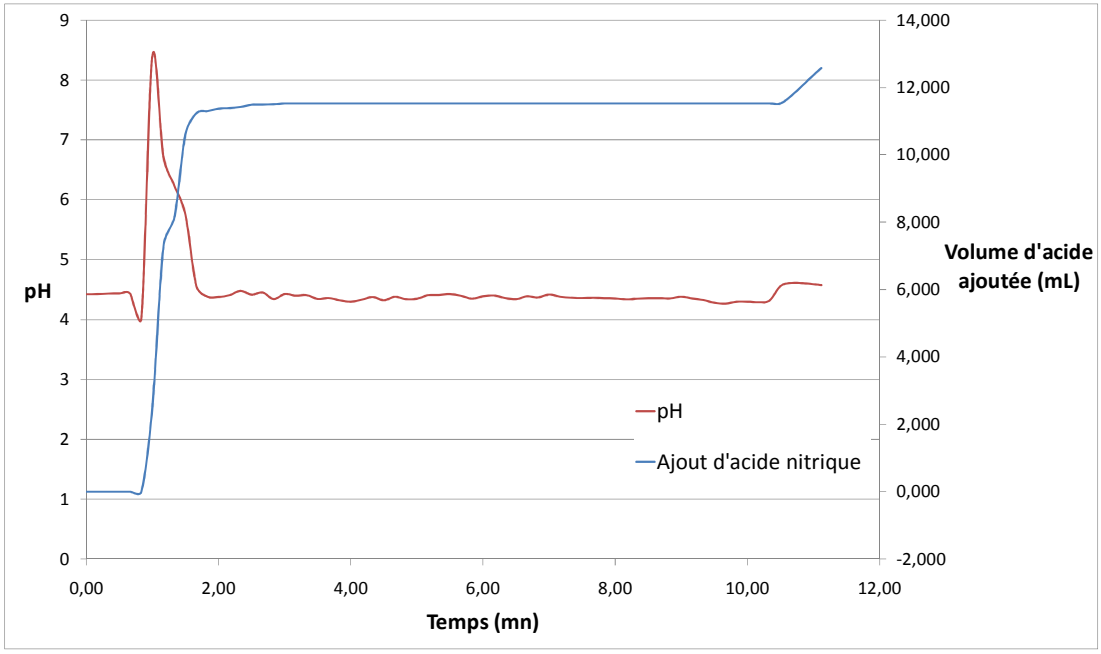


Figure 4-38 : Evolution du pH et du volume d'acide nitrique ajouté pour un essai de précipitation à pH contrôlé de 4,5.

Ces essais nécessitent des injections séparées des deux solutions de co-nitrates et d'ammoniac, donc une hydrodynamique et des processus de mélange également modifiés par rapport à ceux en mélangeur rapide. Cependant, si la solution de co-nitrates entrant dans le réacteur est discrétisée en une multitude de gouttes se mélangeant l'une après l'autre avec la solution en fond de cuve du réacteur (voir partie 4.4.3.1), chaque goutte incorporera la même quantité d'ions hydroxydes. C'est cet effet qui est recherché. En milieu acide, on s'attend à moins de nucléation, donc des particules avant agrégation ou agglomération plus grosses.

En mélangeur rapide, le contrôle du pH n'est pas possible. Les essais en milieu acide sont réalisés en utilisant un défaut d'ammoniac et en mesurant au cours du temps le pH directement en sortie du précipiteur afin de s'assurer qu'il n'y a pas de saut brutal de pH (Figure 4-39).

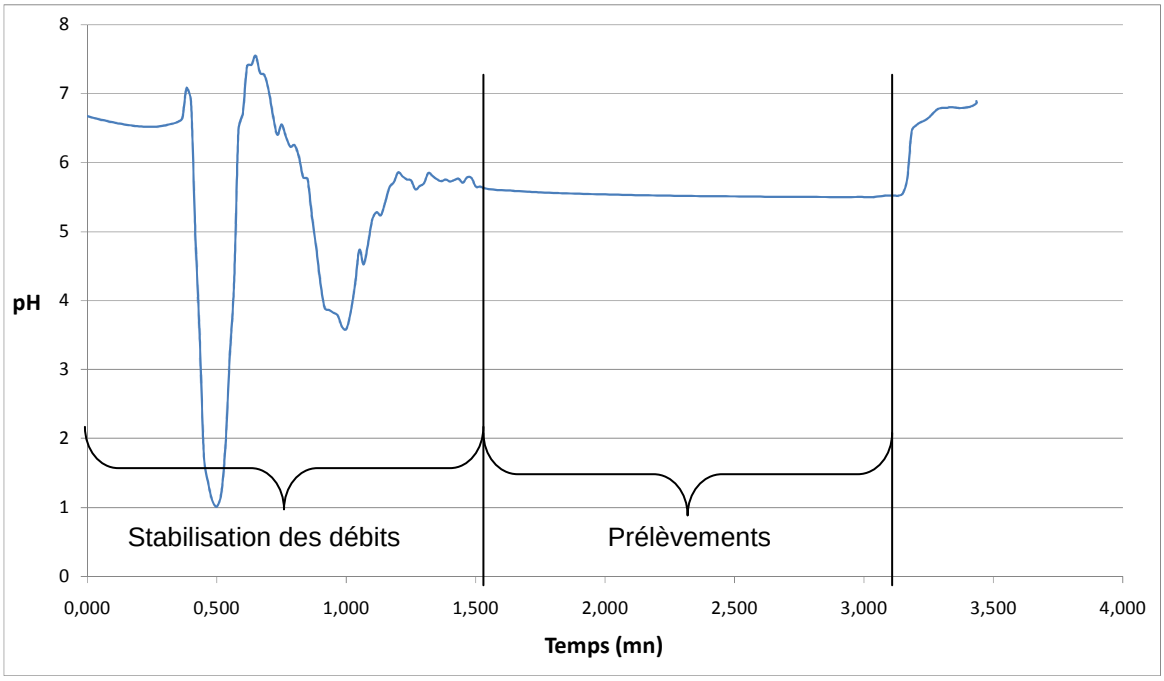


Figure 4-39 : Evolution du pH en sortie de mélangeur rapide, défaut d'ammoniac 10%, C_{fp}=60g/L, Q_e=15L/h.

4.3.3.3.2.2. Cristallinité et taille des particules

Tout comme pour les précipitations en mélangeur rapide à différents excès d'ammoniac, l'analyse des échantillons synthétisés en réacteur semi-fermé agité pour différents pH de régulation par diffraction des rayons X ne révèle pas de réelles différences entre les produits

lavés et lyophilisés (Figure 4-40). A titre de comparaison nous montrons sur la Figure 4-40 les diffractogrammes obtenus pour les synthèses à pH = 10,3 et pH = 4,3. Dans le second cas, on pourrait s'attendre à des particules plus grosses et mieux cristallisées, ce que ne montre pas de façon flagrante la DRX. Ceci est dû à la taille nanométrique des particules et à leur caractère plutôt amorphe.

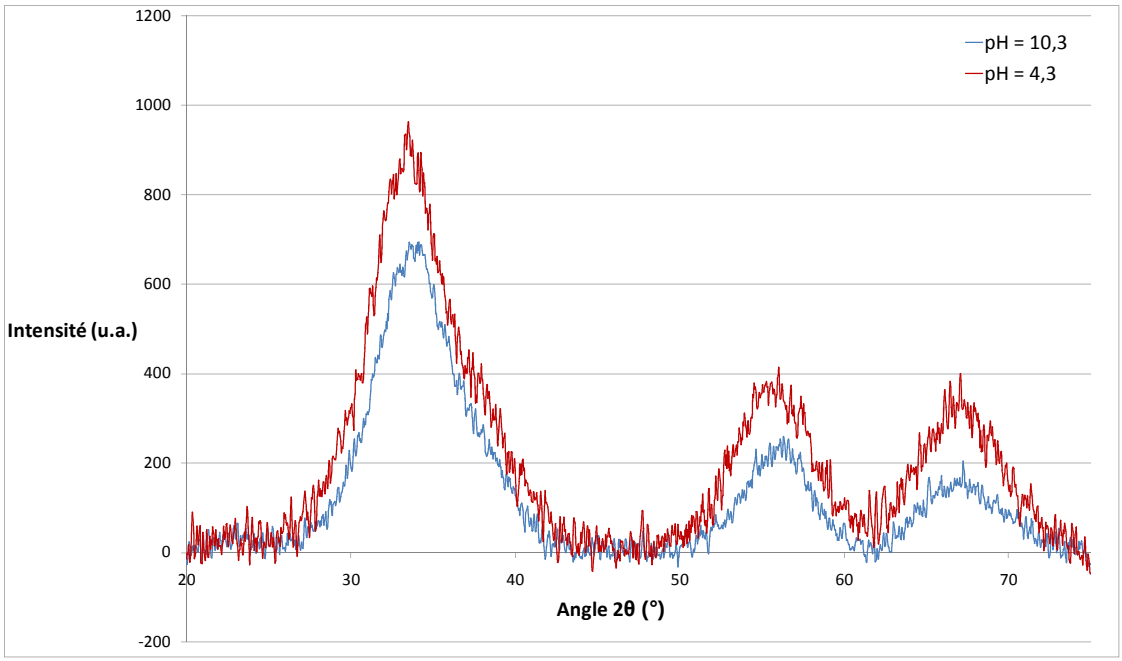


Figure 4-40 : Evolution des diffractogrammes des échantillons lavés et lyophilisés en fonction du pH de précipitation régulé en réacteur semi-fermé agité.

4.3.3.3.2.3. Agglomération

La Figure 4-41 présente, pour les différentes valeurs du pH de régulation étudié, la distribution en taille des agglomérats de la suspension finale obtenue lorsque les injections des réactifs sont terminées sans (Figure 4-41.a) puis après passage aux ultrasons (Figure 4-41.b). A titre de comparaison, on y a porté celles des suspensions recueillies en sortie du mélangeur rapide HRB1 pour deux excès d'ammoniac différent. Pour les essais en mélangeur rapide avec Q_e=15L/h , la concentration finale en particules est C_{fP}=60g/L, c'est-à-dire deux fois plus grande que pour les essais en réacteur. Nous avons vu dans la partie 4.3.3.2, que la concentration finale en particules n'a pas d'influence sur la distribution en taille des agglomérats formés en mélangeur rapide. L'essai à 20% d'excès en ammoniac correspond à un pH final de 9,2 environ tandis que celui avec un défaut de 10% en ammoniac correspond à un pH en sortie du mélangeur de 6.

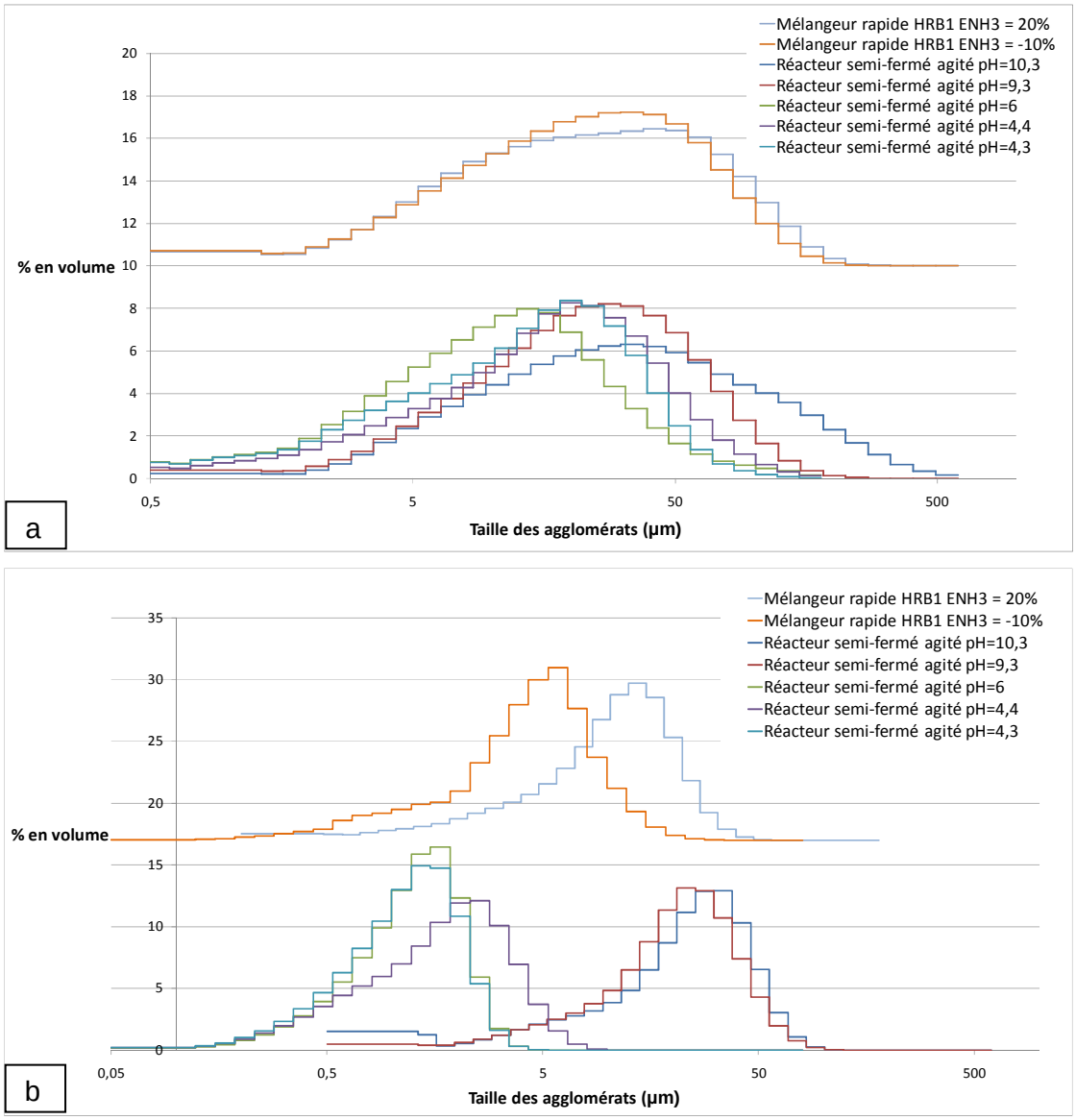


Figure 4-41 : Distribution en volume selon des classes de taille des suspensions obtenues en réacteur semi-fermé agité après l'injection de la totalité des solutions réactives pour différents pH régulés et en mélangeur rapide pour deux concentrations $\mathbf{C_{NH3,0}}$ (a) en sortie du réacteur de précipitation; (b) après passage de 3 minutes aux ultrasons à 225W.

Les ultrasons brisent effectivement les agglomérats lâches formés. Les agglomérats après ultrasons sont nettement plus petits, particulièrement ceux formés en milieu acide et de dispersion de taille moindre (Tableau 4-17). Le diamètre moyen des agglomérats formés en réacteur semi fermé agité à pH régulé diminue lorsque le pH décroît. Ceux formés en mélangeur rapide en défaut d'ammoniac sont plus importants que leur équivalent pour une précipitation à pH régulé de 6. D'une part, en mélangeur rapide, le pH évolue au cours du temps de passage des solutions et de la consommation des ions hydroxydes. Le pH basique favorise alors la formation de plus gros agglomérats, d'après les essais de régulation de pH.

D'autre part la plus forte turbulence dans les mélangeurs rapides peut favoriser la formation d'entités plus grosses.

Réacteur semi-fermé agité - régulation de pH						
pH	Sortie de réacteur			Passage aux ultrasons		
	D_{43}	σ	D_{10}	D_{43}	σ	D_{10}
10,3	57	71	1,9	26	16	1,1
9,3	32	29	1,6	23	15	1,5
6,0	16	19	0,5	1,3	0,7	0,2
4,4	23	21	0,5	2,0	1,3	0,2
4,3	18	16	0,5	1,2	0,7	0,2
Mélangeur rapide - variation de l'excès d'ammoniac						
E_{NH3}	Sortie de réacteur			Passage aux ultrasons		
	D_{43}	σ	D_{10}	D_{43}	σ	D_{10}
20%	36	36	1,5	12	7	0,5
-10%	32	30	1,4	5	3,5	0,2

Tableau 4-17 : Evolution de D_{43}, σ et D_{10} en fonction de C_{fP} pour des précipitations en réacteur semi-fermé agité à pH régulé et en mélangeur rapide pour différents excès de NH_3après passage des suspensions 3 minutes aux ultrasons. Les valeurs sont données en µm.

Si on considère que l'agglomération a lieu tout d'abord dans les paquets de fluide, et en particulier dans les paquets de co-nitrates entrant dans le réacteur semi-fermé agité, une moindre nucléation conduit à une densité de particules plus faible et donc à une moindre probabilité de collision entre les particules pour former des agglomérats.

4.3.3.3.2.4. Indicateur de la teneur en nitrates

Nous mettons en évidence une forte corrélation entre l'indicateur de la teneur en nitrates des produits recueillis en réacteur semi-fermé agité après l'injection de la totalité des solutions réactives, puis lavés et lyophilisés et le pH régulé du pied de cuve. Plus ce pH est acide, plus de nitrates sont présents dans le précipité (Figure 4-42). Les complexes formés sont moins déstabilisés pour constituer des précipités hydroxydes.

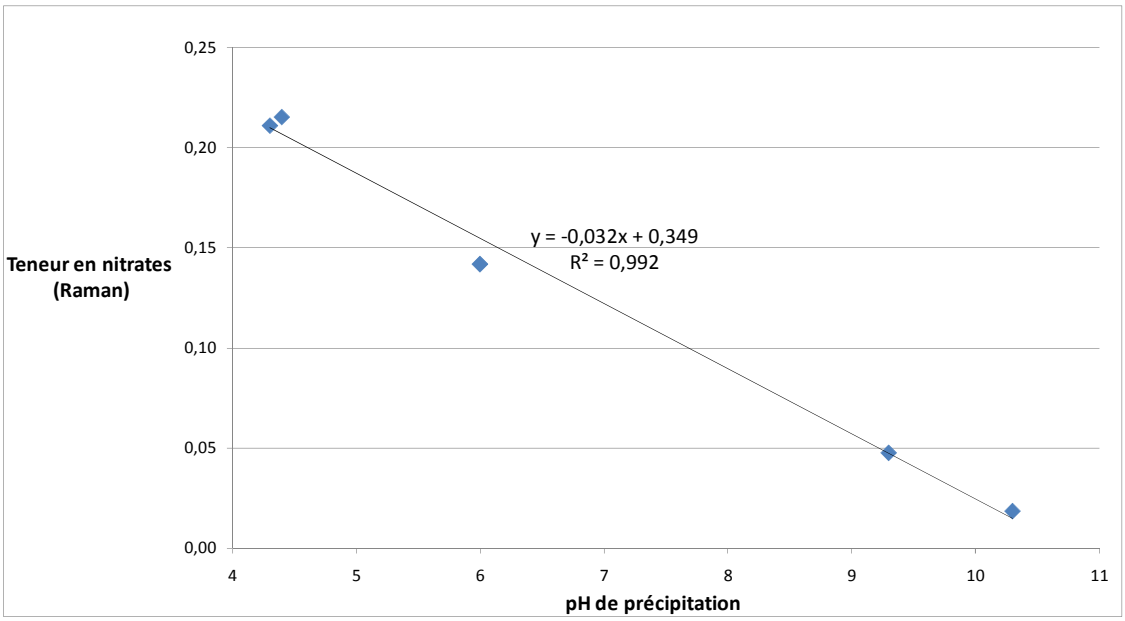


Figure 4-42 : Evolution de l'indicateur de la teneur en nitrates dans les particules en fonction du pH de régulation pour les essais en réacteur semi-fermé agité. C_{fP}=30g/L, Q_e=1,2L/h.

La présence plus ou moins importante de nitrates dans les précipités est donc logiquement liée à la quantité d'ions hydroxydes disponibles au moment de la précipitation des particules. Un déficit en hydroxydes est alors compensé par un apport d'ions nitrates. Ainsi le rapport TN calculé à partir du spectre Raman est un indicateur du pH apparent auquel se déroule la précipitation des particules. Par pH apparent, nous entendons la moyenne des pH locaux, directement reliés à la quantité d'ions hydroxydes disponibles au moment de la précipitation des particules. En mélangeur rapide ou pour des précipitations en réacteur semi-fermé agité avec en pied de cuve la solution d'ammoniac concentrée, le pH local évolue avec la consommation progressive des ions hydroxydes.

Le Tableau 4-18 compare les pH mesurés en sortie du mélangeur rapide lorsque la précipitation est terminée et le pH apparent auquel la précipitation a pu se dérouler au regard de l'indicateur de la teneur en nitrates dans les particules lavées et lyophilisées, pH_{TN}.

C_{fP} (g/L)	$C_{NH3,0}$	pH_{final}	pH_{TN}
6	0,4	9,1	9,5
30	1,6	9,2	9,5
60	5,4	10,4	8,7
	3,8	9,7	7,7
	3,3	9,2	7,5
	2,5	6	5,5

Tableau 4-18 : Comparaison des pH mesurés en sortie du mélangeur rapide et de pH_{TN}.

Pour des concentrations en réactifs faibles, les pH calculés sont plus importants que les pH de sortie du mélangeur rapide. Ce résultat est attendu. En effet, le pH de contact des solutions est plus important que le pH de sortie puisque des ions hydroxydes ont été consommés par la réaction.

Dans le cas où la concentration en réactif est importante, le pH calculé est faible par rapport au pH de sortie du mélangeur. L'incorporation de nitrates est plus importante qu'attendu. Ainsi une partie des particules se formeraient dans des paquets de fluide plus acides et donc riches en nitrates. Ces essais montrent la symétrie du mélange avec l'incorporation d'ions hydroxydes dans des paquets riches en "co-nitrates" et l'incorporation de "co-nitrates" dans des paquets riches en base. Notons que la réactivité n'est pas symétrique. Dans les paquets riches en base, la précipitation se réalise facilement avec de fortes saturations rapidement atteintes, ce qui limite l'incorporation de nitrates. Cependant, il y a moins d'éléments métalliques. Au contraire, dans les paquets acides, le pH est moins favorable à la précipitation mais il y a plus d'éléments métalliques à précipiter ce qui favorise la formation de particules en incorporant des ions nitrates. Lorsque les concentrations des solutions réactives sont plus importantes, les sursaturations augmentent en particulier dans les paquets riches en "co-nitrates", ce qui permet aux espèces de précipiter en incorporant des nitrates afin de compenser l'absence d'ions hydroxydes. On peut noter que le pH calculé est plus élevé lorsque l'excès d'ammoniac est plus élevé.

4.3.3.3.2.5. Surface spécifique

La surface spécifique diminue avec la diminution du pH de régulation (Tableau 4-19). Ceci correspond à une augmentation de l'indicateur de la teneur en nitrates, phénomène déjà décrit dans la partie 4.3.3.3.1. Cela tend à confirmer qu'une partie des nitrates présents dans les particules forment des liaisons covalentes avec le cérium ou le zirconium à la surface des particules. Ces nitrates de surface favoriseraient alors l'agrégation des particules entre elles et un attachement supprimant des surfaces libres. Les isothermes d'adsorption sont celles de solides méso-poreux (Figure 4-43).

pH régulé	S_{Bet} (cm^2/g)
10.3	100.7
9.3	132.1
6	29.04
4.4	22.9
4.3	32.9

Tableau 4-19 : Surface spécifique des particules synthétisées en réacteur semi-fermé agité en fonction du pH de régulation. C_{fP}=30g/L.

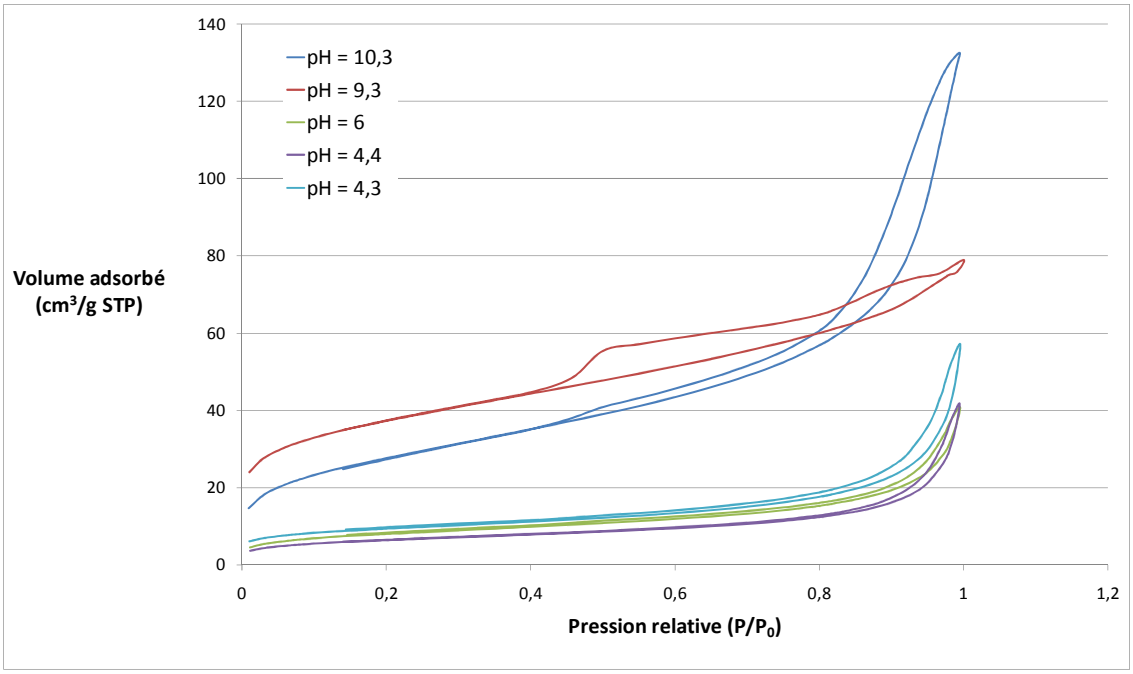


Figure 4-43 : Isothermes d'adsorption des particules synthétisées en réacteur semi-fermé agité en fonction du pH de régulation. C_{fP}=30g/L.

4.3.3.3.2.6. Remarque : précipitation du Ce(III) selon la concentration en ions hydroxydes et les conditions de mélange.

D'après les valeurs de solubilité de l'hydroxyde de cérium(III) et celles de complexation du Ce(III) par les ions hydroxydes et les ions nitrates, trouvées dans la littérature, pour un pH compris entre 4 et 8, le Ce(III) ne devrait pas précipiter sous forme de $Ce(OH)_{3(s)}$ tandis que le Ce(IV) et le Zr(IV) sont dans des conditions thermodynamiques où $Ce(OH)_{4(s)} \leftrightarrow CeO_2.2H_2O$ et $Zr(OH)_{4(s)}$ peuvent apparaître. Les calculs sont présentés dans la partie 4.4.

Lorsque la précipitation est réalisée en défaut d'ammoniac en mélangeur rapide ou pour un pH de régulation < 7 en réacteur semi-fermé agité, nous avons dosé la quantité de Ce(III) dans le filtrat obtenu après filtration de la solution contenant les suspensions prélevées en sortie du réacteur de précipitation. De plus, une mesure de perte sèche est réalisée sur cette solution afin de s'assurer que le Ce(IV) et le Zr(IV) ont complètement précipité, ce qui est le cas.

En mélangeur rapide, on s'est placé en défaut d'ammoniac par rapport à la quantité nécessaire pour précipiter tout le cérium et le zirconium. Les concentrations de la solution d'ammoniac sont données dans le Tableau 4-20ainsi que le pH obtenu en sortie du mélangeur rapide lorsque la précipitation est terminée. Pour un pH mesuré de 5,9 nous constatons qu'une grande partie du cérium(III) a précipité (Tableau 4-20). Ce résultat n'est pas surprenant si nous considérons d'une part que le pH au moment où les solutions se rencontrent est bien supérieur à cette valeur de 5,9 qui prend en compte la consommation des ions hydroxydes par la précipitation des particules et d'autre part que le mélange est un phénomène symétrique avec en particulier l'incorporation de la solution de co-nitrates dans des paquets de fluide riches en ammoniac. Lorsque le pH en sortie du mélangeur rapide est de 4, nous constatons que le cérium(III) n'a pas précipité du tout. Tous les ions hydroxydes présents ont été utilisés afin de former $Ce(OH)_{4(s)}$ et $Zr(OH)_{4(s)}$ dont les constantes de solubilité sont bien plus faibles que $Ce(OH)_{3(s)}$ (voir partie 4.4.2.1). En considérant la symétrie du mélange, la non précipitation du Ce(III) montre qu'il n'y a pas eu de précipitation significative dans les paquets riches en ammoniac. D'après le modèle de mélange proposé dans la partie 4.4, cela signifie que les volumes de mélange formés au contact des deux solutions sont toujours riches en ions métalliques.

En réacteur semi-fermé agité avec régulation du pH du pied de cuve et injection de la solution de co-nitrates et de celle d'ammoniac au point de décharge du mobile d'agitation, un pH de 6 conduit également à la précipitation partielle du Ce(III). Dans cette configuration de mélange, les paquets de solution de co-nitrates ne sont en contact qu'avec la solution de pH acide. Cet essai confirme que les précipités, notamment celui de Ce(III) ne se constituent pas uniquement avec des ions hydroxydes mais que s'y substituent des ions nitrates. Notons que la précipitation partielle du Ce(III) pourrait également être provoquée par l'incorporation du pied de cuve (dans lequel du Ce(III) non précipité est présent) dans les paquets de fluide de la solution d'ammoniac entrant dans le réacteur. Cependant, dans cette hypothèse, à pH = 4, une partie du Ce(III) aurait également précipité.

Conditions expérimentales			% de Ce(III) précipité
Réacteur de précipitation	pH	C_{NH3}(mol/L)	
Semi-batch	4 (régulé)		0%
	6 (régulé)		66%
Mélangeur rapide	4 (mesuré)	2,2	0%
	5,9 (mesuré)	2,4	80%

Tableau 4-20 : Proportion de Ce(III) précipité en fonction des conditions de synthèses pour des pH acides (régulés en réacteur semi-fermé agité ou mesurés en sortie du mélangeur rapide).

4.3.3.3.3. *Conclusions*

Les essais de précipitation pour différents excès d'ammoniac en mélangeur rapide et à un pH régulé en réacteur semi-fermé agité ont permis de mettre en évidence la forte influence de la quantité d'ions hydroxydes disponibles au moment de la précipitation sur la quantité de nitrates présents dans les particules. Cette dernière est d'autant plus faible que l'excès d'ammoniac est fort. D'autre part, l'analyse des surfaces spécifiques a mis en évidence la relation entre une surface spécifique faible et l'incorporation importante de nitrates dans les particules. Les nitrates sont probablement plutôt situés en surface des particules et favorisent leur agrégation.

Les conditions de concentrations industrielles, C_{fP}=60g/L induisent une teneur en nitrates dans les particules plus importante que celle attendue dans l'hypothèse où le mélange est parfait avant précipitation. Lorsqu'on diminue les concentrations et donc les sursaturations, la teneur en nitrates devient plus conforme à cette hypothèse. Par conséquent, pour des fortes concentrations, nous n'avons pas atteint le régime chimique pour les géométries et les débits étudiés.

4.4. Impact du mélange sur la complexation et les sursaturations des espèces

4.4.1. Approche du problème

Un impact du mélange a été observé sur les propriétés de réductibilité de particules de composition $Ce_{0,25}Zr_{0,70}La_{0,02}Y_{0,03}O_{1,97}$ calcinées à 1100°C. Lorsque le mélange est plus intense, l'étude des diffractogrammes par la relation de Williamson Hall ainsi que l'exploitation des spectres Raman des échantillons montrent une augmentation des contraintes du réseau cristallin, ce qui favorise la mobilité des atomes d'oxygène. Ce résultat a été interprété par une meilleure homogénéité des particules lorsque le mélange est plus intense. L'étude de particules obtenues directement en sortie du réacteur de mélange et de composition $Ce_{0,74}Zr_{0,26}O_2$ n'a pas mis en évidence de différences flagrantes entre les particules synthétisées dans différentes conditions de mélange et pouvant expliquer l'amélioration notable des propriétés de réductibilité des particules calcinées. Les particules formées d'une taille inférieure à 5nm et plutôt amorphes rendent difficile l'étude de leur structure et de leur composition.

Dans ce chapitre une nouvelle approche basée sur la modélisation des phénomènes de mélange couplée à la prise en compte des équilibres de complexation par les ions nitrates et hydroxydes et des équilibres de précipitation des ions métalliques est décrite. L'objectif est de déterminer si une étude plus théorique de notre problème peut expliquer l'influence du mélange sur l'homogénéité des particules et leur propriété de réductibilité.

Nous voulons répondre à la question : en fonction des conditions de mélange, est-il possible pour une espèce de précipiter avant les autres ? Si la réponse est positive, cela signifie qu'il pourra y avoir apparition de zones riches en certains éléments dans nos particules. Afin de répondre à cette interrogation de manière précise, il faudrait un modèle couplant à la fois les phénomènes de mélange, de nucléation et de croissance des composés purs et des solutions solides. Dans un premier temps, nous avons décidé de simplifier le problème. L'étude bibliographique de la partie 1.2.1 a montré que la précipitation des particules était provoquée par un écart à l'équilibre : la solution contient plus de soluté qu'elle ne peut en dissoudre. La sursaturation est alors une mesure de cet écart. Plus sa valeur est élevée plus le précipité va se former rapidement.

Notre approche du problème est alors la suivante : un modèle de mélange adapté est utilisé afin de déterminer l'évolution des concentrations des différentes espèces réactives dans la

zone micro-mélangée. La sursaturation par rapport aux différentes espèces pouvant précipiter est alors calculée comme indiqué dans la partie 1.2.1.1. Nous ne prenons pas en compte la formation d'une solution solide dont la sursaturation est délicate à calculer et suppose d'avoir une idée précise de sa composition. En fonction des conditions de mélange et des valeurs des constantes de solubilité des différentes espèces, il est possible que la solution soit sursaturée en une espèce AS sans qu'elle le soit pour les autres. AS aura alors la possibilité, au sens thermodynamique du terme, de précipiter avant les autres espèces. Or comme nous l'avons vu précédemment, la nucléation n'est pas instantanée et un temps d'induction est nécessaire avant l'apparition du premier germe critique. Plus les rapports de sursaturation sont élevés, plus ce temps d'induction t_N est faible. Soit Δt le temps pendant lequel la solution est sursaturée en l'espèce AS sans l'être pour les autres espèces pouvant précipiter. Si $t_N > \Delta t$, il n'y aura pas formation de l'espèce AS avant que la solution ne soit sursaturée pour d'autres espèces. La formation d'une solution solide est probable. Au contraire, si $t_N < \Delta t$, un germe critique de l'espèce AS apparaît avant que la solution ne soit sursaturée pour les autres espèces. Ainsi, il pourra y avoir formation de particules d'AS pur.

Dans cette partie, après avoir énuméré les constantes d'équilibre de complexation et de précipitation utilisées, nous détaillerons le modèle de mélange couplé à la spéciation de nos solutions en réacteur semi-fermé agité et en mélangeur rapide. Les résultats obtenus par nos simulations seront ensuite discutés.

4.4.2. Spéciation du système

Dans une approche thermodynamique du problème, l'objectif est de comparer les sursaturations pour les différentes espèces pouvant précipiter dans notre système en fonction des conditions de mélange et de l'avancement de ce dernier. Pour ce faire, il est essentiel de connaître la spéciation du système. Cela suppose de calculer la concentration de chaque complexe présent en solution. La première partie du travail consiste donc à énumérer l'ensemble des complexes pouvant être formés dans nos solutions. Un algorithme de spéciation sera ensuite proposé.

Dans ce chapitre, nous nous concentrerons sur les co-précipités constitués uniquement de cérium et de zirconium. Pour rappel, les solutions mères sont composées de Ce(IV), Ce(III), Zr(IV), NO_3^- (solution intitulée "co-nitrates") d'une part et d'ammoniac NH_3 d'autre part. Le Tableau 4-21rappelle les compositions des solutions mélangées dans les diverses situations étudiées.

	"Co-nitrates"					Ammoniaque
	Ce(IV)	Ce(III)	Zr(IV)	H^+	NO_3^-	NH_3
Cas 1	0,52	0,04	0,19	0,25	3,21	3,8
Cas 2						2,6

Tableau 4-21 : Concentrations des solutions mères pour les différents cas étudiés. Les valeurs données sont en mol/L.

4.4.2.1. Constantes de complexation et de précipitation

Trois familles de complexes, dont les constantes de formation sont répertoriées dans la littérature, sont susceptibles d'apparaître dans nos solutions :

- Les complexes hydroxydes entre un ion métallique et un ou plusieurs OH^-
- Les oligomères, forme particulière des complexes hydroxydes comprenant plusieurs ions métalliques et plusieurs ions hydroxydes
- Les complexes nitrates entre un ion métallique et un ou plusieurs ions nitrates

Une réaction de complexation peut s'écrire de manière formelle :

$$aM^{n+} + bC^{q-} = M_aC_b^{(an-bq)+}$$

La constante de complexation cumulative $\beta_{a,b}$ s'écrit alors :

$$\beta_{a,b} = \frac{a_{complexe}}{a_{metal}{}^a a_{complexante}{}^b}$$

avec$a_{complexe}$, a_{metal}, $a_{complexante}$ les activités respectives du complexe, de l'ion métallique et de l'espèce complexante.

Cette constante peut également s'écrire sous la forme :

$$\beta_{a,b} = \frac{C_{M_aC_b}{}^{an-bq}}{C_{M^{n+}}{}^a C_{C^{q-}}{}^b} \frac{\gamma_{M_aC_b}{}^{an-bq}}{\gamma_{M^{n+}}{}^a \gamma_{C^{q-}}{}^b}$$

avec $C_{M_aC_b}{}^{an-bq}$, $C_{M^{n+}}$et $C_{C^{q-}}$les concentrations respectives des espèces $M_aC_b^{(a*n-b*q)}$, M^{n+} et C^{q-} et $\gamma_{M_aC_b}{}^{an-bq}$, $\gamma_{M^{n+}}$et $\gamma_{C^{q-}}$ leurs coefficients d'activité respectifs.

Afin de simplifier notre problème, nous faisons l'hypothèse d'idéalité des solutions. Les coefficients d'activité des solutions des espèces sont alors pris égaux à 1.

4.4.2.1.1. *Constantes d'hydrolyse du cérium et du zirconium*

Les différentes constante de complexation du cérium proposées dans la littérature sont cohérentes entre elles [82, 145, 202-205].Par ailleurs, Brown, Curti et Grambow ont comparé les différentes constantes d'hydrolyses présentes dans la littérature pour le zirconium[122]. Nous nous sommes appuyés sur leurs travaux afin de choisir les constantes les plus fiables et réalistes. Finalement, le Tableau 4-22rassemble les différentes constantes $\beta_i$utilisées dans notre problème pour les réactions d'hydrolyse de la forme :

$$m\ Ce^{4+} + q\ H_2O = Ce_m(OH)_q^{4m-q} + q\ H^+$$

$$m\ Ce^{3+} + q\ H_2O = Ce_m(OH)_q^{3m-q} + q\ H^+$$

$$m\ Zr^{4+} + q\ H_2O = Zr_m(OH)_q^{4m-q} + q\ H^+$$

avec par exemple pour l'hydrolyse de Ce(IV) :

$$\beta_{Ce_m(OH)_q{}^{4m-q}} = \frac{C_{H^+}{}^q C_{Ce_m(OH)_q{}^{4m-q}}}{C_{Ce^{4+}}{}^m}$$

m			q	$\log_{10}(\beta_i)$
Ce^{4+}	Ce^{3+}	Zr^{4+}		
1			1	0,75
1			2	0,05
1			3	-1,50
1			4	-4,12
2			2	1,84
	1		1	-8,41
	1		2	-17,6
		1	1	0,30
		1	2	1,00
		1	4	-2,19
		3	4	0,40
		3	9	12,19
		4	8	6,52
		4	15	12,58
		4	16	8,39

Tableau 4-22 : Constantes d'hydrolyses de Ce(IV), Ce(III) et Zr(IV) à 22°C.

4.4.2.1.2. *Réaction avec l'ammoniac*

La base utilisée dans nos réactions est l'ammoniac qui est en équilibre acido-basique avec l'ion ammonium :

$$NH_3 + H^+ = NH_4^+$$

$$K_a = \frac{[NH_4{}^+]}{[NH_3][H^+]}$$

La constante d'équilibre K_a de cette réaction varie avec la température selon la relation [196]:

$$log_{10}(K_a) = \frac{2701}{T} + 0.181$$

Nous considérons que nos réactions se déroulent à température ambiante, c'est-à-dire pour T_{amb} = 22°C. Nous avons alors $log_{10}(K_a)$ = 9.34.

4.4.2.1.3. *Complexation par les nitrates*

Dans la partie 4.3, nous avons noté la présence de nitrates dans les particules précipitées. En réalité, nos ions métalliques peuvent se complexer avec les ions nitrates. Il y a alors une compétition entre cette complexation et la formation d'hydroxydes. Nous avons donc inclus les équilibres de complexation de Ce(IV), Ce(III) et Zr(IV) par les nitrates. Le Tableau 4-23rassemble les constantes d'équilibre pour les réactions :

$$Ce^{4+} + q\ NO_3^- = Ce(NO_3^-)_q^{4m-q}$$

$$Ce^{3+} + q\ NO_3^- = Ce(NO_3^-)_q^{3m-q}$$

$$Zr^{4+} + q\ NO_3^- = Zr(NO_3^-)_q^{4m-q}$$

m			q	$\log_{10}(\beta_{NO3-,i})$
Ce^{4+}	Ce^{3+}	Zr^{4+}		
1			1	0.78
1			2	1.20
1			3	1.34
1			4	1.24
1			5	1.07
	1		1	0.30
		1	1	0.10
		1	2	-0.30
		1	3	-0.80
		1	4	0.69

Tableau 4-23 : Constantes d'équilibre des réactions de complexation par NO_3^- de Ce(IV), Ce(III) et Zr(IV) à 22°C.

4.4.2.1.4. *Précipitation et calcul des sursaturations*

Dans notre système trois espèces sont susceptibles de précipiter : $Ce(OH)_{4(s)}$, $Ce(OH)_{3(s)}$ et $Zr(OH)_{4(s)}$. Ces trois espèces sont considérées comme amorphes et se déshydratent après l'étape de précipitation pour former les espèces cristallines finales : CeO_2/Ce_2O_3 et ZrO_2. Rappelons que le Ce possède deux degrés d'oxydation. Pour tenir compte de cela, nous notons l'oxyde de cérium $Ce^{(IV)}O_2/Ce_2^{(III)}O_3$. Afin de simplifier notre problème, nous ne considérerons pas la réduction du Ce(IV), ni l'oxydation du Ce(III) qui sont considérées comme des réactions cinétiquement lentes par rapport aux équilibres de complexation et de précipitation.

Nous considérons les trois réactions de précipitation suivantes :

$$Ce^{4+} + 4\ H_2O = Ce(OH)_{4(am)} + 4H^+ \qquad K_{P1}$$

$$Ce^{3+} + 3\ H_2O = Ce(OH)_{3(am)} + 3H^+ \qquad K_{P2}$$

$$Zr^{4+} + 4\ H_2O = Zr(OH)_{4(am)} + 4H^+ \qquad K_{P3}$$

Avec $\log(K_{P1}) = 1{,}4$, $\log(K_{P2}) = -22{,}1$ et $\log(K_{P3}) = 3{,}2$ [82, 122].

Les sursaturations sont alors calculées de la façon suivante :

$$\log\left(S(Ce(OH)_{4(am)})\right) = \left(\log([Ce^{4+}]) + \log\,(K_{P1}) - 4log([H^+])\right)$$

$$\log\left(S(Ce(OH)_{3(am)})\right) = \left(\log([Ce^{3+}]) + \log\,(K_{P2}) - 3log([H^+])\right)$$

$$\log\left(S(Zr(OH)_{4(am)})\right) = \left(\log([Zr^{4+}]) + \log\,(K_{P1}) - 4log([H^+])\right)$$

4.4.2.2. Algorithme de spéciation

Nous avons choisi d'utiliser l'algorithme de spéciation implémenté sous Matlab proposé par Smith qui s'appuie sur les travaux de Carrayrou et al. [206]. Trois raisons principales expliquent ce choix :

- L'algorithme est simple d'utilisation,
- Il prend en compte les équilibres de précipitation d'une ou plusieurs espèces.
- Il est codé sous Matlab ce qui permet de le connecter aux algorithmes de mélange développés durant cette thèse.

Le principe de la méthode ainsi que l'algorithme utilisé sont décrits dans l'annexe 9.

4.4.2.3. Spéciation du mélange de co-nitrates

Une première identification de la distribution des espèces métalliques en leurs complexes ou "spéciation" est réalisée sur la solution mère contenant le cérium, le zirconium et les ions nitrates en l'absence d'ammoniac (Tableau 4-24). En raison des troncatures, on ne retrouve pas exactement par sommation les concentrations du Tableau 4-21.

Le cérium dans la solution mère est fortement lié aux nitrates. Au contraire, le zirconium forme très peu de complexes avec les nitrates. Ainsi les nitrates détectés dans les particules en sortie du réacteur de précipitation lavées et lyophilisées sont plus probablement liés au cérium qu'au zirconium.

Le zirconium est fortement complexé par les ions hydroxydes dans la solution mère avec la formation d'oligomères, principalement $Zr_3(OH)_9^{3+}$.

Espèces non complexées		Complexes hydroxydes		Complexes nitrates	
NO_3^-	1,38				
H^+	0.84				
Ce^{4+}	$2,30.10^{-3}$	$Ce(OH)^{3+}$	$1,53.10^{-2}$	$Ce(NO_3)^{3+}$	$1,91.10^{-2}$
		$Ce(OH)_2^{2+}$	$3,63.10^{-3}$	$Ce(NO_3)_2^{2+}$	$6,91.10^{-2}$
		$Ce(OH)_3^+$	$1,21.10^{-4}$	$Ce(NO_3)_3^+$	0,13
		$Ce(OH)_{4(aq)}$	$3,42.10^{-7}$	$Ce(NO_3)_4$	0,14
		$Ce_2(OH)_2^{6+}$	$5,14.10^{-4}$	$Ce(NO_3)_5^-$	0,13
Zr^{4+}	$2,06.10^{-5}$	$Zr(OH)^{3+}$	$4,88.10^{-5}$	$Zr(NO_3)^{3+}$	$5,67.10^{-5}$
		$Zr(OH)_2^{2+}$	$2,90.10^{-4}$	$Zr(NO_3)_2^{2+}$	$4,93.10^{-5}$
		$Zr(OH)_{4(aq)}$	$2,64.10^{-7}$	$Zr(NO_3)_3^+$	$2,70.10^{-5}$
		$Zr_3(OH)_4^{8+}$	$4,36.10^{-14}$	$Zr(NO_3)_4$	$1,18.10^{-5}$
		$Zr_3(OH)_9^{3+}$	$6,32.10^{-2}$		
		$Zr_4(OH)_8^{8+}$	$2,35.10^{-12}$		
		$Zr_4(OH)_{15}^+$	$8,90.10^{-6}$		
Ce^{3+}	$5,2.10^{-3}$	$Ce(OH)^{2+}$	$2,38.10^{-11}$	$Ce(NO_3)^+$	$3,48.10^{-2}$
		$Ce(OH)_2^+$	$1,82.10^{-20}$		

Tableau 4-24 : Spéciation de la solution mère de nitrates de cérium et de zirconium. Les concentrations sont données en mol/L.

4.4.3. Modélisation du mélange et couplage avec algorithme de spéciation

4.4.3.1. Modèle de mélange en réacteur semi-fermé agité

Nous nous appuyons sur l'approche développée par Baldyga et Rohani [207]. Tout comme pour la modélisation du mélange en mélangeur Hartridge-Roughton, le modèle de l'engouffrement est utilisé. Contrairement aux travaux de Baldyga et Rohani, nous avons également pris en compte les effets du méso-mélange.

Considérons tout d'abord le processus de macro-mélange. Comme nous l'avons vu précédemment, il caractérise le processus de mélange à l'échelle de tout le réacteur. Il traduit en réalité le transport d'un élément de fluide à travers tout le réacteur pendant le

temps $t_C = V_{réacteur} / q_C$ avec $V_{réacteur}$ le volume de solution dans le réacteur et q_C le débit de circulation dans le réacteur. q_C dépend de la géométrie du mobile d'agitation, de son diamètre et de sa vitesse de réaction.

$$q_C = C_1 Q_p$$

$$Q_P = C_2\left(N_{ag} {d_{ag}}^3\right)$$

avec N_{ag}, la vitesse de rotation du mobile d'agitation (rpm)

d_{ag}, la diamètre du mobile d'agitation (m)

Q_P le débit de pompage du mobile d'agitation ($m^3.s^{-1}$)

C_1 et C_2 deux coefficients qui dépendent du mobile d'agitation.

Pour notre étude, nous nous plaçons dans un cas défavorable de mélange (en termes de puissance spécifique dissipée). Nous modélisons donc le mélange pour un mobile d'agitation à quatre pales inclinées. Nous avons alors $C_1 = 2$ et $C_2 = 0.75$.

Nous discrétisons le fluide entrant en gouttes de volume $V_E = Q_e.t_C$. Cela reflète le fait que l'environnement change avec une fréquence de $1/t_C$ en considérant que t_C correspond au temps que la goutte précédente a mis pour parcourir l'ensemble du réacteur.

Considérons une goutte de fluide frais entrant dans le réacteur de mélange de volume $V_{méso}$ au temps t. Sous l'effet de la turbulence, cette goutte va incorporer le fluide environnant et grossir en se morcelant pendant son temps de passage τ. Nous associons alors le volume de méso-mélange à la fraction volumique $X_{méso}(t,\tau)$ du réacteur de mélange. Il évolue selon l'équation :

$$\frac{dX_{méso}}{d\tau} = \frac{X_{méso}(1 - X_{méso})}{t_S}$$

Au sein de ce volume seulement méso-mélangé se développe une zone parfaitement micro-mélangée de fraction volumique $X_m(t,\tau)$du réacteur de mélange. Nous avons, comme montré dans la partie 3.5.4 :

$$\frac{dX_m}{d\tau} = EX_m(1 - \frac{X_m}{X_{méso}})$$

Ces échanges de volume s'accompagnent d'échange de matière selon les relations :

$$\frac{dC_{i,méso}}{d\tau} = \frac{X_{méso}(1 - X_{méso})}{t_S}\left(C_{i,réacteur} - C_{i,méso}\right)$$

$$\frac{dC_{i,m}}{d\tau} = E(1 - \frac{X_m}{X_{méso}})\left(\langle C_i \rangle - C_{i,m}\right)$$

avec $C_{i,réacteur}$ la concentration de l'espèce i dans le réacteur en dehors de la zone de méso-mélange (mol.L^{-1})

$C_{i,méso}$ la concentration de l'espèce i dans la zone méso-mélangée (mol.L^{-1})

$C_{i,m}$ la concentration de l'espèce i dans la zone micro-mélangée (mol.L^{-1})

$\langle C_i \rangle$ la concentration de l'espèce i dans l'environnement de la zone micro-mélangée (mol.L^{-1}). Il s'agit donc de la concentration de l'espèce i dans la zone méso-mélangée non micro-mélangée.

Soit $X_{méso\text{-}micro}$ la fraction de volume de la zone méso-mélangée non micro-mélangée. Nous pouvons écrire les relations :

$$X_{méso} = X_m + X_{méso-micro}$$

$$X_{méso}C_{i,méso} = X_m C_{i,m} + X_{méso-micro}\langle C_i \rangle$$

Ainsi,

$$\langle C_i \rangle = \frac{X_{méso}C_{i,méso} - X_m C_{i,m}}{X_{méso} - X_m}$$

Finalement,

$$\frac{dC_{i,m}}{d\tau} = E\left(C_{i,méso} - C_{i,m}\right)$$

Nous ne considérons pas les réactions chimiques dans notre système.

Finalement, nous résolvons pour $\tau \in [0, t_C]$ le système :

$$\frac{dX_{méso}}{d\tau} = \frac{X_{méso}(1 - X_{méso})}{t_S}$$

$$\frac{dX_m}{d\tau} = EX_m(1 - \frac{X_m}{X_{méso}})$$

$$\frac{dC_{i,méso}}{d\tau} = \frac{X_{méso}(1 - X_{méso})}{t_S}\left(C_{i,réacteur} - C_{i,méso}\right)$$

$$\frac{dC_{i,m}}{d\tau} = E\left(C_{i,méso} - C_{i,m}\right)$$

Il reste à estimer deux paramètres et quatre conditions initiales au système d'équations :

- Le paramètre d'engouffrement E
- Le temps de méso-mélange t_S
- Le volume initial de la goutte entrant dans le réacteur, c'est-à-dire $X_{méso}(\tau = 0)$
- La fraction initiale de micro-mélange $X_m(\tau = 0)$
- Les concentrations initiales $C_{i,méso}(\tau = 0)$ et $C_{i,m}(\tau = 0)$

Les concentrations initiales $C_{i,méso}(\tau = 0)$ et $C_{i,m}(\tau = 0)$ sont celles de l'espèce i dans le fluide frais injecté dans le réacteur.

Puisque le débit entrant Q_e=1,2L/h est constant, nous pouvons écrire que la fraction volumique du fluide frais au point d'injection dans le réacteur est égale à :

$$X_{méso}(\tau = 0) = \frac{Q_e}{Q_e + q_C}$$

La fraction initiale de micro-mélange est plus délicate à estimer. Arbitrairement nous la prenons égale à 5.10^{-6}.

Le méso-mélange est introduit via le processus inertiel convectif. Deux constantes de temps doivent être calculées dans notre système : le temps de méso-mélange $t_S$et le temps de micro-mélange, inverse du paramètre d'engouffrement E.

Dans le cas de l'injection d'une goutte de volume très petit devant le volume de solution dans le réacteur, E est donné par l'équation :

$$E = 0.058\sqrt{\frac{\bar{\varepsilon}}{\nu}}$$

avec$\bar{\varepsilon}$ la puissance spécifique locale ($W.kg^{-1}$)

Il s'agit d'une valeur locale qui traduit l'inhomogénéité spatiale du mélange. Nous pouvons facilement intuiter que le mélange est plus efficace lorsqu'on est proche du mobile d'agitation qu'à la surface du fluide. Il faut donc déterminer la valeur de la puissance spécifique dissipée en chaque point du réacteur. Pour se faire, des cartographies de la puissance spécifique dissipée existent. Leur principe est de déterminer en différents points du réacteur le coefficient φ défini par :

$$\bar{\varepsilon} = \varphi\varepsilon$$

avec ε la puissance spécifique moyenne dissipée qui se calcule dans un réacteur agité mécaniquement par :

$$\varepsilon = \frac{N_p {N_{ag}}^3 {d_{ag}}^5}{\rho_f V_{réacteur}}$$

avec N_P le nombre de puissance du mobile d'agitation.

Ainsi au cours de son séjour dans le réacteur, une goutte passera par des zones où la puissance spécifique dissipée est plus ou moins intense, favorisant son mélange avec son environnement. Afin de simplifier notre problème, nous avons décidé de ne considérer que deux zones distinctes que la goutte parcourt successivement : une zone proche du mobile d'agitation de volume V_{inj}(qui correspond à la zone où la solution est injectée) et le reste du réacteur de volume V_b. Il s'agit de l'approche adoptée par Okamoto et al. et reprise par Baldyga et al[147].

D'après les corrélations de Okamoto et al. dans le cas d'un réacteur agité par un mobile à quatre pales inclinées à 45°, on a $V_t/V = 0.05$ et dans cette zone, $\bar{\varepsilon}_t = 15\varepsilon$. Par ailleurs, $V_b/V = 0.95$ et $\bar{\varepsilon}_b = 0.25\varepsilon$ [147]. Ces valeurs seront utilisées dans notre algorithme.

Ainsi le fluide fera son entrée dans le réacteur dans une zone de forte puissance dissipée. Il sera ensuite convectédans une zone où la puissance spécifique dissipée sera moins importante. Pour refléter cela, la valeur de la puissance spécifique dissipée est changée au bout de $0.05t_C$, ce qui correspond au temps qu'il faut pour sortir de la zone proche du mobile d'agitation.

Comme nous l'avons vu dans la partie 1.1.1, le temps de méso-mélange est plus difficile à définir puisqu'il dépend de l'échelle intégrale de la turbulence. Ce temps de méso-mélange peut s'écrire sous la forme :

$$\tau_S = \frac{\Lambda^{2/3}}{2\,\bar{\varepsilon}^{1/3}}$$

avec $\Lambda(\mathrm{m})$ l'échelle intégrale de la turbulence. Notons que cette formulation diffère de celle de l'équation E1, où nous prenons en compte l'échelle intégrale des concentrations.

Cette échelle intégrale de la turbulence est délicate à estimer. Nous avons choisi d'utiliser les valeurs proposées par Okamoto et al. Dans la zone V_{inj}, $\Lambda=0.15*h_{ag}$ et dans la zone V_b, $\Lambda=0.3*h_{ag}$ avec h_{ag}, la hauteur du mobile d'agitation. D'autres modèles existent qui prennent par exemple en considération le diamètre du tuyau d'entrée du fluide injecté. Cependant cette dernière approche peut être critiquable pour la prise en compte des phénomènes

inertiels convectifs. Le diamètre des tuyaux d'entrée a plutôt une influence sur la dispersion turbulente [12].

En conclusion, le système d'équations différentielles décrit précédemment est résolu sur l'intervalle de temps $[0,t_C]$. Pour se faire, le temps est discrétisé en n'=100 intervalles. Lorsque $t=0.05t_C$, la goutte de méso-mélange (fluide frais grossi du fluide environnant) quitte la zone d'injection V_{inj} et se retrouve dans la zone $V_{b.}$ Les valeurs de E et t_S sont alors modifiées comme nous l'avons vu ci-dessus. Au temps t_C une nouvelle goutte rentre dans le réacteur. Comme le volume de solution dans le réacteur aura augmenté (par l'ajout de la goutte précédente), t_C, E et τ_s qui dépendent du volume de solution sont recalculés. Ainsi dans notre modèle tous les paramètres temporels sont définis et l'algorithme calcule l'évolution des concentrations et des fractions volumiques de mélange dans le réacteur. Le Tableau 4-25 résume les valeurs de différents paramètres pour notre réacteur.

Paramètre	**Symbole**	**Valeur**
Caractéristiques du réacteur		
Diamètre cuve	$D_{réactuer}$	0,103 m
Caractéristique du mobile d'agitation : 4 pales inclinées à 45°		
Vitesse d'agitation	N_{ag}	10 tour.s^{-1}
Diamètre agitateur	d_{ag}	0,050 m
Hauteur des pales	h_{ag}	0,020 m
Coefficient d'entraînement	C_1	2
Coefficient d'évacuation du mobile d'agitation	C_2	0,75
Nombre de puissance du mobile d'agitation	N_p	1,3
Caractéristiques du fluide injecté		
Débit d'injection du fluide	Q_e	$3,33.10^{-7}$ m^3.s^{-1}
Volume total injecté	V_f	$0,4.10^{-3}$ m^3
Caractéristiques du fluide en fond de cuve		
Volume initial de solution dans le réacteur	$V_{réacteur,0}$	$0,4.10^{-3}$ m^3
Viscosité cinématique	ν	$0,964*10^{-6}$ m^2.s^{-1}

Tableau 4-25 : Caractéristiques du réacteur, volume et débits entrants des solutions utilisés pour les simulations.

Dans notre modèle, nous avons considéré le méso-mélange par dispersion turbulente comme non-limitant. Son temps caractéristique t_d est égal à :

$$t_d = \frac{Q_e}{u\, D_t}$$

avec $D_t = 0.1\frac{{k_{EC}}^2}{\varepsilon}$, k_{EC} étant l'énergie cinétique turbulente ($m^2.s^{-2}$) et ε sa puissance dissipée ($m^2.s^{-3}$) au point d'injection de la solution dans le réacteur. k_{EC} et ε peuvent être reliés par la relation [12]:

$$\varepsilon = 0{,}85\frac{{k_{EC}}^{2/3}}{\Lambda}$$

La vitesse u est estimée à 20% de la vitesse d'agitation [208]. Finalement, on obtient que t_D est inférieur à la milliseconde.

La Figure 4-44 montre l'évolution de $X_{méso}$ et X_m pendant t_c pour la première goutte entrant dans le réacteur. Nous pouvons constater que les fractions volumiques de méso-mélange et micro-mélange ne sont pas égales à 1 après la première boucle de circulation dans le réacteur. Ainsi, le mélange de cette goutte avec l'ensemble de la solution en fond de cuve n'est pas terminé lorsque la goutte suivante rentre dans le réacteur. Un essai pour deux temps de circulation $t=2t_C$ (Figure 4-45) montre que le mélange de la première goutte est réalisé à 98% à cet instant.

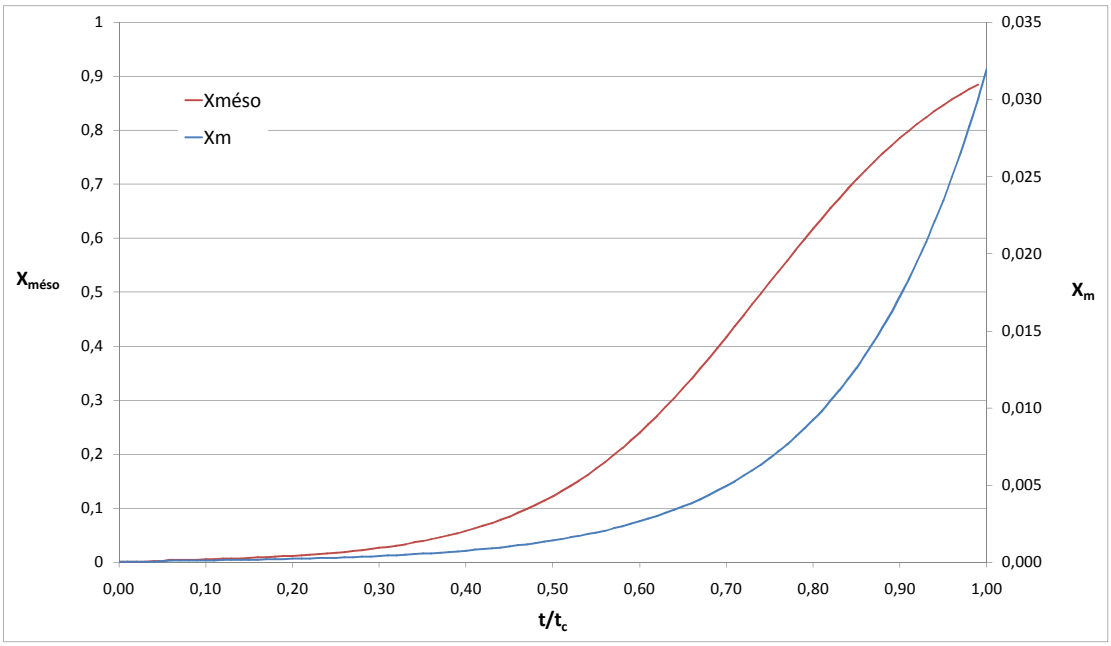


Figure 4-44 : Evolution de la fraction de mélange pendant le temps de circulation t_C.

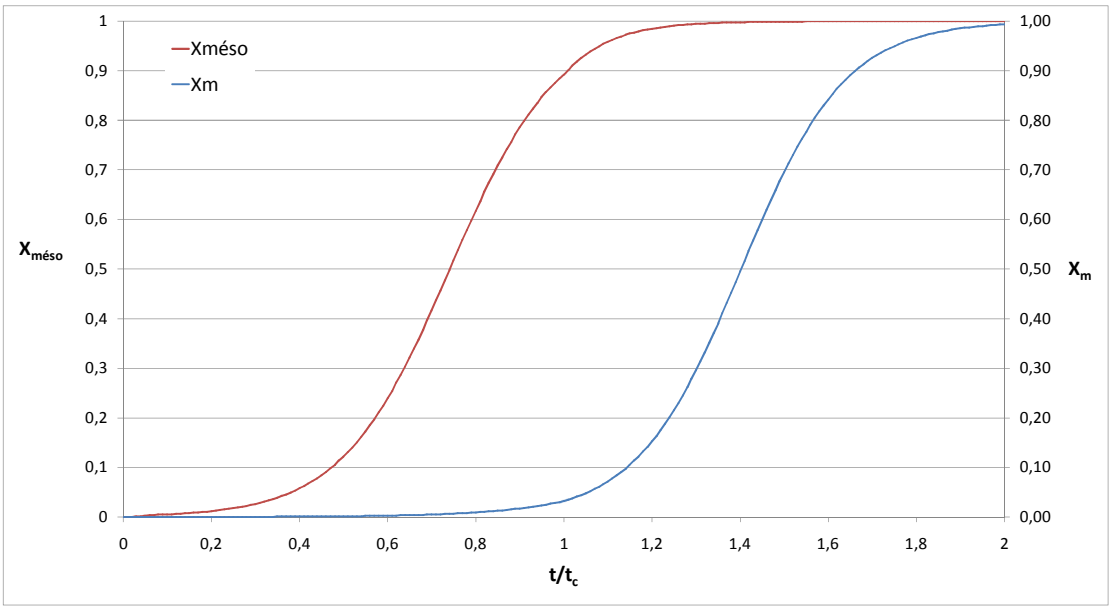


Figure 4-45 : Evolution de la fraction de mélange pendant deux temps de circulation.

Au temps t_C une nouvelle goutte rentre dans le réacteur. Le fond de cuve, avec lequel se mélangera cette nouvelle goutte, peut être divisé en deux volumes distincts :

- $V_{méso}$, le volume méso-mélangé de la goutte précédente dont la composition est déterminée par l'algorithme de mélange décrit plus tôt dans cette partie.
- V_b, le volume qui ne s'est pas mélangé avec la goutte précédente dont la composition est celle du fond de cuve avant l'entrée de la goutte précédente.

Ainsi, la nouvelle goutte pourra se mélanger avec $V_{méso}$ ou V_b. Appelons P_m, la probabilité que cette goutte se mélange avec $V_{méso}$. Cette probabilité correspond en réalité à la proportion de $V_{méso}$ présent dans le réacteur, c'est-à-dire $X_{méso}$.

Finalement, la nouvelle goutte aura une probabilité $X_{méso}$ d'engouffrer le volume de mélange de la goutte précédente et une probabilité $(1-X_{méso})$ d'incorporer le volume qui ne s'est pas mélangé. La première goutte continue à se mélanger et la fraction volumique $X_{méso}$ augmente. Les parts relatives de volume incorporé par la seconde goutte évoluent donc. La résolution se fait à pas constant (avec n'=100). Ainsi à chaque pas, la valeur de $X_{méso}$ est réévaluée. Les concentrations dans la zone de méso-mélange évoluent avec l'augmentation de la fraction de micro-mélange. Finalement, lorsque $X_{micro} = 1$, la seconde goutte ne verra plus qu'un environnement uniforme en concentrations. Notons que nous considérons comme négligeable la probabilité pour la première goutte d'engouffrer le volume de mélange créé à partir de la seconde goutte. D'après la Figure 4-44, il faut environ $0{,}9t_C$ pour qu'une goutte acquière un volume significatif. Or à $t=1{,}9t_C$, la fraction volumique de mélange formé à partir d'une goutte est égale à 0,97 (Figure 4-45). Pour être tout à fait exact, il faudrait considérer

également l'entrée de la troisième goutte dans le réacteur qui peut réagir avec les volumes de mélanges formés à partir des deux gouttes précédentes et le reste du réacteur. Cependant, afin de ne pas complexifier l'algorithme nous avons décidé que le micro-mélange d'une goutte était terminé après un temps $t=2*t_C$.

Notre algorithme revient donc à modéliser par engouffrement le mélange de deux gouttes simultanément, l'évolution du volume de mélange de la première goutte ayant une influence sur celui de la seconde goutte.

Plaçons-nous au temps t. Une nouvelle goutte entre alors dans le réacteur. Pour $\tau \in [0, t_C]$, les fractions volumiques de cette goutte et les concentrations évoluent selon les équations :

$$\frac{dX_{méso}}{d\tau} = \frac{X_{méso}(X_{réacteur} + X_{méso-1})}{t_S}$$

$$\frac{dX_m}{d\tau} = EX_m(1 - \frac{X_m}{X_{méso}})$$

$$\frac{dC_{i,méso}}{d\tau} = \frac{1}{t_S}\left(X_{réacteur}\left(C_{i,réacteur} - C_{i,méso}\right) + X_{méso-1}\left(C_{i,méso-1} - C_{i,méso}\right)\right)$$

$$\frac{dC_{i,m}}{d\tau} = E\left(C_{i,méso} - C_{i,m}\right)$$

avec $X_{réacteur}$ la fraction volumique de solution qui ne s'est pas méso-mélangée.
$X_{méso-1}$ la fraction volumique de la zone méso-mélangée de la goutte précédente.
$C_{i,méso-1}$ la concentration de l'espèce i dans la zone méso-mélangée de la goutte précédente ($mol.L^{-1}$).

Après un temps t_C, le volume de méso-mélange issu de cette goutte est uniformément réparti dans le réacteur. Ainsi, pour $t \in [t_C, 2t_C]$, les fractions volumiques et les concentrations évoluent selon les équations :

$$\frac{dX_{méso}}{dt} = \left(\frac{0{,}05}{t_{S,inj}} + \frac{0{,}95}{t_{S,b}}\right)X_{méso}X_{réacteur}$$

$$\frac{dX_{méso}}{dt} = \left(0{,}05E_{inj} + 0{,}95E_b\right)X_m(1 - \frac{X_m}{X_{méso}})$$

$$\frac{dC_{i,méso}}{dt} = \left(\frac{0{,}05}{t_{S,inj}} + \frac{0{,}95}{t_{S,b}}\right)\left(X_{réacteur}\left(C_{i,réacteur} - C_{i,méso}\right)\right)$$

$$\frac{dC_{i,m}}{dt} = \left(0{,}05E_{inj} + 0{,}95E_b\right)\left(C_{i,méso} - C_{i,m}\right)$$

avec $t_{S,inj}$ le temps de méso-mélange dans le volume V_{inj} (s)

$t_{S,b}$ le temps de méso-mélange dans le volume V_b (s)

E_{inj} le paramètre d'engouffrement dans le volume V_{inj} (s^{-1})

E_b le paramètre d'engouffrement dans le volume V_b (s^{-1})

4.4.3.2. Principe du couplage avec l'algorithme de spéciation

Rappelons que l'objectif de cette partie est de comparer les valeurs de sursaturations des différentes espèces en fonction des conditions de mélange. Il s'agit de répondre à la question : est-ce qu'une espèce a la possibilité de précipiter avec les autres ? Pour se faire, nous devons connaître l'évolution des sursaturations. Lorsque la sursaturation d'une espèce est supérieure à 1, elle peut précipiter afin de revenir à l'équilibre du système. Cependant, la précipitation peut être cinétiquement très lente si la sursaturation est faible. Auquel cas, la sursaturation continue à augmenter sans avoir apparition de solide. Par ailleurs, nous ne considérons par la précipitation de solution solide dans notre modèle. Nous comparons seulement les sursaturations par rapport aux oxydes purs.

4.4.3.2.1. *En réacteur semi-fermé agité*

Le modèle de mélange en réacteur semi-fermé mécaniquement agité a été présenté dans la partie 4.4.3.1. Nous allons maintenant expliquer comment nous introduisons les algorithmes de spéciation dans ce modèle.

L'algorithme de mélange en réacteur semi-fermé agité revient à calculer simultanément l'évolution de deux gouttes (apparues successivement à un intervalle de temps t_C) incorporant le fluide environnant. Une goutte entrant dans le système est totalement mélangée après un temps $t=2t_C$. Au cours du mélange, les sursaturations des espèces pouvant précipiter vont évoluer par incorporation d'ammoniaque puis dilution de la goutte. Dans un premier temps, nous supposons que le système ne revient jamais à l'équilibre. Les sursaturations pourront donc atteindre des valeurs bien supérieures à 1. La connaissance de ces valeurs permet d'estimer une cinétique de nucléation pour la première espèce dont la sursaturation dépasse 1 (partie 1.2.1.2). Les essais de précipitation en réacteur semi-fermé agité ont montré que du précipité apparaît au cours de l'injection du mélange de "co-nitrates". Par conséquent, la concentration d'ammoniac dans le réacteur diminue au cours de

l'injection. Afin de prendre en compte cette réduction des concentrations, nous imposons au système de revenir à l'équilibre thermodynamique lorsque qu'une nouvelle goutte entre dans le réacteur. Ainsi cette nouvelle goutte se mélange avec une solution moins basique que la précédente.

Puisque chaque temps de circulation est discrétisé en n'=100 intervalles, il faut n'+1 algorithmes de spéciation pendant un temps $t_C$par goutte entrant dans le système. Le dernier calcul de spéciation, à la fin de la durée de circulation t_C,prend en compte les équilibres de formation des précipités, pour ceux qui sont en situation de sursaturation, donc la réduction de concentration des réactifs qui les constituent. Pour le débit volumique d'injection de $3{,}33.10^{-7}m^3.s^{-1}$ (Tableau 4-25), la résolution de l'algorithme de mélange a montré que l'injection de 400mL de solution correspond à 8186 gouttes. Ainsi connaître la concentration des différents complexes dans le réacteur à chaque instant de la réaction revient à effectuer1645386 calculs de spéciation successifs. Ce nombre a été jugé beaucoup trop élevé (et reviendrait à faire tourner l'algorithme pendant 5000 heures sur un processeur à 4 cœurs cadencés à 3,4GHz). Il a été décidé de ne calculer la spéciation complète du système que toutes les 1000 gouttes. De plus, à partir du moment où la sursaturation calculée dépasse 100 pour toutes les espèces, la spéciation n'est calculée que tous les 10 pas. Ainsi le temps de calcul a été considérablement réduit.

L'algorithme complet prenant en compte les phénomènes de mélange dans le calcul de la spéciation des espèces en réacteur semi-fermé agité est donné en annexe 11.

4.4.3.2.2. *En mélangeur rapide*

En mélangeur rapide, l'algorithme de mélange présenté dans la partie 3.6.1 a été réutilisé en fixant le paramètre d'engouffrement $E=1700s^{-1}$, ce qui correspond à la valeur trouvée pour le mélangeur HRB1 avec Q_e=15L/h. Le processus de méso-mélange est considéré comme très rapide devant celui de mélange par engouffrement. Le modèle de mélange proposé dans la partie 3.6.1 fait intervenir deux zones micro-mélangées, l'une riche en l'espèce A, dont la fraction volumique est notée X_{Am} et l'autre riche en espèce B et dont la fraction volumique est notée X_{Bm}. Nous utilisons une représentation symétrique du mélange avec l'incorporation de l'espèce A dans la zone riche en espèce B et inversement. La comparaison des concentrations en A et B dans ces zones conditionne, via un paramètre P_e leurs développements respectifs, résultant partiellement de leur mélange aux dépens l'une de l'autre. Puisque le mélange est réalisé pour des débits entrants des deux solutions réactives

similaires, la valeur de P_e est déterminée en comparant les concentrations totales de A et B. Dans notre système, "l'espèce réactive A" apportée par l'un des fluides est l'ammoniac et "l'espèce réactive B" apportée par l'autre fluide est le mélange $Ce(IV)^{4+}$, $Ce(III)^{3+}$, $Zr(IV)^{4+}$ et H^+, accompagnée de NO_3^-. Le paramètre P_e est déterminé en comparant la concentration totale en ammoniac avec la concentration totale en cations ($Ce(IV)^{4+}$, $Ce(III)^{3+}$, $Zr(IV)^{4+}$ et H^+). Dans l'hypothèse où nos réactions de précipitation n'ont pas lieu et ne sont pas considérées (sursaturations non atteintes ou nucléations sans consommation de réactifs), nous prenons en compte dans chaque zone de mélange l'excès stoechiométrique de l'espèce A sur "l'espèce globale B", pour une consommation totale de celle-ci.

$$Si\ C_{NH_{3_{Am}}} + C_{NH_{3_{Bm}}} > 4C_{Ce(IV)^{4+}{}_{Am}} + 4C_{Zr(IV)^{4+}{}_{Am}} + 3C_{Ce(III)^{3+}{}_{Am}} + C_{H^+{}_{Am}} + 4C_{Ce(IV)^{4+}{}_{Bm}} + 4C_{Zr(IV)^{4+}{}_{Bm}} + 3C_{Ce(III)^{3+}{}_{Bm}} + C_{H^+{}_{Bm}} \quad alors\ \boldsymbol{Pe = 1}$$

$$Si\ C_{NH_{3_{AM}}} + C_{NH_{3_{BM}}} < 4C_{Ce(IV)^{4+}{}_{Am}} + 4C_{Zr(IV)^{4+}{}_{Am}} + 3C_{Ce(III)^{3+}{}_{Am}} + C_{H^+{}_{Am}} + 4C_{Ce(IV)^{4+}{}_{Bm}} + 4C_{Zr(IV)^{4+}{}_{Bm}} + 3C_{Ce(III)^{3+}{}_{Bm}} + C_{H^+{}_{Bm}} \quad alors\ \boldsymbol{Pe = -1}$$

Comme nous l'avons présenté dans la partie 3.6.2, le temps de résolution du système d'équation est discrétisé en nombre défini de pas n'. Sur chaque intervalle ainsi créé, le système d'équations algébriques et différentielles qui représente le mélange (annexe 10) est résolu. De plus, la spéciation du système est réalisée dans les deux volumes de fluide considéré. Comme expliqué précédemment, nous voulons connaître l'évolution des sursaturations des différentes espèces pouvant précipiter. Ainsi nous supposons que le système ne revient pas à l'équilibre thermodynamique. Les valeurs de sursaturations obtenues sont utilisées afin d'estimer les cinétiques de nucléation (partie 4.4.4.2.2). Afin de vérifier que les concentrations trouvées par le modèle en sortie du mélangeur sont cohérentes avec l'expérience, nous imposons au système de revenir à l'équilibre thermodynamique lorsque le mélange des solutions est terminé. Ainsi nous vérifions que les concentrations résiduelles trouvées par le programme sont conformes à l'excès ou au défaut d'ammoniac introduit par rapport aux espèces métalliques. Finalement, le programme réalise 2*(n'+1) spéciations. Il s'agit donc de choisir le pas n' avec soin afin de ne pas demander trop d'itérations au processeur et de limiter le temps de calcul à une valeur raisonnable. Nous avons choisi n'=5000.

L'algorithme complet est donné en annexe 10.

4.4.4. Composition théorique des particules en fonction de la qualité du mélange

4.4.4.1. Validation de l'algorithme : précipitation avec un défaut en ammoniac

Afin de vérifier le bon fonctionnement de nos algorithmes, nous modélisons la précipitation lorsque l'ammoniac est en défaut stœchiométrique par rapport aux ions métalliques $Ce(IV)^{4+}$, $Zr(IV)^{4+}$ et $Ce(III)^{3+}$ et par rapport à l'acidité libre H^+(cas 2 Tableau 4-21). Ainsi, nous nous plaçons dans des conditions proches de celles présentées dans la partie 4.3.3.3 avec un défaut d'ammoniac de 20%.

4.4.4.1.1. *Modélisation de la co-précipitation en mélangeur rapide*

Soit X_{Bm}, la fraction volumique des paquets riches en ammoniac dans la zone micro-mélangée et X_{Am}, la fraction volumique des paquets riches en ions métalliques et en ions H^+ dans la zone de micro-mélangée. Puisque l'ammoniac est en défaut par rapport à $Ce(IV)^{4+}$, $Ce(III)^{3+}$, $Zr(IV)^{4+}$ et H^+, lorsque le mélange est terminé, X_{Am} doit tendre vers 1 et X_{Bm} vers 0. Cette hypothèse est bien vérifiée (Figure 4-46).

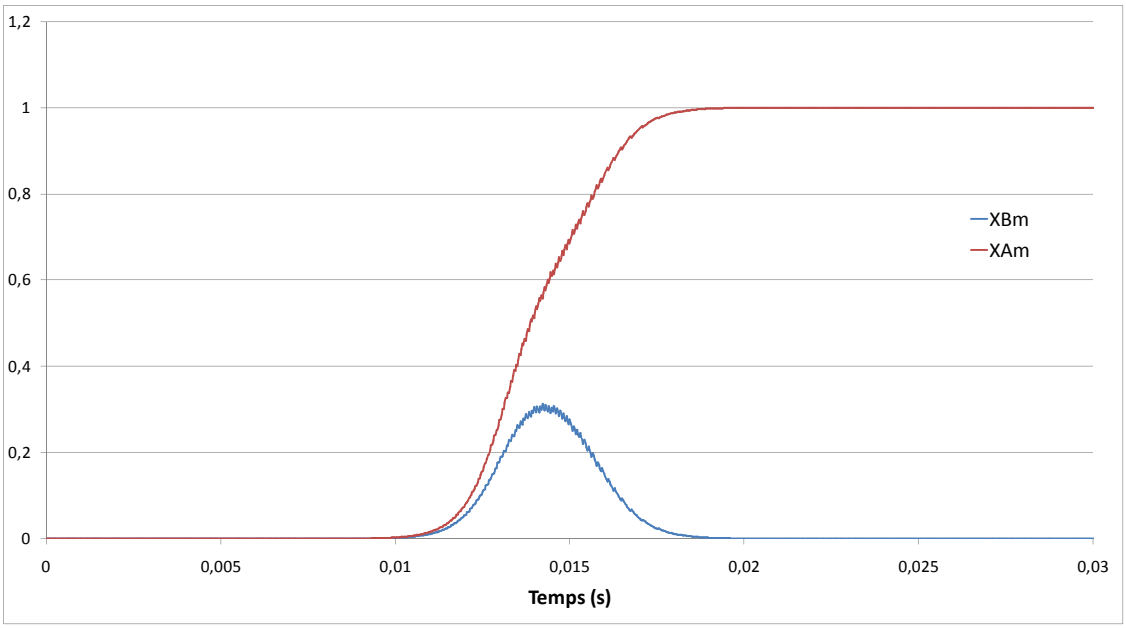


Figure 4-46 : Evolution de X_{Am}etX_{Bm} - Modélisation d'une co-précipitation en mélangeur rapide HRB1, Q_e=15L/h, E=1700s^{-1}. Concentrations initiales des réactifs données dans le Tableau 4-21 (cas 2).

La Figure 4-47 montre l'évolution des rapports de sursaturation S dans les paquets de fluide riches en ions métalliques au cours du mélange. Les points représentés correspondent à des valeurs de S supérieures à 1. Elles sont supérieures à 1 pour les espèces $Ce(OH)_{4(s)}$ et $Zr(OH)_{4(s)}$ qui peuvent donc précipiter. Au contraire, l'espèce $Ce(OH)_{3(s)}$ ne pourra apparaître dans nos paquets acides. La solution est saturée en $Ce(OH)_4$ 15ms avant qu'elle ne le soit en $Zr(OH)_4$. Par conséquent l'hydroxyde de cérium pourra apparaître dans la solution avant l'hydroxyde de zirconium, ayant pour conséquence la précipitation de particules plus riches en certains éléments. Cette étude fait l'objet de la partie 4.4.4.2.

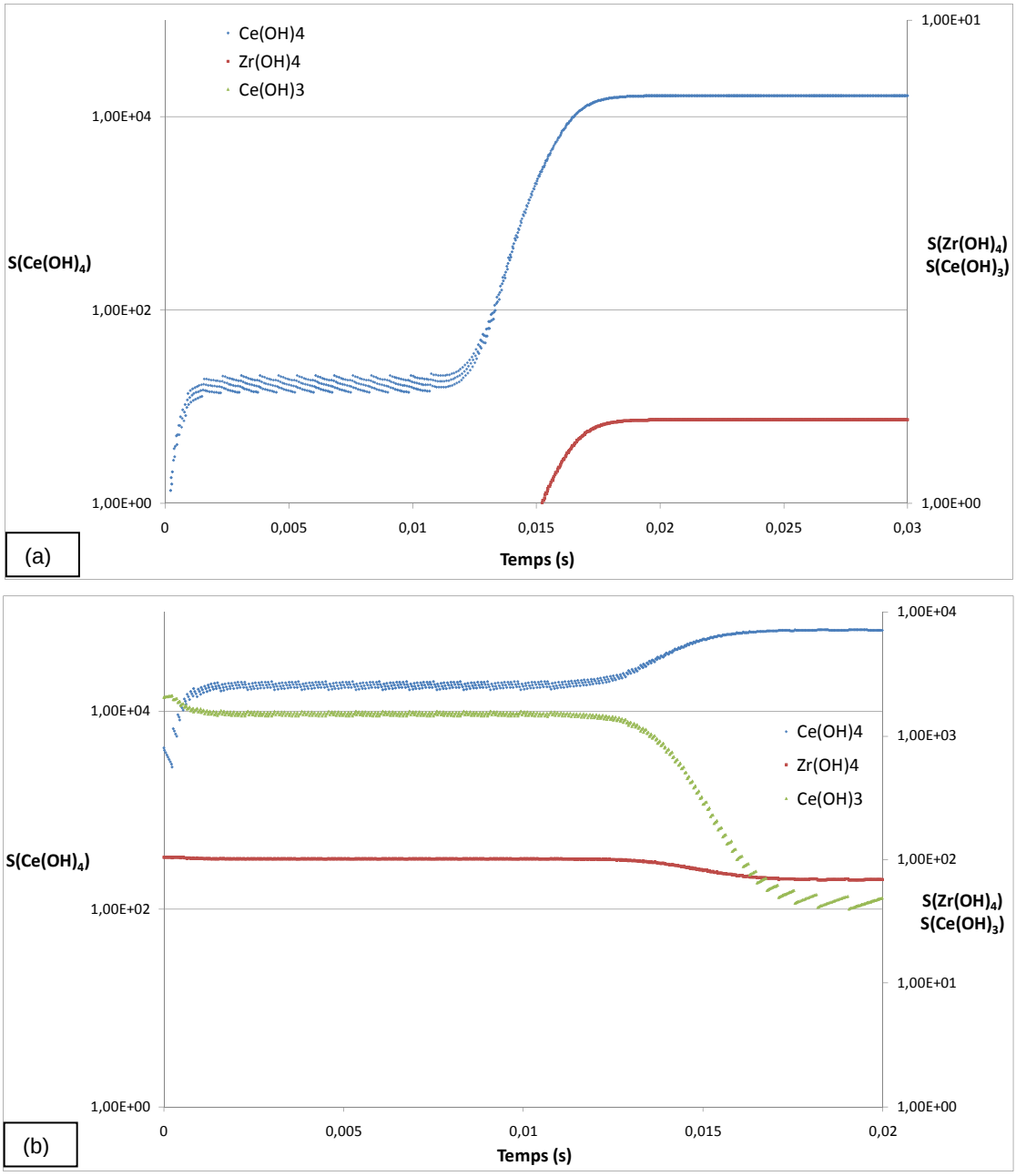


Figure 4-47 : Evolution des sursaturations - Modélisation d'une co-précipitation en mélangeur rapide HRB1, Q_e=15L/h, E=1700s^{-1}, défaut d'ammoniac 20%. Concentrations initiales décrites dans Tableau 4-21. (a) Dans zone Am; (b) Dans zone Bm.

Dans les paquets basiques, les sursaturations sont supérieures à 1 pour les trois espèces qui peuvent donc précipiter dès la mise en contact des solutions. Cependant la quantité d'espèces métalliques pouvant précipiter est faible dans ces paquets en comparaison à la quantité d'espèces métalliques présentes dans les paquets acides.

Lorsque le mélange est terminé, un calcul de spéciation de la solution des paquets riches en ions métalliques est réalisé en prenant en compte les équilibres de précipitation des espèces (Tableau 4-26). La conservation des espèces est bien respectée par le calcul numérique (annexe 12).

Espèces non complexées		Complexes hydroxydes		Complexes nitrates	
NO_3^-	1,57				
H^+	0,13				
NH_3	$4,49.10^{-9}$				
NH_4^+	1,30				
Ce^{4+}	$1,22.10^{-5}$	$Ce(OH)^{3+}$	$5,19.10^{-4}$	$Ce(NO_3)^{3+}$	$1,16.10^{-4}$
		$Ce(OH)_2^{2+}$	$7,83.10^{-4}$	$Ce(NO_3)_2^{2+}$	$4,78.10^{-4}$
		$Ce(OH)_3^+$	$1,67.10^{-4}$	$Ce(NO_3)_3^+$	$1,04.10^{-3}$
		$Ce(OH)_{4(aq)}$	$2,99.10^{-6}$	$Ce(NO_3)_4$	$1,29.10^{-3}$
		$Ce_2(OH)_2^{6+}$	$5,90.10^{-7}$	$Ce(NO_3)_5^-$	$1,37.10^{-3}$
Zr^{4+}	$6,26.10^{-8}$	$Zr(OH)^{3+}$	$9,44.10^{-7}$	$Zr(NO_3)^{3+}$	$1,96.10^{-7}$
		$Zr(OH)_2^{2+}$	$3,57.10^{-5}$	$Zr(NO_3)_2^{2+}$	$1,95.10^{-7}$
		$Zr(OH)_{4(aq)}$	$1,32.10^{-6}$	$Zr(NO_3)_3^+$	$1,22.10^{-7}$
		$Zr_3(OH)_4^{8+}$	$2,01.10^{-18}$	$Zr(NO_3)_4$	$6,05.10^{-8}$
		$Zr_3(OH)_9^{3+}$	0,03		
		$Zr_4(OH)_8^{8+}$	$5,40.10^{-16}$		
		$Zr_4(OH)_{15}^+$	$8,71.10^{-4}$		
Ce^{3+}	$2,30.10^{-3}$	$Ce(OH)^{2+}$	$6,76.10^{-11}$	$Ce(NO_3)^+$	$1,77.10^{-2}$
		$Ce(OH)_2^+$	$3,30.10^{-19}$		

Tableau 4-26 : Concentrations des espèces (en $mol.L^{-1}$) et des complexes formés lorsque le micro-mélange est terminé en mélangeur rapide HRB1, Q_e=15L/h, E=1700s^{-1}, défaut de NH_3 de 20%.

Lorsque le mélange est terminé, tout l'ammoniac a bien été consommé. Le milieu final est donc acide. La précipitation des hydroxydes et la formation de complexes hydroxydes favorisent l'acidité de la solution de sortie. Seul le $Ce(OH)_4$ a complètement précipité. Le zirconium forme préférentiellement des oligomères en milieu acide et le Ce(III) est fortement complexé par les ions nitrates. L'absence de précipitation du $Ce(OH)_3$ avait été constatée lors des essais de précipitation en défaut d'ammoniac. En revanche, $Zr(OH)_4$ précipite dans nos essais, d'après nos mesures de perte sèche. On peut cependant s'imaginer que les oligomères d'hydroxydes de zirconium se regroupent entre eux pour former un gel, ce qui peut expliquer la forte pression mesurée en sortie du mélangeur rapide. De plus notre modèle ne prend pas en compte la formation de solution solide.

4.4.4.1.2. *Modélisation de la co-précipitation en réacteur semi-fermé agité.*

En réacteur semi-fermé agité, nous modélisons l'injection au point de décharge du mobile d'agitation de gouttes de la solution d'acide et d'ions métalliques Ce(IV), Zr(IV) et Ce(III) dans un fond de cuve contenant la solution d'ammoniac. Les paramètres de la simulation sont donnés dans le Tableau 4-25. Par conséquent, lors de l'injection des premières gouttes, les sursaturations sont élevées et les espèces Ce^{4+}, Zr^{4+}, Ce^{3+} et H^+ sont entièrement consommées (Figure 4-48 et Tableau 4-27).

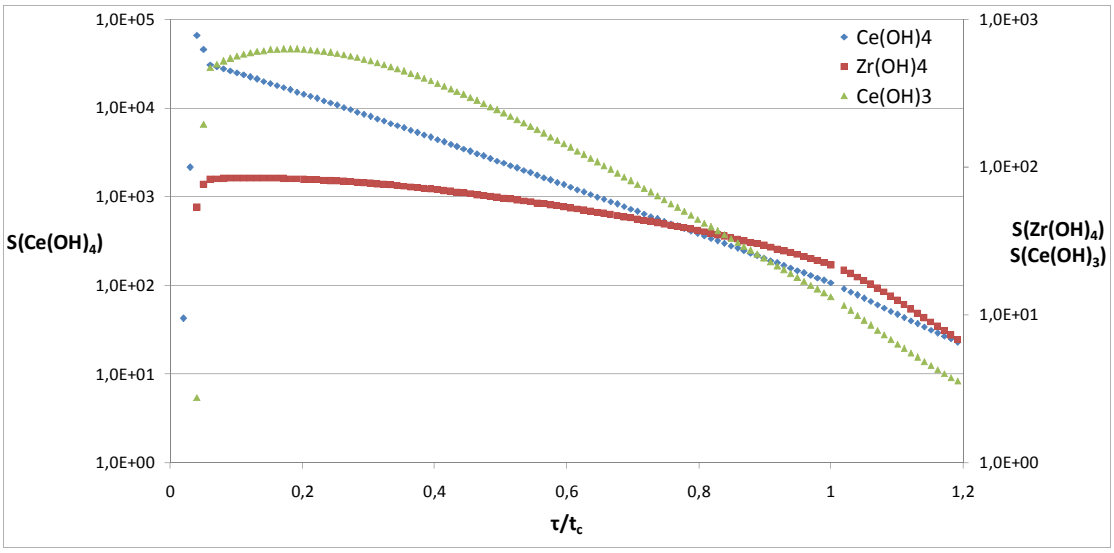


Figure 4-48 : Evolution des sursaturations dans la 500ème goutte entrant dans le réacteur. Les concentrations initiales des réactifs sont données dans le Tableau 4-21 (cas 2).

Les sursaturations passent par une valeur maximale. Au point d'injection le temps de méso-mélange est de 4,3ms tandis que le temps de micro-mélange est de 4,5ms. Par conséquent,

la concentration en ammoniac dans la goutte augmente très rapidement sans que le volume de cette dernière n'augmente beaucoup. Cela entraine de fortes sursaturations. L'augmentation du volume de la goutte par incorporation du fluide environnant diminue ensuite les concentrations des espèces et donc les sursaturations.

La **500ème goutte** correspond à un volume de solution injectée dans le réacteur de **$V_{sol,inj}$=37,2mL**. Le Tableau 4-27 donne les concentrations des différents réactifs lorsque le mélange de la goutte est terminé et que l'algorithme de spéciation avec précipitation s'est résolu. Les valeurs indiquées correspondent donc aux concentrations des différents réactifs dans le réacteur que voient la 502ème goutte en supposant que les espèces dont le rapport de sursaturation était supérieur à 1 ont eu le temps de précipiter.

Espèces	Concentrations (mol/L)
$Ce(IV)^{4+}$	$4,93.10^{-43}$
$Zr(IV)^{4+}$	$7,81.10^{-45}$
$Ce(III)^{3+}$	$2,63.10^{-9}$
H^+	$5,93.10^{-11}$
NO_3^-	0,27
NH_3	2,11
NH_4^+	0,27

Tableau 4-27 : Concentrations des espèces libres dans le réacteur après injection et micro-mélange total de la 500ème goutte.

Tous les complexes pouvant être présents dans le réacteur ont des concentrations inférieures à 10^{-10} mol/L. Nous pouvons donc affirmer qu'ils ne sont pas formés. Tout le Ce(IV), Ce(III) et Zr(IV) injecté dans le réacteur a bien précipité sous forme d'hydroxydes. Nous vérifions que la conservation des espèces est bien respectée pour une précipitation totale des ions métalliques.

$$C_{NH3,0}V_{réacteur,0} = (C_{NH3} + C_{NH4+})(V_0 + V_{sol,inj})$$

$$C_{NH3}(V_{réacteur,0} + V_{sol,inj}) = C_{NH3,0}V_{réacteur,0} - (4C_{Ce(IV),0} + 4C_{Zr(IV),0} + 3C_{Ce(III),0} + C_{H+,0})V_{sol,inj}$$

$$C_{NO3-,0}V_{sol,inj} = C_{NO3-}(V_{réacteur,0} + V_{sol,inj})$$

avec $C_{i,0}$, la concentration de l'espèce i dans la solution mère (en mol/L).

C_i, la concentration de l'espèce i lorsque le mélange de la goutte est terminé (en mol/L).

$V_{réacteur,0}$=0,4L, le volume de solution basique initialement en fond de cuve.

Lorsque le volume injecté du mélange Ce(IV), Zr(IV), Ce(III), H^+, NO_3^- augmente, l'ammoniac est consommé progressivement, diminuant ainsi les sursaturations. Lorsque toute la solution de co-nitrates a été injectée dans le réacteur, les bilans de matière ainsi que les équilibres sont bien respectés avec la consommation de tout l'ammoniac (Tableau 4-28). Le pH final de la solution est très acide. Remarquons que 92% de Ce(IV) a précipité contre 60% du Ce(III). Ceci s'explique par les différences dans les constantes de précipitation : $Ce(OH)_4$ peut précipiter à des pH bien plus acides que $Ce(OH)_3$. 80% du zirconium a précipité, ce qui est cohérent avec le défaut d'ammoniac initial. Notre modèle ne suppose pas la redissolution des espèces en milieu très acide comme cela peut être le cas pour $Ce(OH)_3$.

Espèces non complexées		Complexes hydroxydes		Complexes nitrates	
NO_3^-	1,54				
H^+	0,19				
NH_3	$3,13.10^{-9}$				
NH_4^+	1,30				
Ce^{4+}	$5,16.10^{-5}$	$Ce(OH)^{3+}$	$1,53.10^{-3}$	$Ce(NO_3)^{3+}$	$4,78.10^{-4}$
		$Ce(OH)_2^{2+}$	$1,61.10^{-3}$	$Ce(NO_3)_2^{2+}$	$1,93.10^{-3}$
		$Ce(OH)_3^+$	$2,39.10^{-4}$	$Ce(NO_3)_3^+$	$4,09.10^{-3}$
		$Ce(OH)_{4(aq)}$	$2,99.10^{-6}$	$Ce(NO_3)_4$	$4,99.10^{-3}$
		$Ce_2(OH)_2^{6+}$	$5,12.10^{-6}$	$Ce(NO_3)_5^-$	$5,18.10^{-3}$
Zr^{4+}	$1,06.10^{-7}$	$Zr(OH)^{3+}$	$1,11.10^{-6}$	$Zr(NO_3)^{3+}$	$3,24.10^{-7}$
		$Zr(OH)_2^{2+}$	$2,94.10^{-5}$	$Zr(NO_3)_2^{2+}$	$3,14.10^{-7}$
		$Zr(OH)_{4(aq)}$	$5,26.10^{-7}$	$Zr(NO_3)_3^+$	$1,92.10^{-7}$
		$Zr_3(OH)_4^{8+}$	$9,33.10^{-8}$	$Zr(NO_3)_4$	$9,33.10^{-8}$
		$Zr_3(OH)_9^{3+}$	$5,74.10^{-3}$		
		$Zr_4(OH)_8^{8+}$	$2,46.10^{-16}$		
		$Zr_4(OH)_{15}^+$	$3,19.10^{-5}$		
Ce^{3+}	$8,92.10^{-4}$	$Ce(OH)^{2+}$	$1,83.10^{-11}$	$Ce(NO_3)^+$	$6,71.10^{-3}$
		$Ce(OH)_2^+$	$6,22.10^{-20}$		

Tableau 4-28 : Concentrations des espèces libres et des complexes ($mol.L^{-1}$) dans le réacteur après injection de tout le mélange de co-nitrates.

Finalement les essais en défaut d'ammoniac nous ont permis de vérifier le bon fonctionnement de l'algorithme associant les modèles de mélange et le calcul des spéciations dans les différentes zones micro-mélangées. Que ce soit en mélangeur rapide ou en réacteur semi-fermé, les bilans de matière sont bien respectés à tout instant de la modélisation. Par ailleurs, nous avons constaté que la solution n'est pas saturée simultanément pour toutes les espèces pouvant précipiter dans notre système.

4.4.4.2. Evaluation des concentrations et des sursaturations pour E_{NH3} = 20% : formation de particules riches en cérium

La précipitation d'oxydes de cérium et de zirconium est modélisée dans les conditions standards de précipitation présentées dans la partie 4.3.3.1 dans le cas d'une composition de la solution de co-nitrates riche en cérium et pour un excès d'ammoniac de 20% (cas n°1 dans le Tableau 4-21).

4.4.4.2.1. *Evolution des sursaturations en fonction des conditions de mélange*

L'évolution des sursaturations pour les espèces $Zr(OH)_{4(s)}$, $Ce(OH)_{3(s)}$ et $Ce(OH)_{4(s)} \leftrightarrow CeO_2$, $2H_2O$ est modélisée pour une précipitation en mélangeur semi-fermé agité (partie 4.4.3.2.1) et en mélangeur rapide HRB1 avec Q_e=15L/h (partie 4.4.3.2.2). Les sursaturations sont calculées indépendamment pour chaque espèce solide pouvant être formée. Dans une approche simplifiée du problème, nous ne considérons pas les équilibres de formation d'une solution solide ni d'éventuels changements de degré d'oxydation du cérium entre +III et +IV.

Pour les précipitations en mélangeur rapide, nous pouvons distinguer ce qui se passe dans le paquet riche en base (Figure 4-51.a) de ce qui se passe dans le paquet acide (Figure 4-51.b). La fraction volumique riche en acide disparaît après 20 ms (Figure 4-49). Ce résultat est cohérent avec la présence d'un excès d'ammoniac. Par ailleurs, l'évolution de la fraction X_{Am} de la Figure 4-49est logiquement très proche de celle de la fraction X_{Bm} de la Figure 4-46puisque l'excès d'ammoniac utilisé pour les simulations de la partie 4.4.4.2 est exactement de 18,4% tandis que le défaut d'ammoniac utilisé pour les simulations de la partie 4.4.4.1 est exactement de 19%.

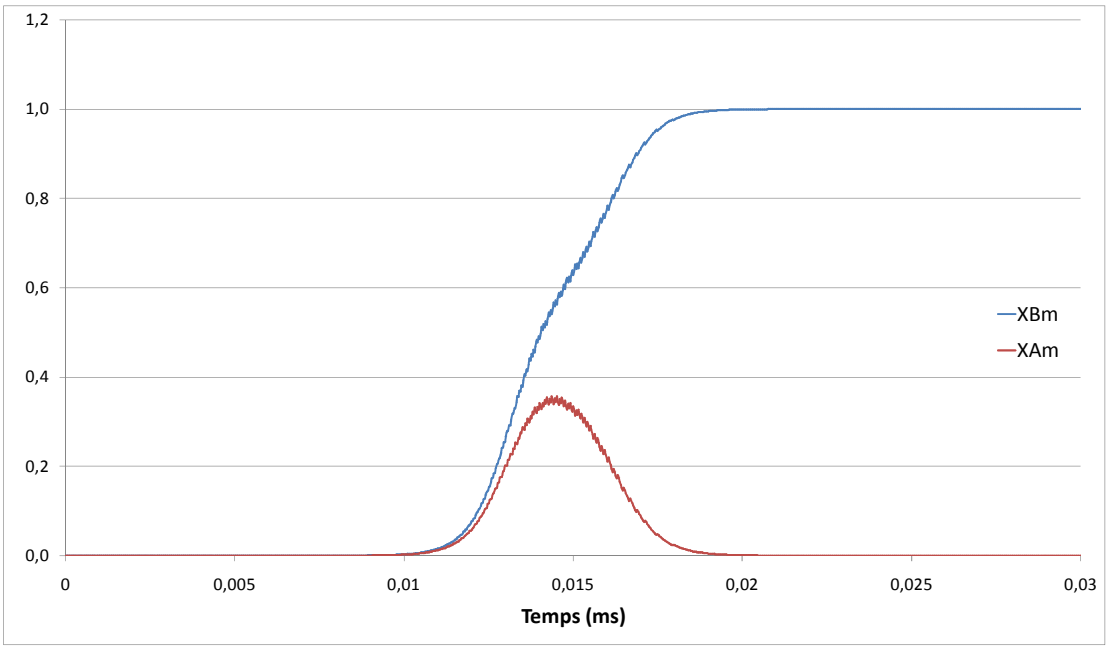


Figure 4-49 : Evolution de X_{Am} et X_{Bm} - Modélisation d'une co-précipitation en mélangeur rapide HRB1, Q_e=15L/h, E=1700s^{-1}. Concentrations initiales des réactifs données dans le Tableau 4-21 (cas 1).

La concentration en ions H^+ en sortie du mélangeur rapide est de 2,43.10^{-9} mol/L ce qui correspond à un pH de 8,61 (en assimilant la concentration en H^+ à son activité). Il est inférieur à celui mesuré pour nos essais à 20% d'excès d'ammoniac qui était de 9,1. Cela peut s'expliquer en partie par la non prise en compte de complexes d'hydroxy-nitrates dans notre modèle de spéciation et l'évaporation d'ammoniaque difficile à éviter avec notre montage.

Dans les paquets de fluide riche en base, les rapports de sursaturations sont supérieurs à 1 pour les trois solides dès la mise en contact des solutions. Ainsi au sens thermodynamique, les trois espèces peuvent précipiter en même temps, donnant naissance à un "co-précipité" dans ces paquets de fluide.

Au contraire, dans les paquets riches en acide, toutes les espèces ne peuvent pas précipiter thermodynamiquement en même temps. En particulier, le Ce(III) forme préférentiellement des complexes avec les ions nitrates majoritaires de ces paquets de fluide et ne précipite pas. D'autre part, la solution est sursaturée en $Ce(OH)_4$ 14ms avant d'être saturée en $Zr(OH)_{4(s)}$ comme c'est le cas en défaut d'ammoniac. Ainsi, dans d'un point de vue thermodynamique, le cérium(IV) peut précipiter avant le zirconium et le cérium(III). Ceci ne concerne qu'une fraction de la solution mélangée, composée à la fois de paquets riches en acide et riches en base.

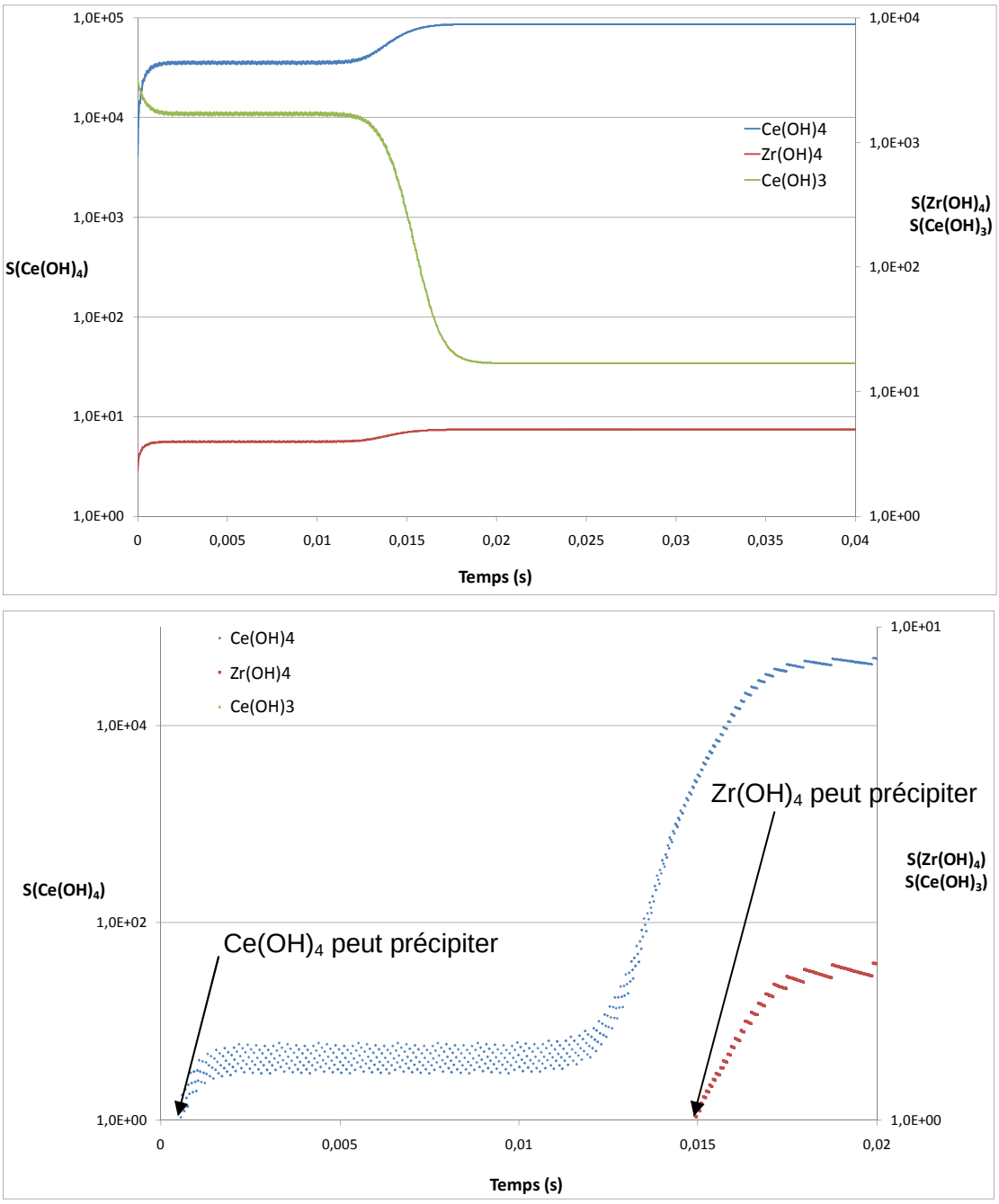


Figure 4-50 : Evolution des sursaturations dans les paquets riches en base (a) et riches en acide (b) pour une précipitation en mélangeur rapide HRB1, Q_e=15L/h, E=1700s^{-1}. Les concentrations initiales sont données dans le Tableau 4-21 (cas1).

En réacteur semi-fermé agité, chaque goutte entrant dans le réacteur doit être traitée séparément. En effet, avec la consommation progressive de l'ammoniac en fond de cuve du réacteur, les sursaturations diminuent dans les gouttes. Comme expliqué dans la partie 4.4.3.2.1, nous ne calculons par les sursaturations dans toutes les gouttes afin de réduire le temps de calcul. Dans cette étude nous allons comparer l'évolution des sursaturations de la 500ème (qui correspond à un volume de solution injecté $V_{sol,inj}$=37mL) et la 3500ème goutte ($V_{sol,inj}$=345mL). Elles sont représentées par les Figure 4-51a) et b).

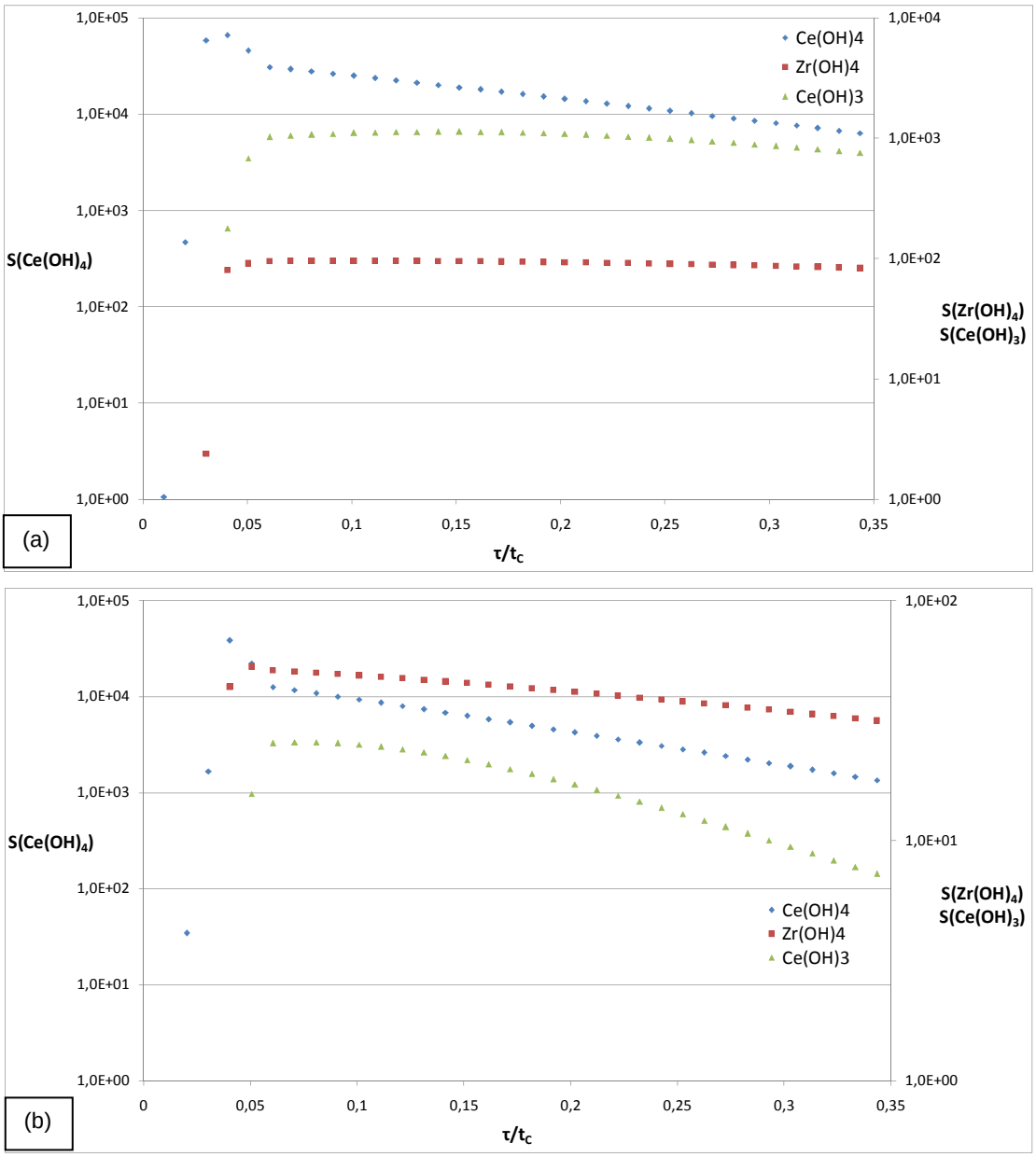


Figure 4-51 : Evolution des sursaturations dans la 500ème goutte (a) et la 3500ème goutte (b) entrant dans le réacteur. Modélisation en réacteur semi-fermé agité (paramètres du modèle donnés dans le Tableau 4-25). Les concentrations initiales sont données dans le Tableau 4-21 (cas n°1).

Nous pouvons constater que les sursaturations calculées sont bien plus faibles après l'injection de 345mL de la solution contentant les ions métalliques. Ceci est dû à la consommation de l'ammoniac et l'augmentation des ions ammonium par les réactions de précipitation. Sur la Figure 4-51, seules les valeurs de sursaturation supérieures à 1 sont représentées. Pour la 500^{éme} goutte, la solution est sursaturée pour l'espèce $Ce(OH)_4$ 5ms avant de l'être pour $Zr(OH)_4$ et 7ms pour $Ce(OH)_3$. Pour la 1000ème goutte, les décalages sont respectivement de 12ms et 32ms. Ainsi, au cours de l'injection de la solution d'ions métalliques dans un réacteur semi-fermé agité, avec en fond de cuve la solution d'ammoniac, il va apparaître un décalage non négligeable entre le moment où l'oxyde de

cérium(IV) peut se former (d'un point de vue thermodynamique) et celui où l'oxyde de zirconium apparaît. Ce décalage va être de plus en plus important au cours de l'injection. Il va donc pouvoir y avoir apparition de germes riches en cérium. D'autre part, la formation de germes d'hydroxydes de cérium consomme de l'ammoniac, ce qui baisse les rapports de sursaturations pour les autres espèces pouvant précipiter. Nous minimisons donc l'écart dans l'hypothèse où seuls des composés purs sont formés.

Lorsque l'injection de la solution de co-nitrates est terminée, le pH du mélange dans le réacteur est de 8,61. Par ailleurs, la spéciation du système final montre que tous les ions métalliques ont précipité.

Finalement, que ce soit en mélangeur rapide ou en réacteur semi-fermé agité, dans une approche thermodynamique du problème, les solutions ne sont pas sursaturées en $Ce(OH)_{4(s)}$ et $Zr(OH)_{4(s)}$ au même moment et les sursaturations sont nettement plus élevées pour Ce(IV). Il est donc possible d'avoir apparition de germes d'hydroxydes de cérium purs à condition que cinétiquement ces germes puissent se former avant que la solution ne soit sursaturée en hydroxydes de zirconium. Il s'agit donc d'avoir une estimation des temps de nucléation en fonction des sursaturations calculées pour différentes conditions de mélange.

4.4.4.2.2. *Calcul des cinétiques de nucléation*

Nous avons vu qu'il était possible thermodynamiquement pour l'oxyde de cérium(IV) de précipiter avant l'oxyde de zirconium et l'oxyde de cérium(III). L'objectif dans cette partie est de vérifier si l'oxyde de cérium(IV) a le temps de précipiter avant les autres espèces. Pour ce faire, nous avons besoin des cinétiques de nucléation. Nous rappelons que nous ne considérons que les phases d'oxydes purs (pas de solutions solides) dans notre raisonnement à ce stade.

4.4.4.2.2.1. Paramètres utilisés pour l'évaluation des cinétiques de nucléation

Il n'existe pas de données dans la littérature pour les cinétiques de nucléation des oxydes de cérium et de zirconium. Il nous faut donc les estimer. Au vu des constantes de solubilité très

faibles de ces espèces, nous supposons que les particules se forment via une nucléation primaire homogène. Söhnel et Garside [58] montrent qu'il est possible d'estimer les cinétiques de nucléation à partir des sursaturations et de considérations sur la forme et l'énergie de surface des particules formées (partie 1.2.1.2). Dans notre étude, en s'appuyant sur les clichés de MET (partie 4.3.3), nous considérons que les particules formées sont sphériques.

La tension de surface liquide-solide γ_{SL} doit être évaluée pour nos espèces. A partir des expressions de cinétique de nucléation primaire homogène à 25°C d'une cinquantaine de solides, Söhnel et Garside [58] ont obtenu une relation reliant les valeurs de tension superficielle (en $mJ.m^{-2}$), supposée indépendante de la taille des particules, à la concentration totale $C_{éq}$ (mol/L) de solide dissous dans l'eau à l'équilibre avec le solide pour $10^{-6}<C_{éq}<2$mol/L :

$$\gamma_{SL} = 34{,}5 - 18{,}3\log\left(C_{éq}\right)$$

Nous utilisons cette corrélation pour évaluer nos tensions superficielles après avoir vérifié que nous sommes bien dans son domaine de validité.

Finalement, le Tableau 4-29 résume l'ensemble des paramètres pris en compte pour l'estimation des cinétiques.

T (K)	295		
k ($J.K^{-1}$)	$1{,}38.10^{-23}$		
N_A(mol^{-1})	$6{,}02.10^{23}$		
	$Ce(OH)_{4(s)} \leftrightarrow CeO_2.2H_{2O}$	$Zr(OH)_{4(s)}$	$Ce(OH)_3$
ρ_S ($g.cm^{-3}$)	7,215	3,250	4,752
M_i ($g.mol^{-1}$)	172	159	191
$C_{éq}$ ($mol.L^{-1}$)	$3{,}0.10^{-6}$	$3{,}6.10^{-6}$	$1{,}0.10^{-6}$
γ_{SL} (Söhnel) $J.m^{-2}$	0,136	0,134	0,144

Tableau 4-29 : Paramètres utilisés pour l'estimation des cinétiques de nucléation.

4.4.4.2.2.2. Estimation des cinétiques

Dans la partie 4.4.4.2, nous avons vu que pour les précipitations en mélangeur rapide et en réacteur semi-fermé agité, les solutions étaient plus rapidement saturées en $Ce(OH)_{4(aq)}$

qu'en $Zr(OH)_{4(aq)}$ et $Ce(OH)_{3(aq)}$. Ainsi pendant un laps de temps Δt, l'oxyde de cérium a la possibilité de précipiter seul. Il s'agit alors de savoir s'il a le temps de le faire. Les cinétiques de nucléation primaire homogène de l'oxyde de cérium sont donc calculées pour les sursaturations trouvées par le modèle (Tableau 4-30). Le temps de nucléation peut être estimé par $t_N = 1/J_{hom}$ avec J_{hom} la cinétique de nucléation primaire ($s^{-1}.m^{-3}$) et 1 une constante (en m^{-3}).

S	J_{hom} ($s^{-1}.m^{-3}$)	t_N(ms)	Δt (ms)
Mélangeur rapide HRB1 - Q_e=15L/h – Paquets riches en co-nitrates			
1,08	~0	~∞	14,3
4,01	~0	~∞	6,8
11,47	$6,6.10^{-35}$	$1,52.10^{34}$	2,4
41,15	$3,3.10^{6}$	$3,05.10^{-7}$	1,8
125,50	$1,59.10^{19}$	$7,69.10^{-19}$	1,3
Réacteur semi-fermé agité – 500ème goutte			
468	$2,3.10^{25}$	$4,3.10^{-26}$	4,7
58291	$2,2.10^{34}$	$4,5.10^{-35}$	2,3
Réacteur semi-fermé agité – 3500ème goutte			
34	$4,4.10^{2}$	2,2	11,9
1667	$6,0.10^{29}$	$1,7.10^{-30}$	7,9
38235	$1,5.10^{34}$	$6,4.10^{-35}$	4,0

Tableau 4-30 : Estimation des temps de nucléation de $Ce(OH)_{4(s)} \leftrightarrow CeO_2.2H_2O$.

Au vu des cinétiques de nucléation primaire homogène, nous pouvons constater que l'oxyde de cérium a le temps de précipiter avant que la solution soit saturée en hydroxyde de zirconium. En mélangeur rapide, la précipitation de l'oxyde de cérium pur a lieu dans les paquets de fluide acides dont la fraction volumique est de 0,35 au moment où la solution est sursaturée en hydroxyde de zirconium. Ainsi une quantité non négligeable d'hydroxyde de cérium pur peut apparaître. En réacteur semi-fermé, 2% du cérium peut précipiter alors que la solution n'est pas sursaturée en hydroxyde de zirconium. Ces conclusions sont obtenues en faisant l'hypothèse d'une nucléation primaire homogène pour tous les précipités et en ne considérant pas la formation de co-précipités.

Les simulations montrent qu'en mélangeur rapide, une plus grande proportion d'hydroxyde de cérium pur peut être formée. A partir de l'instant où le rapport de sursaturation de $Ce(OH)_4$ dépasse 40, il y a suffisamment d'ammoniac dans la zone riche en co-nitrates pour

précipiter la moitie du cérium présent dans cette zone. Ce résultat va à l'encontre du constat fait dans la partie 4.2 selon lequelle les particules sont plus homogènes lorsque la précipitation a lieu en mélangeur rapide. Le modèle n'est évidemment pas complet, ce que nous discutons dans le paragraphe suivant. Notons cependant que cette formation de précipités en milieu plus acide qu'attendu a été constatée expérimentalement en utilisant l'indicateur de la teneur en nitrates afin de calculer un pH apparent de précipitation (partie 4.3.3.3.2.4).

Dans notre cas, nous utilisons un mobile à quatre pales inclinés avec une vitesse de rotation de 600 tours par minute. En dégradant encore le mélange, le décalage entre le moment où la solution est saturée en $Ce(OH)_4$ et celui où elle est saturée en $Zr(OH)_4$ augmente en réacteur semi-fermé agité.

4.4.4.3. Limites du modèle

Les travaux présentés dans cette partie consistent en une approche très simplifiée du problème. Nous allons en voir les limites et les améliorations possibles. Tout d'abord rappelons que l'objectif principal de cette étude est de proposer un modèle permettant de modéliser la spéciation de solutions qui se mélangent avec des moyens de calculs numériques limités et en utilisant exclusivement les données disponibles dans la littérature. Ce modèle a ensuite été utilisé afin de vérifier si l'une des espèces de notre système mixte cérium/zirconium pouvait précipiter seule, cela conduisant à des particules formées hétérogènes avec des zones plus riches en cérium et d'autres plus riches en zirconium. Nous avons alors constaté que dans les deux conditions de mélange étudiées il était thermodynamiquement possible pour l'hydroxyde de cérium de précipiter seul. Une contradiction a alors été observée entre les résultats des simulations numériques, qui montrent qu'une proportion plus importante d'hydroxyde de cérium peut se former en mélangeur rapide (dans les paquets acides) par rapport au réacteur semi-fermé agité, et les essais réalisés en laboratoire, qui semblent prouvrer le contraire.

Plusieurs limites de notre modèle peuvent être soulevées que nous classerons en trois catégories distinctes : celles liées au choix de l'algorithme de mélange, celles liés à la thermodynamique de notre système et enfin celles liées aux cinétiques de précipitation et de croissance des particules formées.

Suite à une étude bibliographique (partie 3.5.3), le modèle de l'engouffrement a été choisi car il décrit au mieux les processus physiques de mélange en comparaison à d'autres

modèles purement phénoménologiques comme le modèle de l'IEM. Les hypothèses de calcul du modèle en mélangeur rapide (mélange limité uniquement par le phénomène visqueux convectif, choix d'un paramètre contrôlant l'incorporation du fluide de la zone riche en l'espèce A vers la zone riche en l'espèce B ou inversement en fonction des concentrations totales des réactifs, choix des conditions initiales des fractions volumiques de micro-mélange) ont été expliquées et justifiées dans la partie 3.6 .Afin de modéliser le mélange de deux fluides en réacteur semi-fermé agité, les temps de méso- et micro-mélange ont dû être estimés. Ces deux paramètres cinétiques font intervenir dans leur calcul les valeurs locales de la puissance spécifique dissipée et de l'échelle intégrale de la turbulence qui sont définies en tout point du réacteur. Le système a alors été fortement simplifié en ne supposant l'existence que de deux zones distinctes : une zone de très faible volume V_{inj} autour du point d'injection où la puissance spécifique dissipée est importante et une zone comprenant le reste du réacteur. Or, nous constatons que les valeurs de sursaturations dépassent 1 dans le volume V_{inj}. Ainsi une modification des valeurs de ε et Λ aura un impact sur nos conclusions. En particulier, nous pouvons imaginer une évolution de ces valeurs plus réalistes avec une diminution continue du coefficient local de puissance spécifique dissipée φ. La diminution progressive de la puissance spécifique dissipée au cours du temps de passage de la goutte dans le volume V_{inj} aurait alors un impact sur l'évolution des concentrations dans la zone micro-mélangée avec une incorporation plus lente d'ammoniaque.

Dans notre modèle thermodynamique, nous n'avons pas considéré d'écart à l'idéalité dans le calcul de nos équilibres. Cela nous a permis d'utiliser directement les concentrations et non les activités des espèces en solution. L'utilisation d'un modèle d'écart à l'idéalité permettrait d'améliorer la précision du modèle. Au vu des concentrations des solutions réactives, les modèles de Pitzer ou de Bromley pourraient être utilisés. Cependant ils nécessitent la connaissance d'un grand nombre de paramètres qui peuvent amener de nouvelles imprécisions.

D'autre part, nous n'avons pas pris en compte la formation de solutions solides d'hydroxydes de cérium et zirconium. Nous avons utilisé les constantes de précipitation des deux espèces pures pour se placer dans le cas extrême. La vraie constante de solubilité de notre co-précipité est située entre les constantes de solubilité de l'oxyde de cérium (IV) et de l'oxyde de zirconium. Ainsi nos conclusions sont à nuancer : le Δt est en réalité plus faible que celui trouvé par notre modèle. De plus, les faibles sursaturations calculées pour l'oxyde de zirconium sont dues à la formation privilégiée d'oligomères. Ces derniers peuvent se condenser pour former un gel, phénomène que nous ne prenons pas en compte dans notre

modèle. Ainsi la formation d'espèces solides d'hydroxydes de zirconium peut avoir lieu à des pH bien moins importants que ceux estimés.

Les essais de précipitation à pH contrôlé acide ont montré l'incorporation de plus de nitrates dans les particules afin de compenser le défaut en ions OH^-. Or notre modèle ne prend pas en compte ce phénomène. Aucune donnée n'a été trouvée dans la littérature sur la formation d'hydroxy-nitrates de cérium ou de zirconium. Or la formation de ces espèces peut accélérer la formation des précipités en particulier dans les zones riches en espèces acides du modèle en mélangeur rapide. Ainsi afin d'affiner nos conclusions et d'avoir une meilleure estimation du laps de temps pendant lequel il peut apparaître des précipités d'hydroxydes de cérium purs, il faudrait inclure dans notre modèle thermodynamique les constantes de co-précipitation des oxydes mixtes calculées en milieu nitrate. L'utilisation d'un modèle de co-précipitation tel que celui présenté dans la partie 1.2.2.1 peut être envisageable.

Afin de déterminer la possibilité pour une espèce de précipiter avant l'autre, nous avons déterminé l'évolution du rapport de sursaturation des espèces pouvant précipiter sans prendre en compte la précipitation des espèces (et donc la consommation de réactifs) pendant le temps de passage dans la chambre de mélange pour le modèle en mélangeur rapide et pour chaque goutte pendant un temps de circulation t_C pour le modèle en réacteur semi-fermé agité. L'hypothèse sous-jacente est que la formation d'un germe critique consomme peu de matière par rapport à sa croissance. En réalité, il faudrait, pour chaque pas de discrétisation de l'algorithme de mélange, calculer à partir du rapport de sursaturation les cinétiques de nucléation et de croissance des espèces pouvant précipiter. Ainsi, la quantité de matière consommée entre chaque pas de discrétisation serait connue. Par la non prise en compte de cette consommation de matière, nous avons minimisé le temps entre lequel la solution est sursaturée en hydroxyde de cérium et celui où elle l'est en hydroxyde de zirconium.

L'approche ne prenant pas en compte les cinétiques de nucléation et de croissance directement dans les modèles a été privilégiée pour plusieurs raisons. Tout d'abord il n'existe pas de données dans la littérature sur les cinétiques de nucléation et de croissance des oxydes de cérium et de zirconium. Nous nous sommes appuyés sur un modèle théorique de nucléation primaire homogène dans notre étude cinétique en ayant conscience que les paramètres utilisés ne sont pas issus de mesures mais de modèles idéaux. Dans ces conditions l'ajout de cinétiques directement dans notre modèle couplant mélange et spéciation ne nous a pas semblé raisonnable. Par ailleurs, la formation d'un co-précipité peut être favorisée par certains phénomènes. Par exemple, la formation d'un premier germe de $Ce(OH)_{4(s)}$ peut provoquer la précipitation instantanée de l'oxyde de zirconium par le

mécanisme de nucléation primaire hétérogène. Il y a alors co-précipitation par effet d'entrainement.

4.5.Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons cherché à déterminer l'impact du mélange sur les propriétés de particules d'oxydes mixtes de cérium et zirconium en utilisant trois axes de recherche : l'étude des particules directement en sortie du réacteur de précipitation, l'étude de particules calcinées à 1100°C et synthétisées d'après le procédé mis au point par Solvay et la mise au point d'un modèle couplant les phénomènes de mélange et les écarts à l'équilibre dans la zone micro-mélangée, moteur de la précipitation de particules.

L'étude des particules de composition $Ce_{0,25}Zr_{0,70}La_{0,02}Y_{0,03}O_{1,97}$ synthétisées dans différentes conditions de mélange et calcinées à 1100°C a montré que lorsque le mélange est plus intense, les contraintes du réseau cristallin tétragonal sont plus importantes. Ce constat a été interprété par une meilleure homogénéité des particules, augmentant la mobilité des atomes d'oxygène avec un impact sur les propriétés de réductibilité des particules. Une étude locale de la composition des particules n'a pu confirmer cette hypothèse.

Dans toutes les synthèses réalisées, seules les conditions de synthèse sont modifiées avec un impact positif sur les propriétés catalytiques des particules calcinées à 1000°C. Nous avons donc cherché à comprendre l'impact du mélange sur la structure et la composition des particules directement en sortie du réacteur de mélange. Des synthèses en mélangeur rapide pour différents débits d'injection des réactifs et en réacteur semi-fermé agité par un mobile d'agitation à quatre pales inclinées ont été réalisées. Afin de simplifier l'étude des particules, nous avons choisi de synthétiser des particules riches en cérium et non dopées avec des trivalents.La phase cristalline de ces particules ne fait pas débat dans la littérature. La composition finale visée est $Ce_{0,74}Zr_{0,26}O_2$. Pour les conditions de concentration industrielle, C_{fP}=60g/L, le mélange ne semble pas avoir d'impact flagrant sur la composition ou la structure des particules pour les analyses effectuées sur les particules (diffraction des rayons X, mesure de surfaces spécifiques, spectroscopie Raman, mesure de la taille des agglomérats formés). Les particules élémentaires formées sont plutôt amorphes avec une taille inférieure à 5nm. Notons tout de même que la taille des plus gros agglomérats est limitée en mélangeur rapide, ceci pouvant être expliqué par la puissance spécifique dissipée

moindre en réacteur semi-fermé agité. Enfin quelles que soient les conditions de mélange, des nitrates sont incorporées dans les particules et en plus grand nombre en mélangeur rapide. Une étude de précipitation à pH contrôlé a montré que la teneur en nitrates des particules est un bon indicateur du pH apparent de précipitation. Si nous supposons que les nitrates sont incorporés afin de compenser un défaut en ions hydroxydes, cela signifie qu'une partie de la précipitation a lieu en milieu plutôt acide. Ainsi le mélange n'est pas terminé avant que la précipitation ne démarre. Ce constat a été confirmé par les simulations numériques où nous avons constaté que la précipitation est thermodynamiquement (rapports de sursaturation supérieurs à 1) et cinétiquement possible dans les paquets riches en acide (qui disparaissent lorsque le micro-mélange est terminé puisque nous sommes en excès d'ammoniac). Ces résultats suggèrent que pour les concentrations utilisées, nous n'avons pas atteint le régime chimique pour les géométries de mélangeur et les débits étudiés.

Un modèle prenant en compte les phénomènes inertiels convectifs et visqueux convectifs a été mis au point afin de modéliser l'évolution des sursaturations dans la zone micro-mélangée en réacteur semi-fermé agité. Les résultats sont comparés avec le modèle d'engouffrement à iso-volume permettant de simuler le mélange en mélangeur rapide. Pour les concentrations étudiées qui correspondent à C_{fP}=60g/L, les simulations montrent qu'il est possible dans les deux conditions de mélange de former des particules d'hydroxydes de cérium purs et en plus grande quantité en mélangeur rapide. Ces conclusions sont tout de même à nuancer. En effet, la non prise en compte de la formation de co-précipité et de l'incorporation de nitrates dans les particules maximise le temps pendant lequel le cérium peut précipiter sans que la solution ne soit saturée en hydroxyde de zirconium. En réalité, ce temps sera plus faible. Par ailleurs, nous n'avons pas considéré dans notre modèle la possibilité pour le zirconium de précipiter en utilisant les germes d'oxydes de cérium comme support. Enfin, les phénomènes de croissance des particules et de consommation de matière n'ont pas été pris en compte afin de simplifier la modélisation.

Finalement, notre étude des particules en sortie du réacteur de mélange n'a pas permis de détecter une influence claire du mélange sur la précipitation des particules pour les concentrations en réactifs étudiées. Notre modèle ne nous permet pas non plus de conclure sur une plus grande homogénéité des particules lorsque le mélange est plus intense.

Conclusions et perspectives

La précipitation d'une espèce est provoquée à partir d'une solution par un écart à l'équilibre. La solution contient plus de soluté qu'elle ne peut en dissoudre. Dans le cadre de cette thèse, cet écart à l'équilibre est provoqué par le mélange de deux solutions réactives, l'une contenant de l'ammoniac et l'autre un mélange de nitrates de cérium et de zirconium. Des hydroxydes mixtes de cérium et de zirconium se forment alors. Leur déshydratation ultérieure produit des solutions solides d'oxydes de cérium et de zirconium utilisées dans les pots catalytiques de voiture.

Des études préliminaires à ce travail de recherche réalisées chez Solvay ont montré une amélioration des propriétés catalytiques des oxydes mixtes de cérium et de zirconium lorsqu'ils sont synthétisés par co-précipitation dans un mélangeur rapide de type Hartridge Roughton. L'objectif de ces travaux de recherche était de comprendre l'influence du mélange sur la co-précipitation de particules.

Une étude bibliographique a montré que le mélange est lié aux transferts de l'énergie turbulente vers les plus petites échelles. La puissance spécifique dissipée dans la zone de mélange des solutions est alors le paramètre clé contrôlant la qualité du mélange. Néanmoins, la géométrie du mélangeur rapide, qui a une influence sur l'écoulement des fluides et la part de l'énergie totale qui participe au mélange, n'est pas à négliger. Il s'agit alors de trouver le meilleur compromis entre la qualité du mélange et l'énergie nécessaire pour le réaliser en choisissant avec soin la géométrie du mélangeur rapide. D'autre part, lors d'une réaction de précipitation, l'apparition d'espèces solides qui peuvent se regrouper pour former des sur-structures dont la taille peut dépasser la centaine de micromètres doit être prise en compte dans le choix de la géométrie. En effet, des mélangeurs rapides dont les dimensions sont très petites ou de géométries complexes avec de nombreuses singularités peuvent plus facilement se boucher. Dans le cadre de cette thèse, nous utilisons des mélangeurs rapides de type vortex. Trois géométries de la chambre de mélange sont comparées. Deux mélangeurs présentent une chambre de mélange circulaire de diamètre 4mm et de hauteur 2mm suivie d'un tuyau de sortie circulaire de 2mm de diamètre. Le changement de diamètre est réalisé par un rétrécissement brusque pour l'un d'eux et par un rétrécissement conique (qui facilite l'évacuation des particules) pour l'autre. Enfin un mélangeur sans rétrécissement dont le diamètre du tuyau est de 2mm est également étudié.

Une installation permettant le mélange rapide de solutions a été réalisée au laboratoire. Le système a été entièrement automatisé à l'aide du logiciel Labview de National Instrument.

Cela permet un meilleur réglage des débits d'entrée des réactifs, la multiplication des systèmes de contrôle et la minimisation des interventions de l'opérateur sur l'installation. L'expérience est alors contrôlée via un ordinateur déporté. Ainsi, nous avons pu répondre aux critères de robustesse, de sécurité et de facilité d'utilisation indispensables à tout pilote expérimental.

La première étude a consisté à mettre en évidence les paramètres qui contrôlent la qualité du mélange. Pour ce faire, le système réactionnel de Villermaux Dushman a été utilisé et un indice de ségrégation mesuré. Pour les mélangeurs rapides utilisés dans le cadre de cette thèse, c'est seulement l'énergie cinétique des fluides qui permet de réaliser le mélange. Ainsi, à une géométrie de mélangeur donnée, le mélange est intensifié lorsque le débit des solutions entrantes augmente. La géométrie a également une forte influence sur l'intensité du mélange. Ainsi, pour une même puissance consommée dans l'installation, mesurée par les pertes de charge, l'indice de ségrégation est plus faible lorsque le mélangeur présente un rétrécissement. La géométrie de ce rétrécissement ne semble pas avoir d'impact majeur. Des études par simulations numériques réalisées en interne chez Solvay, ont montré que l'écoulement dans le mélangeur sans rétrécissement se distingue des écoulements dans les mélangeurs avec rétrécissement. On a formation de deux veines de fluide hélicoïdales qui s'enroulent. La dynamique de mélange est alors perturbée. On peut imaginer un rôle plus limitant du méso-mélange, ce qui introduit des temps caractéristiques supplémentaires.

Etudier l'influence du mélange sur une réaction chimique revient à comparer la vitesse de mélange à la cinétique de la réaction chimique. Deux cas extrêmes peuvent être distingués. Dans le régime chimique, le mélange est très rapide par rapport à la réaction. La réaction limite alors la vitesse globale du système et le mélange n'a pas d'influence sur la distribution finale des produits ou le rendement de la réaction. Dans la situation inverse, la réaction est très rapide par rapport au processus de mélange. Dans ce second cas, la vitesse globale est limitée par la diffusion des réactifs d'un liquide vers l'autre. La distribution finale des produits est impactée par le mélange. Dans le cadre d'une co-précipitation, un mauvais mélange engendrera des différences de concentrations dans le réacteur et donc des différences de sursaturations. Ceci peut avoir un impact sur l'homogénéité des particules formées ou encore leur structure (taille, morphologie). La connaissance du temps de mélange est donc un prérequis pour comprendre l'influence du mélange sur les propriétés des particules formées en particulier si l'on souhaite se placer dans le régime chimique, où le mélange n'a plus d'impact sur la réaction chimique.

Nous avons développé un modèle permettant de relier une mesure d'indice de ségrégation pour le système réactionnel de VillermauxDushman à un temps de mélange. Il s'agit du

modèle d'engouffrement à iso-volume qui s'appuie sur une description physique des écoulements turbulents et des phénomènes de mélange. Ce modèle relativement simple permet d'estimer rapidement un temps de mélange sans recourir à des méthodes numériques plus complexes comme la CFD (Computational Fluids Dynamics). Il suppose que les phénomènes de macro et de méso-mélange sont négligeables par rapport au micro-mélange de deux fluides. Les résultats obtenus par notre modèle sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus par une simulation numérique de l'écoulement pour les mélangeurs présentant une chambre de mélange délimitée par un rétrécissement. Ainsi le modèle de l'engouffrement semble adapté pour avoir une estimation du temps de mélange dans les mélangeurs à rétrécissement lorsque le régime est turbulent. Pour des débits entrants compris entre 5 et 30L/h, les temps de mélange sont de l'ordre de la milliseconde.

L'étude de l'influence du mélange sur la précipitation des particules a été réalisée en trois temps. Tout d'abord, nous avons cherché à déterminer quel était l'impact du mélange sur les propriétés des particules d'intérêt industriel, c'est-à-dire calcinées à 1100°C. Un mélange plus intense diminue la température maximale de réductibilité des oxydes mixtes de cérium et de zirconium. Une augmentation des contraintes du réseau cristallin a également été constatée par l'étude des diffractogrammes des échantillons. Ce constat est confirmé par une étude originale des spectres Raman. Un algorithme de traitement des spectres a été mis au point afin de comparer l'intensité des pics attribués aux vibrations du réseau cristallin de type fluorine de l'oxyde de cérium et aux vibrations du réseau tétragonal de l'oxyde de zirconium.

Ce résultat est interprété par une meilleure homogénéité des particules lorsque le mélange est plus intense, augmentant les contraintes du réseau cristallin et favorisant la mobilité des atomes d'oxygène avec un impact positif sur les propriétés de réductibilité des particules. Cette hypothèse n'a pu être validée par une étude locale de la composition des échantillons par analyse dispersive en énergie. Les éventuelles hétérogénéités sont peut-être trop peu prononcées pour être mises clairement en évidence par EDX, en considérant la précision qu'on peut espérer et le nombre de pointés effectués. D'autres analyses, moins accessibles en routine, permettraient peut-être de mieux interpréter la variation des contraintes du réseau cristallin. Nous pouvons envisagerd'étudier les particules par spectroscopie EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) ou encore par spectrométrie photoélectronique X.

Les post-traitements que subissent les particules après leur précipitation (mûrissement et calcination) modifient leurs propriétés. Afin de déterminer l'influence du mélange uniquement sur la réaction de précipitation, nous avons étudié les particules obtenues directement en

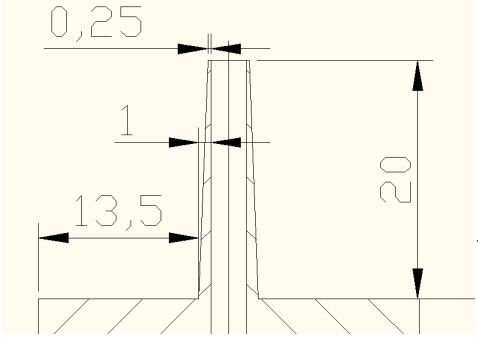
sortie du réacteur de mélange. La composition finale visée est $Ce_{0,74}Zr_{0,26}O_2$. Pour les conditions de concentration industrielle, C_{fP}=60g/L, le mélange ne semble pas avoir d'impact flagrant sur la composition ou la structure des particules selon les analyses effectuées sur les particules (diffraction des rayons X, mesure de surface spécifique, spectroscopie Raman, mesure de la taille des agglomérats formés, microscopie électronique). Les particules élémentaires formées sont plutôt amorphes avec une taille inférieure à 5nm, ce qui complique leur étude. Quelles que soient les conditions de mélange, des nitrates sont incorporés dans les particules. Par ailleurs, une proportion plus importante de nitrates est détectée dans les particules lorsqu'elles sont synthétisées en mélangeur rapide pour une forte concentration des solutions réactives. Des essais à pH contrôlé ont montré que cette teneur en nitrates est un bon indicateur du pH auquel précipitent les particules. Un pH de précipitation acide entraine l'incorporation d'un plus grand nombre de nitrates pour compenser le défaut d'ions hydroxydes. Notons qu'au vu des concentrations utilisées, les temps de nucléation sont très faibles et le régime chimique ne semble pas atteint pour notre système pour les géométries de mélangeur et les débits étudiés. Ceci est confirmé par la modélisation du mélange couplée à une étude de spéciation du système chimique. La précipitation est thermodynamiquement et cinétiquement possible avant que le mélange des deux solutions ne soit terminé en mélangeur rapide. Elle est en particulier possible dans des éléments de fluide pauvres en ions hydroxydes, ce qui explique l'incorporation plus importante de nitrates en mélangeur rapide.

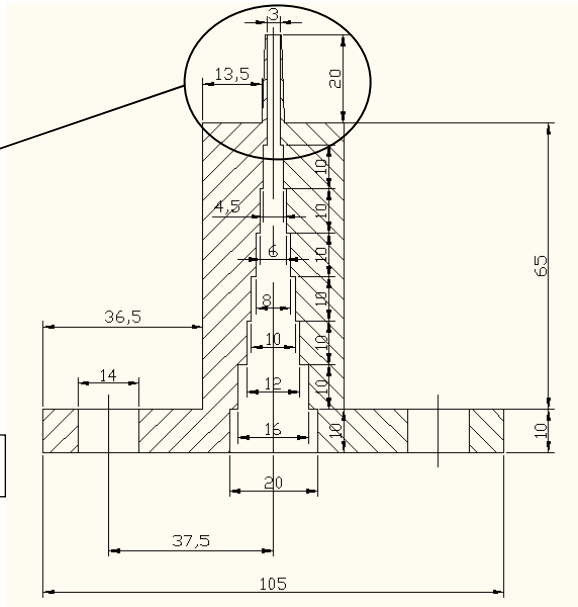
L'approche expérimentale n'ayant pas permis de mettre en évidence des différences nettes dans la structure des particules en fonction des conditions de mélange et ne permettant pas d'expliquer les différences des propriétés catalytiques des particules calcinées, une approche plus orientée modèle a été réalisée. Un modèle prenant en compte les phénomènes inertiels convectifs et visqueux convectifs a été mis au point afin de modéliser l'évolution des sursaturations dans la zone micro-mélangée en réacteur semi-fermé agité. L'originalité de ce modèle réside en la prise en compte de plusieurs gouttes qui interagissent les unes avec les autres. En mélangeur rapide, le modèle d'engouffrement à iso-volume est utilisé. Les simulations numériques montrent qu'il est possible dans les deux conditions de mélange étudiées (mélangeur rapide avec Q_e=15L/h et réacteur semi-fermé agité avec quatre pales inclinées) de former des particules d'hydroxydes de cérium pur et en plus grande quantité en mélangeur rapide. Le modèle proposé est très simpliste et demande à être amélioré en particulier en prenant en compte la formation de solutions solides et l'incorporation de nitrates dans les particules, ce qui nuancera les conclusions. D'autre part, la modélisation du mélange doit être validée en utilisant un système modèle plus lent et/ou pour lequel des données cinétiques existent dans la littérature. Nous pouvons par exemple

envisager la précipitation d'hydroxydes de nickel à partir de solutions ammoniacales. Ceci permettra une meilleure estimation des paramètres intervenant dans la cinétique de mélange (échelle intégrale des turbulences, puissance spécifique dissipée, débit de pompage). Pour la précipitation des oxydes mixtes de cérium et de zirconium, nous manquons de données cinétiques fiables (elles ont été estimées en utilisant un modèle théorique de nucléation primaire homogène). L'obtention de constantes de solubilité des oxydes de cérium et de zirconium en milieu nitrate permettrait d'affiner la modélisation et nos conclusions.

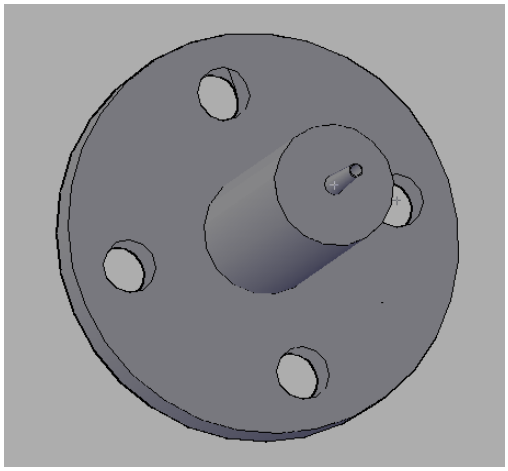
Ainsi, la démarche et les outils pour traiter, aussi bien sur le plan expérimental que théorique, les problématiques liées à la coprécipitation en mélangeur rapide ont pu être établis dans ces travaux. Il reste toutefois à les appliquer sur d'autres systèmes moins rapides et avec des sursaturations moins élevées que celui étudié dans le cadre du projet industriel.

Annexe 1 : Plan des des brides de sortie de pompe et du mélangeur à rétrécissement conique.

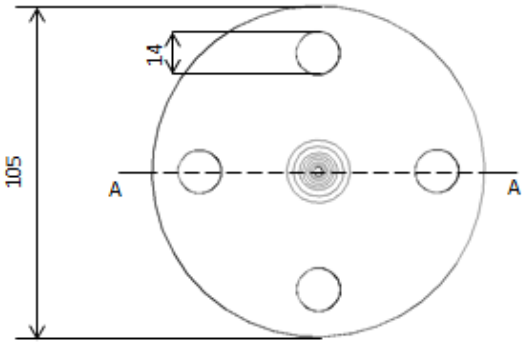




Plan de coupe A-A

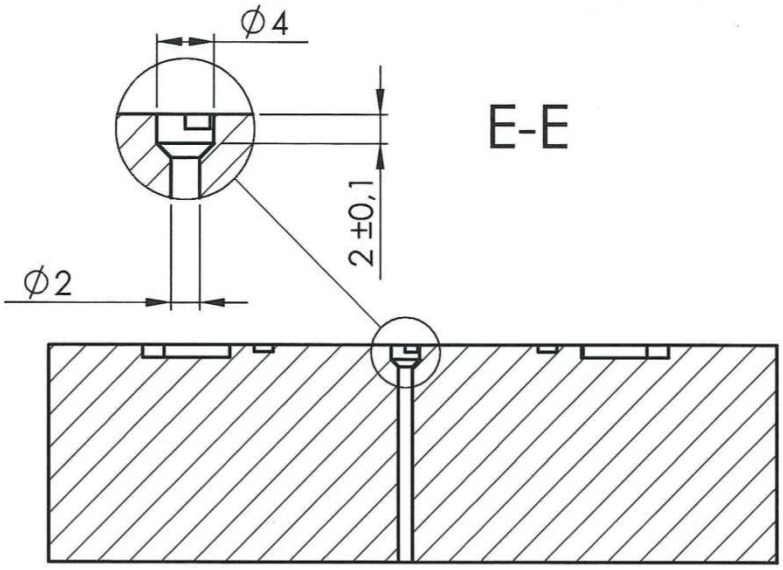


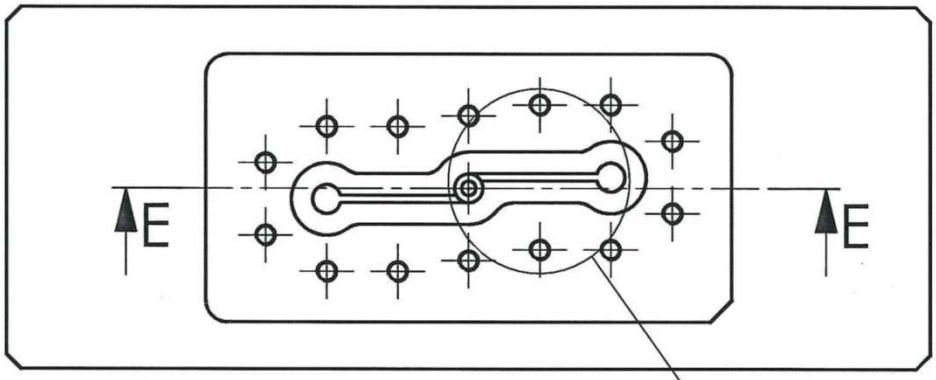
Vue d'ensemble 3D



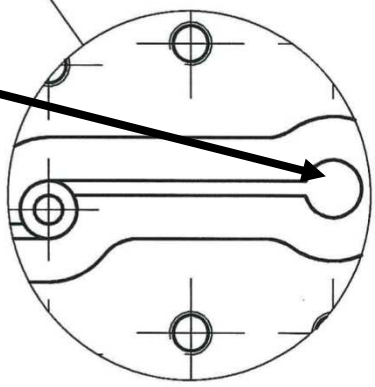
Vue de dessous

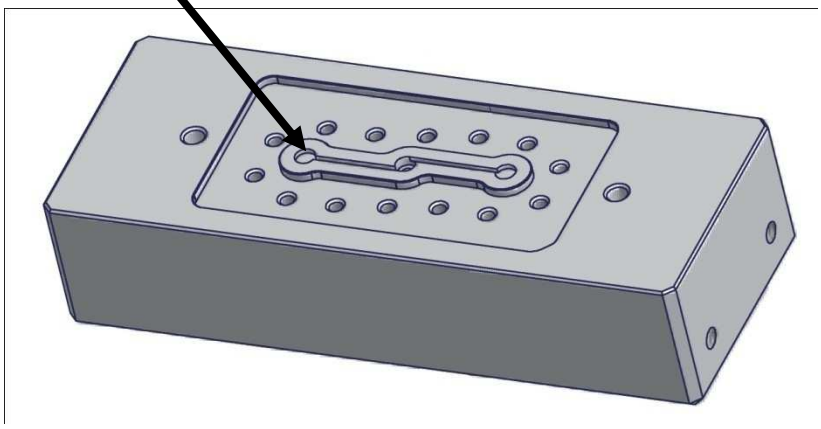
Brides de sortie de Pompe





<u>Coude + rétrécissement :</u> passage des tuyaux d'alimentation $\varnothing_{int}$ = 4mm aux canaux d'entrée de la chambre de mélange





Mélangeur Hartridge Roughton

Rétrécissement conique

Annexe 2 : Compatibilité chimique des matériaux.

Matériau / Réactifs	Acrylonitrile butadiène styrène (**ABS**)	Acétal	Epoxy	Polypropylène	Polysulfure de phénylène (**Ryton**)	Téflon (**PTFE**)	Polychlorure de vinyle (**PVC**)	Polyfluorure de vinylidène (**PVDF**)	Ethylène-Propylène-Diène Monomère (**EPDM**)	Viton	Inox 304	Inox 316	Aluminium	Hastalloy-C	Titane
H_3BO_3	-	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	D	A	A
HNO_3															
5-10%	B	D	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
20%	B	D	B	A	C	A	A	A	A	A	A	A	D	A	A
50%	C	D	D	B	C	A	B	A	D	A	A	A	D	A	A
concentré	D	D	D	D	C	A	B	D	D	A	A	A	D	B	A
H_2SO_4															
<10%	B	D	A	A	A	A	A	A	A	A	D	B	D	B	D
10-75%	B	D	A	A	A	A	A	A	B	A	D	D	D	B	D
75-100%	-	-	C	C	A	A	D	A	B	A	C	D	D	B	D
NH_3(10%)	-	D	A	A	A	A	B	A	A	D	A	A	A	A	C
BaCl	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	D	B	A
NaOH (20%)	B	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B	B	D	B	A
I_2	D	D	C	C	D	A	A	A	B	A	D	D	A	A	A
KI	B	-	-	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A
H_2O_2 (50%)	-	D	-	B	-	A	A	A	B	A	B	A	A	A	A
$NaSO_4$	-	B	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	A	B	A

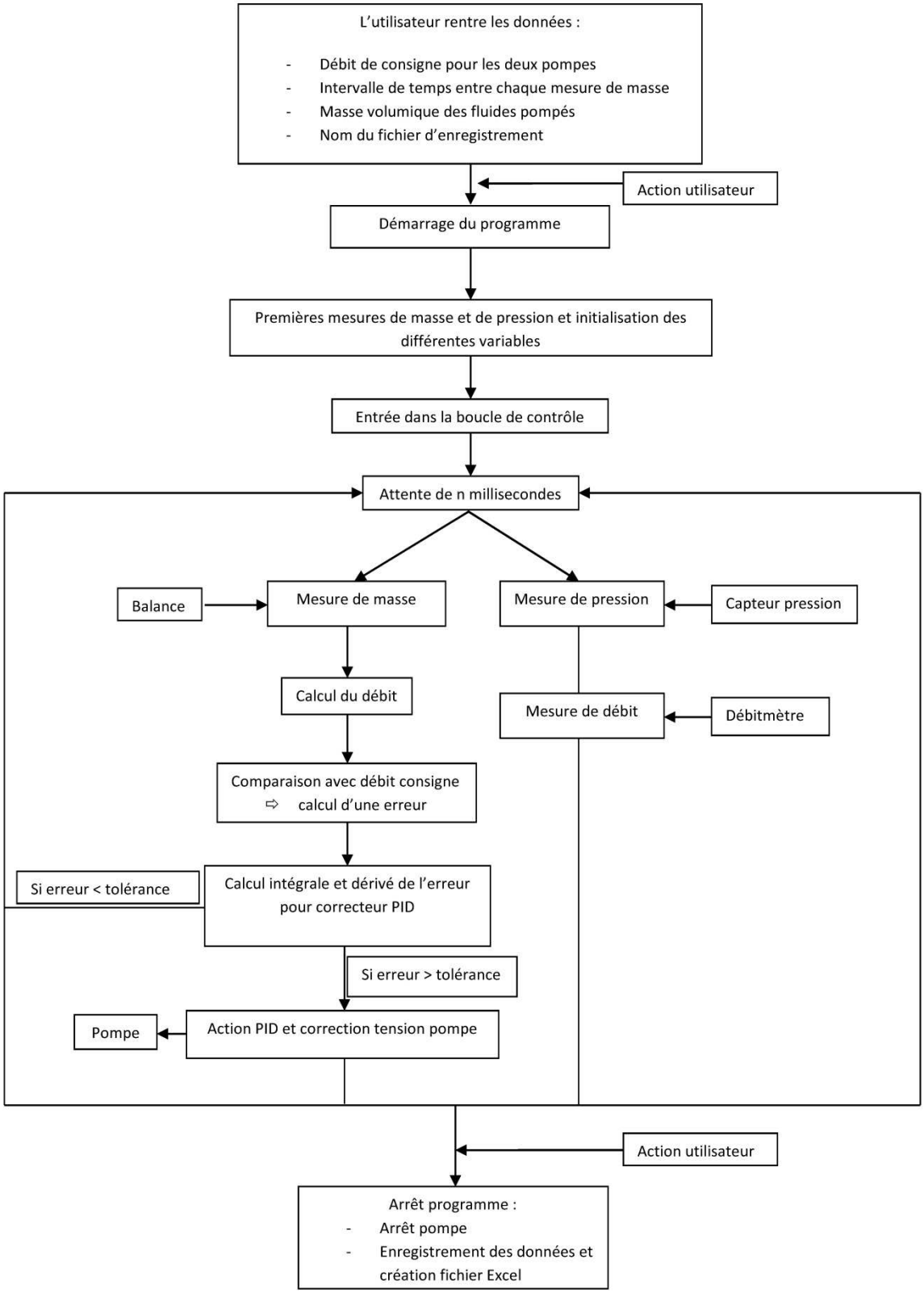
A : Très bon

B : Bon (effet mineur)

C : Assez bon, à utiliser après contrôle

D : Non compatible, utilisation proscrite

Annexe 3 : Schéma de principe du fonctionnement du programme Labview de contrôle de l'installation expérimentale



Annexe 4 : Protocole d'étalonnage de l'appareil UV-visible pour la quantification du triiodure

Un spectrophotomètre UV-visible (Jasco V-550) est utilisé pour déterminer la concentration en triiodure [I_3^-] dans les solutions en sortie du mélangeur rapide. Nous utilisons le pic à 353nm dont l'absorbance A est proportionnelle à la quantité de triiodure présent en solution via la loi de Beer Lambert :

$$[I_3^-] = \frac{Absorbance}{\varepsilon_\lambda \, l}$$

avec ε_λ le coefficient d'extinction à la longueur d'onde λ (en $L.cm^{-1}.mol^{-1}$)
l=1 la longueur de la cuve de mesure (en cm)

Un étalonnage de l'appareil est nécessaire afin d'établir la valeur du coefficient d'extinction ε_{353}.

Des solutions étalons dont la concentration en I_3^- est connue sont préparées par réaction entre le diiode et l'iodure à 22°C:

$$I_2 + I^- = I_3^-$$

La constante de cet équilibre est connue K = 752,6 $L.mol^{-1}$ à 25°C.

Une solution mère étalon est préparée en dissolvant 10g d'iodure de potassium et 0,109g de diiode dans 250mL d'eau permutée. Cette solution est diluée pour former les solutions étalons dont nous mesurons l'absorbance à 353nm (Tableau A4-1).

Facteur de dilution	[I^-] (mol/L)	[I_2] (mol/L)	[I_3^-] (mol/L)	Absorbance
33	$7,23.10^{-3}$	$5,15.10^{-5}$	$4,35.10^{-5}$	1,15
42	$5,78.10^{-3}$	$4,12.10^{-5}$	$3,35.10^{-5}$	0,88
50	$4,82.10^{-3}$	$3,44.10^{-5}$	$2,69.10^{-5}$	0,71
71	$3,37.10^{-3}$	$2,41.10^{-5}$	$1,72.10^{-5}$	0,45
100	$2,41.10^{-3}$	$1,72.10^{-5}$	$1,11.10^{-5}$	0,28
	0	0	0	0

Tableau A4-1 : Concentrations des solutions étalons et absorbances mesurées à 353nm.

Nous obtenons une relation linéaire entre la concentration en [I_3^-] et l'absorbance mesurée à 353nm (Figure A4-1). Le coefficient d'extinction à 353nm est alors de 27088L.cm^{-1}.mol^{-1}.

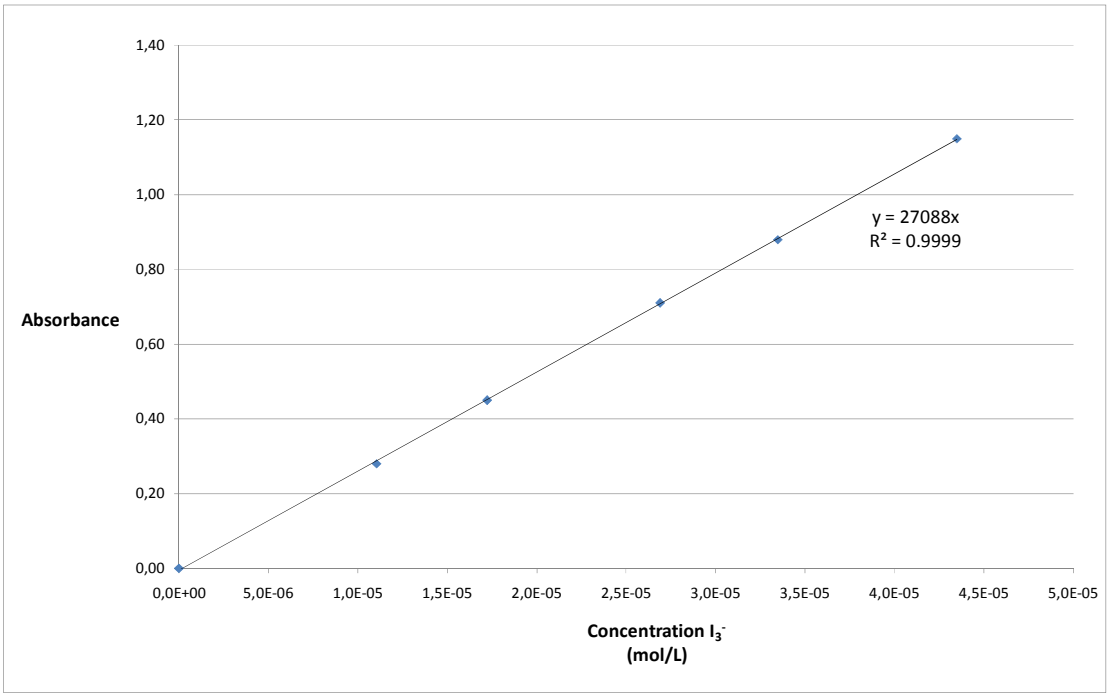


Figure 4.5A4-1 : Droite d'étalonnage à 353nm reliant la concentration en [I_3^-] à l'absorbance mesurée par un spectrophotomètre Jasco V-550.

Annexe 5 : Modélisation de la réaction de Villermaux-Dushman en mélangeur rapide et algorithme de résolution.

1. Modélisation du système réactionnel de Villermaux-Dushman en mélangeur rapide.

Rappelons les réactions du système de Villermaux-Dushman :

$H_2BO_3^- + H^+ = H_3BO_3$ (1) Réaction à l'équilibre, constant K_1

$5I^- + IO_3^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O$ (2) $r_2 = k_2[I^-]^2[IO_3^-][H^+]^2$

$I_2 + I^- = I_3^-$ (3) Réaction à l'équilibre, constant K_3

Le modèle de l'engouffrement à débits volumiques comparables est utilisé pour modéliser le mélange.

<u>Liste des variables :</u>

E : Paramètre d'engouffrement (en s^{-1})

$\mathbf{X_M}$: Fraction volumique de la zone de mélange

$\mathbf{X_{AM}}$: Fraction volumique de la zone de mélange riche en solution acide

$\mathbf{X_{BM}}$: Fraction volumique de la zone de mélange riche en mélange $H_2BO_3^-/I^-/IO_3^-$

$\mathbf{X_{A0}}$ = Q_1 / (Q_1+Q_2) avec Q_1 le débit volumique entrant de la solution acide et Q_2 le débit volumique entrant du mélange $H_2BO_3^-/I^-/IO_3^-$

$\mathbf{X_{B0}}$ = Q_2 / (Q_1 + Q_2)

$\mathbf{C_{H+,AM}}$ et $\mathbf{C_{H+,BM}}$ respectivement les concentrations en H^+ dans la zone de mélange riche en acide et dans la zone de mélange riche en $H_2BO_3^-/I^-/IO_3^-$ (en $mol.L^{-1}$)

$\mathbf{C_{H2BO3-,AM}}$ et $\mathbf{C_{H2BO3-,BM}}$ respectivement les concentrations en $H_2BO_3^-$ dans la zone de mélange riche en acide et dans la zone de mélange riche en $H_2BO_3^-/I^-/IO_3^-$ (en $mol.L^{-1}$)

$\mathbf{C_{IO3-,AM}}$ et $\mathbf{C_{IO3-,BM}}$ respectivement les concentrations en IO_3^- dans la zone de mélange riche en acide et dans la zone de mélange riche en $H_2BO_3^-/I^-/IO_3^-$ (en $mol.L^{-1}$)

$\mathbf{C_{I-,AM}}$ et $\mathbf{C_{I-,BM}}$ respectivement les concentrations en I^- dans la zone de mélange riche en acide et dans la zone de mélange riche en $H_2BO_3^-/I^-/IO_3^-$ (en $mol.L^{-1}$)

$\mathbf{C_{I2,AM}}$ et $\mathbf{C_{I2,BM}}$ respectivement les concentrations en I_2 dans la zone de mélange riche en acide et dans la zone de mélange riche en $H_2BO_3^-/I^-/IO_3^-$ (en $mol.L^{-1}$)

$C_{SO42-,AM}$ et **$C_{SO42-,BM}$** respectivement les concentrations en SO_4^{2-} dans la zone de mélange riche en acide et dans la zone de mélange riche en $H_2BO_3^-/I^-/IO_3^-$ (en mol.L^{-1})

$C_{K+,AM}$ et **$C_{K+,BM}$** respectivement les concentrations en K^+ dans la zone de mélange riche en acide et dans la zone de mélange riche en $H_2BO_3^-/I^-/IO_3^-$ (en mol.L^{-1})

$C_{Na+,AM}$ et **$C_{Na+,BM}$** respectivement les concentrations en Na^+ dans la zone de mélange riche en acide et dans la zone de mélange riche en $H_2BO_3^-/I^-/IO_3^-$ (en mol.L^{-1})

$C_{H+,A0}$la concentration initiale en H^+ dans la solution acide entrant dans le mélangeur (en mol.L^{-1})

$C_{SO42-,A0}$la concentration initiale en SO_4^{2-} dans la solution acide entrant dans le mélangeur (en mol.L^{-1})

$C_{H2BO3-,B0}$la concentration initiale en $H_2BO_3^-$ dans le mélange $H_2BO_3^-/I^-/IO_3^-$ entrant dans le mélangeur (en mol.L^{-1})

$C_{IO3-,B0}$la concentration initiale en IO_3^- dans le mélange $H_2BO_3^-/I^-/IO_3^-$ entrant dans le mélangeur (en mol.L^{-1})

$C_{I-,B0}$la concentration initiale en I^- dans le mélange $H_2BO_3^-/I^-/IO_3^-$ entrant dans le mélangeur (en mol.L^{-1})

$C_{I2,B0}$la concentration initiale en I_2 dans le mélange $H_2BO_3^-/I^-/IO_3^-$ entrant dans le mélangeur (en mol.L^{-1})

$C_{K+,B0}$la concentration initiale en K^+ dans le mélange $H_2BO_3^-/I^-/IO_3^-$ entrant dans le mélangeur (en mol.L^{-1})

$C_{Na+,B0}$la concentration initiale en Na^+ dans le mélange $H_2BO_3^-/I^-/IO_3^-$ entrant dans le mélangeur (en mol.L^{-1})

P_e : Probabilité d'engouffrement de la zone AM dans la zone BM définie par :

$$Si\ C_{H^+{}_{AM}} + C_{H^+{}_{BM}} > C_{H_2BO_3{}^-{}_{AM}} + C_{H_2BO_3{}^-{}_{BM}}\ alors\ Pe = 1$$

$$Si\ C_{H^+{}_{AM}} + C_{H^+{}_{BM}} < C_{H_2BO_3{}^-{}_{AM}} + C_{H_2BO_3{}^-{}_{BM}}\ alors\ Pe = -1$$

<u>Evolution des fractions de mélange :</u>

$$\frac{dX_{AM}}{dt} = EX_{A0}X_M(1 - X_M) + EPeX_{AM}\left(1 - \frac{X_{AM}}{X_M}\right)$$

$$\frac{dX_{BM}}{dt} = EX_{B0}X_M(1 - X_M) - EPeX_{BM}\left(1 - \frac{X_{BM}}{X_M}\right)$$

$$X_M = X_{AM} + X_{BM}$$

Evolution des concentrations dans la zone de mélange riche en solution acide :

$$\frac{d\widetilde{C_{H^+,AM}}}{dt} = E\frac{X_{A0}X_M}{X_{AM}}(1-X_M)\left(C_{H^+,A0} - \widetilde{C_{H^+,AM}}\right) + E\left(1-\frac{X_{AM}}{X_M}\right)\left(\frac{1+Pe}{2}\widetilde{C_{H^+,BM}} - \frac{1-Pe}{2}\widetilde{C_{H^+,AM}} - Pe\widetilde{C_{H^+,AM}}\right) - 6r_{2,AM}$$

$$\frac{d\widetilde{C_{H_2BO_3^-,AM}}}{dt} = E\frac{X_{A0}X_M}{X_{AM}}(1-X_M)\left(-\widetilde{C_{H_2BO_3^-,AM}}\right) + E\left(1-\frac{X_{AM}}{X_M}\right)\left(\frac{1+Pe}{2}\widetilde{C_{H_2BO_3^-,BM}} - \frac{1-Pe}{2}\widetilde{C_{H_2BO_3^-,AM}} - Pe\widetilde{C_{H_2BO_3^-,AM}}\right)$$

$$\frac{dC_{IO_3^-,AM}}{dt} = E\frac{X_{A0}X_M}{X_{AM}}(1-X_M)\left(-C_{IO_3^-,AM}\right) + E\left(1-\frac{X_{AM}}{X_M}\right)\left(\frac{1+Pe}{2}C_{IO_3^-,BM} - \frac{1-Pe}{2}C_{IO_3^-,AM} - PeC_{IO_3^-,AM}\right) - r_{2,AM}$$

$$\frac{d\widetilde{C_{I^-,AM}}}{dt} = E\frac{X_{A0}X_M}{X_{AM}}(1-X_M)\left(-\widetilde{C_{I^-,AM}}\right) + E\left(1-\frac{X_{AM}}{X_M}\right)\left(\frac{1+Pe}{2}\widetilde{C_{I^-,BM}} - \frac{1-Pe}{2}\widetilde{C_{I^-,AM}} - Pe\widetilde{C_{I^-,AM}}\right) - 5r_{2,AM}$$

$$\frac{d\widetilde{C_{I_2,AM}}}{dt} = E\frac{X_{A0}X_M}{X_{AM}}(1-X_M)\left(-\widetilde{C_{I_2,AM}}\right) + E\left(1-\frac{X_{AM}}{X_M}\right)\left(\frac{1+Pe}{2}\widetilde{C_{I_2,BM}} - \frac{1-Pe}{2}\widetilde{C_{I_2,AM}} - Pe\widetilde{C_{I_2,AM}}\right) + 3r_{2,AM}$$

$$\frac{dC_{SO_4^{2-},AM}}{dt} = E\frac{X_{A0}X_M}{X_{AM}}(1-X_M)\left(C_{SO_4^{2-},A0} - C_{SO_4^{2-},AM}\right) + E\left(1-\frac{X_{AM}}{X_M}\right)\left(\frac{1+Pe}{2}C_{SO_4^{2-},BM} - \frac{1-Pe}{2}C_{SO_4^{2-},AM} - PeC_{SO_4^{2-},AM}\right)$$

$$\frac{dC_{K^+,AM}}{dt} = E\frac{X_{A0}X_M}{X_{AM}}(1-X_M)\left(-C_{K^+,AM}\right) + E\left(1-\frac{X_{AM}}{X_M}\right)\left(\frac{1+Pe}{2}C_{K^+,BM} - \frac{1-Pe}{2}C_{K^+,AM} - PeC_{K^+,AM}\right)$$

$$\frac{dC_{Na^+,AM}}{dt} = E\frac{X_{A0}X_M}{X_{AM}}(1-X_M)\left(-C_{Na^+,AM}\right) + E\left(1-\frac{X_{AM}}{X_M}\right)\left(\frac{1+Pe}{2}C_{Na^+,BM} - \frac{1-Pe}{2}C_{Na^+,AM} - PeC_{Na^+,AM}\right)$$

Evolution des concentrations dans la zone de mélange riche en $H_2BO_3^-/I^-/IO_3^-$:

$$\frac{d\widetilde{C_{H^+,BM}}}{dt} = E\frac{X_{B0}X_M}{X_{BM}}(1-X_M)\left(C_{H^+,B0} - \widetilde{C_{H^+,BM}}\right) + E\left(1-\frac{X_{BM}}{X_M}\right)\left(\frac{1-Pe}{2}\widetilde{C_{H^+,AM}} - \frac{1+Pe}{2}\widetilde{C_{H^+,BM}} + Pe\widetilde{C_{H^+,BM}}\right) - 6r_{2,BM}$$

$$\frac{d\widetilde{C_{H_2BO_3^-,BM}}}{dt} = E\frac{X_{B0}X_M}{X_{BM}}(1-X_M)\left(C_{H_2BO_3^-,B0} - \widetilde{C_{H_2BO_3^-,BM}}\right) + E\left(1-\frac{X_{BM}}{X_M}\right)\left(\frac{1-Pe}{2}\widetilde{C_{H_2BO_3^-,AM}} - \frac{1+Pe}{2}\widetilde{C_{H_2BO_3^-,BM}} + Pe\widetilde{C_{H_2BO_3^-,BM}}\right)$$

$$\frac{dC_{IO_3^-,BM}}{dt} = E\frac{X_{B0}X_M}{X_{BM}}(1-X_M)\left(C_{IO_3^-,B0} - C_{IO_3^-,BM}\right) + E\left(1-\frac{X_{BM}}{X_M}\right)\left(\frac{1-Pe}{2}C_{IO_3^-,AM} - \frac{1+Pe}{2}C_{IO_3^-,BM} + PeC_{IO_3^-,BM}\right) - r_{2,BM}$$

$$\frac{d\widetilde{C_{I^-,BM}}}{dt} = E\frac{X_{B0}X_M}{X_{BM}}(1-X_M)\left(C_{I^-,B0} - \widetilde{C_{I^-,BM}}\right) + E\left(1-\frac{X_{BM}}{X_M}\right)\left(\frac{1-Pe}{2}\widetilde{C_{I^-,AM}} - \frac{1+Pe}{2}\widetilde{C_{I^-,BM}} + Pe\widetilde{C_{I^-,BM}}\right) - 5r_{2,BM}$$

$$\frac{d\widetilde{C_{I_2,BM}}}{dt} = E\frac{X_{B0}X_M}{X_{BM}}(1-X_M)\left(-\widetilde{C_{I_2,BM}}\right) + E\left(1-\frac{X_{BM}}{X_M}\right)\left(\frac{1-Pe}{2}\widetilde{C_{I_2,AM}} - \frac{1+Pe}{2}\widetilde{C_{I_2,BM}} + Pe\widetilde{C_{I_2,BM}}\right) + 3r_{2,BM}$$

$$\frac{dC_{SO_4^{2-},BM}}{dt} = E\frac{X_{B0}X_M}{X_{BM}}(1-X_M)\left(-C_{SO_4^{2-},BM}\right) + E\left(1-\frac{X_{BM}}{X_M}\right)\left(\frac{1-Pe}{2}C_{SO_4^{2-},AM} - \frac{1+Pe}{2}C_{SO_4^{2-},BM} + PeC_{SO_4^{2-},BM}\right)$$

$$\frac{dC_{K^+,BM}}{dt} = E\frac{X_{B0}X_M}{X_{BM}}(1-X_M)\left(C_{K^+,B0} - C_{K^+,BM}\right) + E\left(1-\frac{X_{BM}}{X_M}\right)\left(\frac{1-Pe}{2}C_{K^+,AM} - \frac{1+Pe}{2}C_{K^+,BM} + PeC_{K^+,BM}\right)$$

$$\frac{dC_{Na^+,BM}}{dt} = E\frac{X_{B0}X_M}{X_{BM}}(1-X_M)\left(C_{Na^+,B0} - C_{Na^+,BM}\right) + E\left(1-\frac{X_{BM}}{X_M}\right)\left(\frac{1-Pe}{2}C_{Na^+,AM} - \frac{1+Pe}{2}C_{Na^+,BM} + PeC_{Na^+,BM}\right)$$

Définitions des équilibres et des cinétiques :

$$\widetilde{C_{H^+,AM}} = C_{H^+,AM}(1 + K_1 C_{H_2BO_3^-,AM})$$

$$\widetilde{C_{H_2BO_3^-,AM}} = C_{H_2BO_3^-,AM}\left(1 + K_1 C_{H^+,AM}\right)$$

$$\widetilde{C_{I^-,AM}} = C_{I^-,AM}\left(1 + K_3 C_{I_2,AM}\right)$$

$$\widetilde{C_{I_2,AM}} = C_{I_2,AM}\left(1 + K_3 C_{I^-,AM}\right)$$

$$\widetilde{C_{H^+,BM}} = C_{H^+,BM}(1 + K_1 C_{H_2BO_3^-,BM})$$

$$\widetilde{C_{H_2BO_3^-,BM}} = C_{H_2BO_3^-,BM}\left(1 + K_1 C_{H^+,BM}\right)$$

$$\widetilde{C_{I^-,BM}} = C_{I^-,BM}\left(1 + K_3 C_{I_2,BM}\right)$$

$$\widetilde{C_{I_2,BM}} = C_{I_2,BM}\left(1 + K_3 C_{I^-,BM}\right)$$

$$r_{2,AM} = k_{2,AM} {C_{I^-,AM}}^2 C_{IO_3^-,AM} {C_{H^+,AM}}^2$$

$$r_{2,BM} = k_{2,BM} {C_{I^-,BM}}^2 C_{IO_3^-,BM} {C_{H^+,BM}}^2$$

Ce système d'équations différentielles et algébriques est résolu avec Matlab.

2. Algorithme de résolution

Programme de résolution:

```
clear all

global CH0;
global CSO40;
global CH02;
global CH2BO30;
global CIO30;
global CI0;
global CI20;
global CK0;
global CNa0;
global P;
global E;
global k21;
global k22;
global K1;
global K3;
```

```
% Concentrations initiales
CH0=0.07;
CSO40=0.035;
CH02=10^(-10.6);
CH2BO30=0.09 ;
CIO30=0.006;
CI0=0.032;
CI20=0;
CK0=0.038;
CNa0=0.09;

% Paramètres cinétiques

P=-1;
E=1000;

K1=10^9.23;
K3=753;

IS1=1/2*(CH0+CSO40*4);
IS2=1/2*(CH02+CH2BO30+CI0+CIO30+CK0+CNa0);
k21=10^(9.28-3.66*sqrt(IS1));
k22=10^(9.28-3.66*sqrt(IS2));

tdebut=0;

%Initialisation du système d'équations différentielles et algébriques
y0=zeros(29,1);
y0(1)=0.0001; %Xam
y0(2)=0.0001; %Xbm
y0(3)=CH0;
y0(8)=CSO40;
y0(11)=CH02;
y0(12)=CH2BO30;
y0(13)=CIO30;
y0(14)=CI0;
y0(17)=CK0;
y0(18)=CNa0;
y0(19)=0.0002; %Xm
y0(20)=CH0;
y0(24)=CH02;
y0(25)=CH2BO30;
y0(26)=CI0;
y0(27)=CI20;
y0(29)=k22*CI0*CI0*CIO30*CH02*CH02;

% Initialisation des variables
stop=0;
j=2;
T=[];
Y=[,];
k=[,];
l=0;
T1=0;
pas=0.000025;
finter=0.05+tdebut;
i=1;
G=[];
Penr=[];
```

```
for k=1:size(y0)
    Y(1,k)=y0(k);
end
IS(1,1)=IS1;
IS(1,2)=IS2;
k(1,1)=k21;
k(1,2)=k22;


%Intervalle de résolution du DAE
pasdebut=tdebut;
pasfin=pas+tdebut;
Ttot=[0:pas:finter];
T(i)=pasdebut;
Penr(i)=P;


M=diag([1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0]);
options = odeset('Mass','M');

%Résolution du DAE pour un pas de temps fixe
for i=1:length(Ttot)

[t,y] =
ode15s('modelemelangeVDbaldyga',[pasdebut:pas/10:pasfin],y0,options);

if P*(y(length(t),20)+y(length(t),24))<P*(y(length(t),21)+y(length(t),25))
        F=P-2*P;
        P=F;
end


IS1=1/2*(y(length(t),20)+4*y(length(t),8)+y(length(t),21)+y(length(t),5)+y(
length(t),22)+y(length(t),9)+y(length(t),10));

IS2=1/2*(y(length(t),24)+4*y(length(t),16)+y(length(t),25)+y(length(t),13)+
y(length(t),26)+y(length(t),17)+y(length(t),18));

k21=10^(9.28-3.66*sqrt(IS1));
    k22=10^(9.28-3.66*sqrt(IS2));

Penr(j)=P;
    Y(j,:)=y(length(t),:);
T(j)=pasfin;
    IS(j,1)=IS1;
    IS(j,2)=IS2;
    k(j,1)=k21;
    k(j,2)=k22;


y0(1)=y(length(t),1);
    y0(2)=y(length(t),2);
    y0(3)=y(length(t),3);
    y0(4)=y(length(t),4);
    y0(5)=y(length(t),5);
    y0(6)=y(length(t),6);
    y0(7)=y(length(t),7);
    y0(8)=y(length(t),8);
    y0(9)=y(length(t),9);
```

```
    y0(10)=y(length(t),10);
    y0(11)=y(length(t),11);
    y0(12)=y(length(t),12);
    y0(13)=y(length(t),13);
    y0(14)=y(length(t),14);
    y0(15)=y(length(t),15);
    y0(16)=y(length(t),16);
    y0(17)=y(length(t),17);
    y0(18)=y(length(t),18);
    y0(19)=y(length(t),19);
    y0(20)=y(length(t),20);
    y0(21)=y(length(t),21);
    y0(22)=y(length(t),22);
    y0(23)=y(length(t),23);
    y0(24)=y(length(t),24);
    y0(25)=y(length(t),25);
    y0(26)=y(length(t),26);
    y0(27)=y(length(t),27);
    y0(28)=y(length(t),28);
    y0(29)=y(length(t),29);

    pasdebut=pasfin;
    pasfin=pasdebut+pas;
    j=j+1;

end
%Fin de l'algorithme de résolution

L=length(T)

%Calcul des indices de ségrégation
Yst=6*CIO30/(6*CIO30+CH2BO30);

for i=1:length(T)
    I31(i)=753*Y(i,22)*Y(i,23);
    I32(i)=753*Y(i,26)*Y(i,27);

    Xs1(i)=(4*(Y(i,23)+I31(i))/CH0)/Yst;
    Xs2(i)=(4*(Y(i,27)+I32(i))/CH0)/Yst;
end


%Tracés
figure(1)
plot(T,Y(:,1),'r',T,Y(:,2),'b',T,Y(:,19),'k')
title('Evolution des fractions volumiques')
legend('Xam', 'Xbm', 'Xm')
xlabel('Temps (s)')
axis([0 T(L) 0 1.1])

figure(2)
subplot(2,1,1)
plot(T,Y(:,20),'k',T,Y(:,21),'g',T,Y(:,22),'b',T,Y(:,5),'c',T,Y(:,23),'r')
title('Evolution des concentrations dans la zone Vam')
legend('CH+am', 'CH2BO3-am', 'CI-am','CIO3-am','CI2am')
xlabel('Temps (s)')
ylabel('Concentration (mol/L)')
axis([0 T(L) 0 CH0+0.01])
subplot(2,1,2)
plot(T,Y(:,24),'k',T,Y(:,25),'g',T,Y(:,26),'b',T,Y(:,13),'c',T,Y(:,27),'r')
```

```
title('Evolution des concentrations dans la zone Vbm')
legend('CH+bm', 'CH2BO3-bm', 'CI-bm','CIO3-bm','CI2bm')
xlabel('Temps (s)')
ylabel('Concentration (mol/L)')
axis([0 T(L) 0 max([CH02 CH2BO30 CI0 CIO30 CI20])+0.01])

figure(3)
plot(T,Xs2(:),'k')
title('Evolution de Xs dans la zone Vbm')
legend('Xs2')
xlabel('Temps (s)')
ylabel('Concentration (mol/L)')
axis([0 T(L) 0 Xs2(L)+0.05*Xs2(L)])

figure(4)
subplot(3,1,1)
plot(T,Y(:,1),'r',T,Y(:,2),'g',T,Y(:,19),'k')
title('Volume fraction evolution')
legend('Xam', 'Xbm', 'Xm')
xlabel('Temps (s)')
subplot(3,1,2)
plot(T,Y(:,24),'k',T,Y(:,25),'g',T,Y(:,26),'b',T,Y(:,13),'c',T,Y(:,27),'r')
title('Concentration evolution')
legend('CH+bm', 'CH2BO3-bm', 'CI-bm','CIO3-bm','CI2bm')
xlabel('Temps (s)')
ylabel('Concentration (mol/L)')
subplot(3,1,3)
plot(T,Xs1(:),'r',T,Xs2(:),'g')
legend('Xs1', 'Xs2')
xlabel('Temps (s)')
ylabel('Concentration (mol/L)')

figure(5)
subplot(2,1,1)
plot(T,Y(:,8),'k',T,Y(:,9),'g',T,Y(:,10),'b')
title('Evolution des concentrations dans la zone Vam')
legend('CSO4am', 'CKam', 'CNaam')
xlabel('Temps (s)')
ylabel('Concentration (mol/L)')
axis([0 T(L) 0 max([CSO40 CK0 CNa0])+0.01])
subplot(2,1,2)
plot(T,Y(:,16),'k',T,Y(:,17),'g',T,Y(:,18),'b')
title('Evolution des concentrations dans la zone Vbm')
legend('CSO4bm', 'CKbm', 'CNabm')
xlabel('Temps (s)')
ylabel('Concentration (mol/L)')
axis([0 T(L) 0 max([CSO40 CK0 CNa0])+0.01])
```

Modèle : fichier 'modelemelangeVDbaldyga.m'

```
function out = modelemelangeVDbaldyga(t,y,flag)

Xa0=0.50;
Xb0=0.50;
global CH0;
```

```
global CSO40;
global CH02;
global CH2BO30;
global CIO30;
global CI0;
global CI20;
global CK0;
global CNa0;
global P;
global E;
global k21;
global k22;
globalK1;
global K2;


if nargin < 3 | isempty(flag)

yp=zeros(29,1);

%Equations différentielles
yp(1)=E*y(19)*Xa0*(1-y(19))+E*P*y(1)*(1-y(1)/y(19));
yp(2)=E*y(19)*Xb0*(1-y(19))-E*P*y(2)*(1-y(2)/y(19));

%Equations différentielles concentrations paquet 1 riche en H+
yp(3)=E*Xa0*y(19)*(1-y(19))/y(1)*(CH0-y(3))+E*(1-
y(1)/y(19))*((1+P)/2*y(11)-(1-P)/2*y(3)-P*y(3))-6*y(28);
yp(4)=E*Xa0*y(19)*(1-y(19))/y(1)*(-y(4))+E*(1-y(1)/y(19))*((1+P)/2*y(12)-
(1-P)/2*y(4)-P*y(4));
yp(5)=E*Xa0*y(19)*(1-y(19))/y(1)*(-y(5))+E*(1-y(1)/y(19))*((1+P)/2*y(13)-
(1-P)/2*y(5)-P*y(5))-y(28);
yp(6)=E*Xa0*y(19)*(1-y(19))/y(1)*(-y(6))+E*(1-y(1)/y(19))*((1+P)/2*y(14)-
(1-P)/2*y(6)-P*y(6))-5*y(28);
yp(7)=E*Xa0*y(19)*(1-y(19))/y(1)*(-y(7))+E*(1-y(1)/y(19))*((1+P)/2*y(15)-
(1-P)/2*y(7)-P*y(7))+3*y(28);
yp(8)=E*Xa0*y(19)*(1-y(19))/y(1)*(CSO40-y(8))+E*(1-
y(1)/y(19))*((1+P)/2*y(16)-(1-P)/2*y(8)-P*y(8));
yp(9)=E*Xa0*y(19)*(1-y(19))/y(1)*(-y(9))+E*(1-y(1)/y(19))*((1+P)/2*y(17)-
(1-P)/2*y(9)-P*y(9));
yp(10)=E*Xa0*y(19)*(1-y(19))/y(1)*(-y(10))+E*(1-y(1)/y(19))*((1+P)/2*y(18)-
(1-P)/2*y(10)-P*y(10));

%Equations différentielles concentrations paquet 2 riche en H2BO3-
yp(11)=E*Xb0*y(19)*(1-y(19))/y(2)*(CH02-y(11))+E*(1-y(2)/y(19))*((1-
P)/2*y(3)-(1+P)/2*y(11)+P*y(11))-6*y(29);
yp(12)=E*Xb0*y(19)*(1-y(19))/y(2)*(CH2BO30-y(12))+E*(1-y(2)/y(19))*((1-
P)/2*y(4)-(1+P)/2*y(12)+P*y(12));
yp(13)=E*Xb0*y(19)*(1-y(19))/y(2)*(CIO30-y(13))+E*(1-y(2)/y(19))*((1-
P)/2*y(5)-(1+P)/2*y(13)+P*y(13))-y(29);
yp(14)=E*Xb0*y(19)*(1-y(19))/y(2)*(CI0-y(14))+E*(1-y(2)/y(19))*((1-
P)/2*y(6)-(1+P)/2*y(14)+P*y(14))-5*y(29);
yp(15)=E*Xb0*y(19)*(1-y(19))/y(2)*(CI20-y(15))+E*(1-y(2)/y(19))*((1-
P)/2*y(7)-(1+P)/2*y(15)+P*y(15))+3*y(29);
yp(16)=E*Xb0*y(19)*(1-y(19))/y(2)*(-y(16))+E*(1-y(2)/y(19))*((1-P)/2*y(8)-
(1+P)/2*y(16)+P*y(16));
yp(17)=E*Xb0*y(19)*(1-y(19))/y(2)*(CK0-y(17))+E*(1-y(2)/y(19))*((1-
P)/2*y(9)-(1+P)/2*y(17)+P*y(17));
yp(18)=E*Xb0*y(19)*(1-y(19))/y(2)*(CNa0-y(18))+E*(1-y(2)/y(19))*((1-
P)/2*y(10)-(1+P)/2*y(18)+P*y(18));
```

```
%Equations algébriques
yp(19)=y(1)+y(2)-y(19);
%Paquet 1
yp(20)=y(20)*(1+K1*y(21))-y(3);
yp(21)=y(21)*(1+K1*y(20))-y(4);
yp(22)=y(22)*(1+K3*y(23))-y(6);
yp(23)=y(23)*(1+K3*y(22))-y(7);
%Paquet 2
yp(24)=y(24)*(1+K1*y(25))-y(11);
yp(25)=y(25)*(1+K1*y(24))-y(12);
yp(26)=y(26)*(1+K3*y(27))-y(14);
yp(27)=y(27)*(1+K3*y(26))-y(15);
%Vitesse de réaction
yp(28)=k21*y(22)*y(22)*y(5)*y(20)^2-y(28);
yp(29)=k22*y(26)*y(26)*y(13)*y(24)^2-y(29);


out=yp;

else
switch(flag)
case'mass'
    out = diag([1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0]);
otherwise
    error(['Unknown flag ''' flag '''.']);
end

end
```

Annexe 6 : Méthodes de caractérisation

1. Taille des agglomérats 298
1.1. Principe de l'agglomération 298
1.2. Principe de la granulométrie laser 298
1.3. Algorithme en VBA de traitement des données issues du granulomètre.....300
2. Diffraction des rayons X – DRX 305
2.1. Solide cristallin [210] 305
2.2. Détermination de la structure cristalline par diffraction des rayons X [212] 306
3. Texture des solides [189] 307
3.1. Surface spécifique.....307
3.2. Porosité.....310
4. Microscopie électronique à transmission 312
4.1. Principe 312
4.2. Analyse dispersive en énergie.....312
4.3. Analyse par perte d'énergie.....313
5. Spectroscopie Raman 313
5.1. Principe de la mesure [219, 220].....313
5.2. Oxydes purs de cérium et dopage par des trivalents 314
5.3. Oxyde pur de zirconium 316
5.4. Oxydes mixtes.....316

1. Taille des agglomérats

1.1. Principe de l'agglomération

L'agglomération est le processus qui met en jeu plusieurs particules pour former un ensemble unique appelé agglomérat. Agrégation et agglomération sont généralement regroupées sous les vocables d'agglomération, bien qu'un agrégat désigne en général une petite particule composée d'entités fortement liées, alors qu'un agglomérat désigne une particule plus grosse composée d'entités plus faiblement liées. Les entités qui constituent l'agglomérat peuvent d'ailleurs être des "agrégats".

La cinétique d'agglomération entre deux familles de particules, respectivement de tailles l_i et l_j dépend : de la densité volumique des deux familles de particules, de leur probabilité de choc et de leur probabilité d'adhésion [61]. Elle est sensible à l'hydrodynamique du milieu via la turbulence, la viscosité du milieu ou encore la chimie du milieu de dispersion qui favorise les forces d'interaction attractives ou répulsives entre les particules.

La probabilité de choc est reliée à l'hydrodynamique de la suspension. Les particules rentrent en collision suite à des variations spatiales de la vitesse du fluide. Trois cas peuvent être distingués : taille des particules versus taille des domaines de turbulence. Lorsque la taille des particules est très petite devant l'échelle de Kolmogorov, la collision résulte du mouvement brownien [209]. Dans le cas contraire, la collision est provoquée par des gradients de vitesse en régime laminaire ou turbulent.

La probabilité d'adhésion dépend de la physico-chimie à la surface des particules : charges ou pH en surface, ions adsorbés, encombrement stérique des polymères minéraux ou organiques.

1.2. Principe de la granulométrie laser

La granulométrie laser s'appuie sur la diffusion de la lumière lorsqu'un faisceau laser traverse un échantillon de particules dispersées. Elle utilise la théorie de Mie qui suppose que la lumière est diffusée plus ou moins intensément dans certaines directions de l'espace selon la taille des particules. Par conséquent, l'analyse de l'intensité de la lumière diffusée selon différents angles par rapport au faisceau incident permet de remonter à une

distribution en taille des agglomérats. La distribution est exprimée en termes de volume de sphères équivalentes.

Une fois les indices de réfraction des solides et du milieu dispersant renseignés, l'appareil fournit les fractions d'éléments dont le volume est compris entre le volume de sphères équivalentes ayant un diamètre compris entre L_i et $L_i + \Delta L_i$.

Il est à noter que la distribution de volume selon les classes de taille donne un poids plus important aux grosses particules par rapport à la distribution en nombre (qui donne le nombre de particules dont le diamètre de sphère équivalente est dans l'intervalle [Li, Li + ΔLi]). Par exemple, considérons une poudre constituée de 3 particules de50µm pour 100 particules de 1µm. Les particules de 50µm représentent 99.7% du volume total de solide mais seulement 3% du nombre total de particules.

Plusieurs moments ou valeurs moyennes peuvent être déterminés à partir de la distribution en volume fournie par l'appareil. Une macro en VBA (Visual Basic for Applications) a été réalisée avec le logiciel Excel afin de les calculer. Elle est présentée dans la partie 1.3 de cette annexe.

Soit di le diamètre moyen des particules sur l'intervalle [Li, Li+ΔLi] calculé comme la moyenne géométrique de Li et Li+ΔLi :

$$d_i = \sqrt{L_i\,(L_i + \Delta L_i)}$$

Soit Vi la fraction volumique de particules dans la classe de taille [Li, Li+ΔLi] donnée par l'appareil.

Nous pouvons calculer :

$$D_{10} = \frac{\sum \frac{V_i}{{d_i}^2}}{\sum \frac{V_i}{{d_i}^3}}$$

$$D_{32} = \frac{\sum V_i}{\sum \frac{V_i}{d_i}}$$

$$D_{43} = \frac{\sum V_i * d_i}{\sum V_i}$$

avec D_{10} le diamètre moyen en nombre

D_{32} le diamètre moyen en surface

D_{43} le diamètre moyen en volume

Les distributions en volume des agglomérats se présentent comme une courbe approchant une gaussienne. En plus des différents diamètres moyens, l'écart type de la distribution en volume peut être calculé.

$$\sigma = \sqrt{\sum V_i (d_i - D_{43})^2}$$

Outre le fait que le prélèvement, notamment en réacteur mélangé, ne doit pas sélectionner un domaine de tailles de particules (prélèvement homocinétique), le problème de la mesure granulométrique de précipités est de préserver l'état de dispersion que les poudres présentaient dans la solution de précipitation, dans le but de comprendre l'interférence de la cinétique d'agglomération avec celles de nucléation et de croissance. Les méthodes de séparation – filtration, lavage du gâteau, séchage, lyophilisation, et, de remise en suspension dans la solution puis recirculation pour granulométrie risquent précisément de modifier cet état de dispersion. L'emploi de techniques d'ultrasonication, à puissance et durée contrôlées de façon à atteindre une distribution stable, puis de solutions dispersantes orthophosphates, polymères, ou à pH contrôlé permettent d'éviter que les particules se réagglomèrent, même partiellement.

1.3. Algorithme en VBA de traitement des données issues du granulomètre

Notons que l'algorithme fonctionne à partir des données extraites du logiciel de Malvern Instrument fourni avec le granulomètre Mastersizer X. Dans la colonne A du fichier Excel sont placées les tailles L_i et dans la colonne B les fractions volumiques V_i. L'algorithme calcule les valeurs de D_{10}, D_{32}, D_{43} ainsi que l'écart type de la distribution σ.

```
Option Explicit

Subtraitement_donnees_granulo()

Dim iAs Integer, j As Integer, k As Integer
Dim DerniereLigneAs Integer
Dim cell_copy_a As String, cell_copy_b As String
```

```
Dim cell_paste_a As String, cell_paste_b As String
Dim d43_value As Double, d10_value As Double, d32_value As Double, dsd_value As Double

DerniereLigne = 2 * Range("A1").CurrentRegion.End(xlDown).Row - 3

For i = 2 ToDerniereLigne Step 2
        Rows(i).Insert
        Next i

For i = 3 ToDerniereLigne Step 2
        j = i - 1
        k = i - 2
        cell_copy_a = "A" &i
        cell_paste_a = "A" & j
        cell_copy_b = "B" & k
        cell_paste_b = "B" & j

        Range(cell_copy_a).Copy
        Range(cell_paste_a).PasteSpecial
        Range(cell_copy_b).Copy
        Range(cell_paste_b).PasteSpecial
        Next i

cell_copy_b = "B" &DerniereLigne
DerniereLigne = DerniereLigne + 1
cell_paste_b = "B" &DerniereLigne
Range(cell_copy_b).Copy
Range(cell_paste_b).PasteSpecial

d43_value = d43(DerniereLigne)
d32_value = d32(DerniereLigne)
d10_value = d10(DerniereLigne)
dsd_value = DistributionStandardDeviation(DerniereLigne, d43_value)

Range("D1").Select
Selection.Value = "d[10]"
Range("E1").Select
Selection.Value = d10_value

Range("D2").Select
```

```
Selection.Value = "d[32]"
Range("E2").Select
Selection.Value = d32_value

Range("D3").Select
Selection.Value = "d[43]"
Range("E3").Select
Selection.Value = d43_value

Range("D5").Select
Selection.Value = "Deviation"
Range("E5").Select
Selection.Value = dsd_value

End Sub
```

```
FunctionMoyenneGeometrique(nombre1, nombre2)

MoyenneGeometrique = (nombre1 * nombre2) ^ (1 / 2)

End Function
```

```
Functiond10(nombre4)

Dim cell_ai As String, cell_aj As String, cell_bi As String
Dim sum_numerator As Double, sum_denominator As Double, diameter As Double
Dim valeur_ai As Double, valeur_aj As Double, valeur_bi As Double
Dim iAs Integer, j As Integer

sum_numerator = 0
sum_denominator = 0

For i = 1 To nombre4 Step 2
        j = i + 1
        valeur_ai = Range("A" & i).Value
        valeur_aj = Range("A" & j).Value
        valeur_bi = Range("B" & i).Value
        diameter = MoyenneGeometrique(valeur_ai, valeur_aj)

        sum_numerator = sum_numerator + valeur_bi * diameter ^ (-2)
```

```
        sum_denominator = sum_denominator + valeur_bi * diameter ^ (-3)

        Next i

d10 = sum_numerator / sum_denominator

End Function
```

```
Function d32(nombre4)

Dim cell_ai As String, cell_aj As String, cell_bi As String
Dim sum_numerator As Double, sum_denominator As Double, diameter As Double
Dim valeur_ai As Double, valeur_aj As Double, valeur_bi As Double
Dim iAs Integer, j As Integer

sum_numerator = 0
sum_denominator = 0

For i = 1 To nombre4 Step 2
        j = i + 1
        valeur_ai = Range("A" & i).Value
        valeur_aj = Range("A" & j).Value
        valeur_bi = Range("B" & i).Value
        diameter = MoyenneGeometrique(valeur_ai, valeur_aj)

        sum_numerator = sum_numerator + valeur_bi * diameter ^ (0)
        sum_denominator = sum_denominator + valeur_bi * diameter ^ (-1)

        Next i

d32 = sum_numerator / sum_denominator

End Function
```

```
Function d43(nombre4)

Dim cell_ai As String, cell_aj As String, cell_bi As String
Dim sum_numerator As Double, sum_denominator As Double, diameter As Double
Dim valeur_ai As Double, valeur_aj As Double, valeur_bi As Double
```

```
Dim iAs Integer, j As Integer

sum_numerator = 0
sum_denominator = 0

For i = 1 To nombre4 Step 2
        j = i + 1
        valeur_ai = Range("A" & i).Value
        valeur_aj = Range("A" & j).Value
        valeur_bi = Range("B" & i).Value
        diameter = MoyenneGeometrique(valeur_ai, valeur_aj)

        sum_numerator = sum_numerator + valeur_bi * diameter ^ (1)
        sum_denominator = sum_denominator + valeur_bi * diameter ^ (0)

        Next i

d43 = sum_numerator / sum_denominator

End Function
```

```
Function DistributionStandardDeviation(nombre4, nombre5)

Dim cell_ai As String, cell_aj As String, cell_bi As String
Dim sum_numerator As Double, sum_denominator As Double, diameter As Double
Dim valeur_ai As Double, valeur_aj As Double, valeur_bi As Double
Dim iAs Integer, j As Integer

sum_numerator = 0
sum_denominator = 0

For i = 1 To nombre4 Step 2
        j = i + 1
        valeur_ai = Range("A" &i).Value
        valeur_aj = Range("A" & j).Value
        valeur_bi = Range("B" &i).Value / 100
        diameter = MoyenneGeometrique(valeur_ai, valeur_aj)

        sum_numerator = sum_numerator + valeur_bi * (diameter - nombre5) ^ 2
```

```
        Next i

DistributionStandardDeviation = Sqr(sum_numerator)

End Function
```

2. Diffraction des rayons X – DRX

2.1.Solide cristallin [210]

Un solide cristallin est composé d'atomes, d'ions ou de molécules ordonnés et décrivant un motif dans les trois directions de l'espace. Il peut être mono- ou polycristallin. Le second terme désigne des solides constitués d'une juxtaposition de cristaux microscopiques disposés aléatoirement. Un solide amorphe au contraire ne présente aucun arrangement régulier à grande distance.

La structure d'un réseau cristallin est décrite par la maille, motif permettant de générer le cristal par translation dans les trois directions de l'espace ($\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$). Il existe sept systèmes cristallins, chacun défini par une maille différente, décrite par les distances a, b, c et les angles α, β, γ. Ils sont subdivisés en 14 réseaux de Bravais qui décrivent la position des atomes au sein de la maille (aux angles, au centre, aux centres des bases ou des faces).La figure A6-1présente les mailles cubique, quadratique (également appelée tétragonale) et monoclinique.

La structure d'une maille cristalline est également décrite par des plans parallèles et équidistants, nommés plan réticulaires. Ils sont regroupés en famille (hkl) avec h, k et l, les indices de Miller définis comme l'inverse de la fraction du paramètre de maille à l'intersection du plan réticulaire avec les axes cristallographiques$\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$. Ainsi le plan (hkl) coupe ces axes en a/h, b/k et c/l. Lorsqu'un plan est parallèle à l'un des axes son indice de Miller est nul.

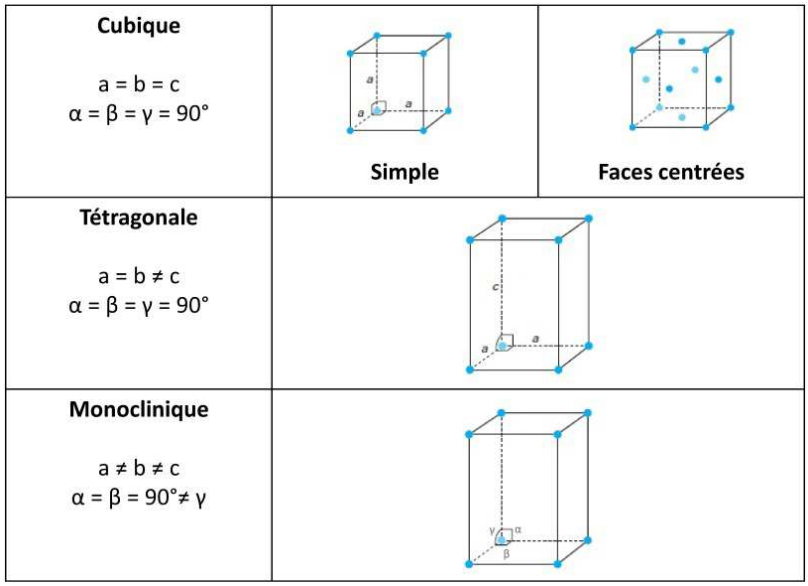


Figure A6-1 : Représentation des mailles cubique, tétragonale et monoclinique [211].

2.2. Détermination de la structure cristalline par diffraction des rayons X [212]

L'arrangement d'atomes en réseau cristallin régulier diffracte les rayons X, ondes électromagnétiques de longueurs d'onde de l'ordre de l'espacement des atomes du réseau. Les rayons diffusés par le réseau cristallin interagissent entre eux et seules les interférences constructives conduisent à une diffraction dans la direction $2\theta_B$ des rayons incidents d'après la loi de Bragg :

$$n\,\lambda = 2\,d_{hkl}\sin\theta_B$$

avec n, l'ordre de Bragg (entier naturel non nul)

λ, la longueur d'onde des rayons incidents (en Å)

d_{hkl}, la distance entre deux plans réticulaires de la famille (hkl) (en Å)

θ_B, l'angle de Bragg (en rad).

La position des pics de diffraction d'une phase cristalline dépend donc de sa maille. Par rapport à un cristal parfait (sans défaut et de dimension très grande dans les trois directions) dont le diagramme de poudre est une série de pics de diffraction à des fréquences précises, les pics de diffraction de cristaux réels sont élargis.

L'élargissement peut provenir de la présence de défauts dans le réseau cristallin (comme des dislocations ou des défauts d'empilement) ou d'une déformation de ce dernier (pouvant

par exemple provenir de l'ajout d'autres atomes dans le réseau de taille ou de valence différentes). L'élargissement apparent de raie b dû à des micro-contraintes peut être relié à la variation de la distance inter-réticulaire $\Delta d_{hkl}/d_{hkl}$ selon la relation :

$$b = -2\frac{\Delta d_{hkl}}{d_{hkl}}\tan(\theta_B)$$

D'autre part, un élargissement des pics de part et d'autre de l'angle de Bragg apparaît également pour des cristaux de faible taille (<100nm). La dimension des domaines cristallins dans la direction normale au plan (hkl) peut alors être estimée à partir des diffractogrammes en utilisant l'équation de Scherrer :

$$L_{hkl} = K\frac{\lambda}{B_{hkl}\cos\theta_B}$$

avec L_{hkl} le diamètre moyen des cristallites dans la direction normale au plan (hkl) (en Å)
K un facteur de forme
B_{hkl} largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (hkl) (en rad).

Le facteur de forme K dépend de la géométrie du cristal formé et de la distribution en taille. Des valeurs comprises entre 0.7 et 1.1 peuvent être trouvées dans la littérature. Dans la plupart des cas, une valeur de 0.9 est choisie [213].

Afin de différencier un élargissement des pics dû à la taille des particules ou à des contraintes, le diagramme de Williamson Hall peut être utilisé. Il consiste à tracer $\frac{B_{hkl}\cos\theta_B}{\lambda}$ en fonction de $\frac{\sin\theta_B}{\lambda}$. Dans le cas où l'élargissement est essentiellement dû à un effet de taille, on obtient un rapport constant égal à $K * \frac{\lambda}{L_{hkl}}$. Lorsque les effets de contrainte deviennent importants, une droite est obtenue de pente $\eta = -2\frac{\Delta d_{hkl}}{d_{hkl}}$ [214].

3. Texture des solides [189]

3.1. Surface spécifique

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du solide. Elle prend en compte à la fois la surface externe des particules et la surface liée à ses pores. Nous

appelons surface externe, la surface géométrique d'une particule (calculée à partir de sa géométrie) pondérée par un facteur de rugosité (qui tient compte des irrégularités et fissures présentes à la surface des particules à condition qu'elles soient plus larges que profondes).

La surface spécifique d'une poudre est mesurée par adsorption physique (ou physisorption) d'un gaz à température fixée. En effet, la quantité de gaz adsorbé à la surface d'une poudre dépend de l'étendue de l'interface, de la pression du gaz et de la température du milieu. Ainsi les isothermes d'adsorption physique -qui représente la quantité de gaz adsorbé en fonction de la pression relative d'équilibre du gaz adsorbable-peuvent être tracées. La pression relative est le rapport de la pression mesurée à la pression de vapeur saturante du gaz considéré.

Les isothermes d'adsorption peuvent être classées en plusieurs familles qui reflètent la texture des poudres étudiées (Figure A6-2) :

- Type I : existence d'un palier traduisant une saturation de l'adsorbant. Elle est obtenue pour des adsorbants ayant uniquement des micropores qui se remplissent
- Type II : augmentation progressive de la quantité de gaz adsorbé. Elle est caractéristique de matériaux non poreux ou macro-poreux dont la couche d'adsorbant à la surface des poudres s'épaissit progressivement.
- Type IV : présence d'une hystérésis. Elle correspond à des poudres mésoporeuses dans lesquelles une condensation capillaire a lieu.
- Type III et V : pendants des types II et IV dans les cas où les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbable sont faibles comme c'est le cas de l'adsorption de vapeur d'eau sur des surfaces hydrophobes.
- Type IV : isotherme d'adsorption à marches. Elle est obtenue dans le cas de l'adsorption par couches successives sur des surfaces énergétiquement homogènes.

Ces isothermes théoriques peuvent bien sûr se combiner dans le cas de poudres présentant des micro- et des méso-pores par exemple.

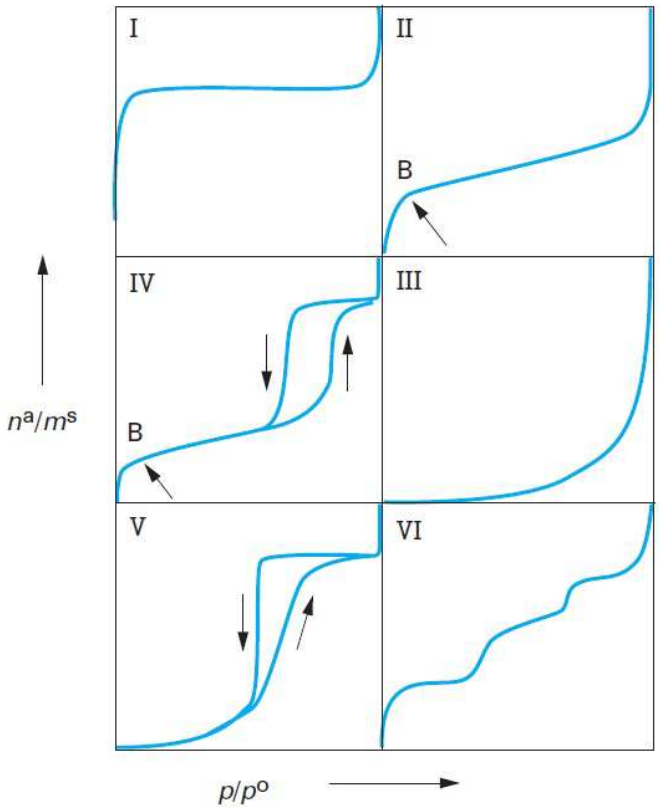


Figure A6-2 : Classification IUPAC des isothermes d'adsorption physique (n^a représente la quantité d'adsorbable en mol, m^s la masse de l'adsorbant en g, p la pression en bar et p^0 la pression de vapeur saturante de l'adsorbable en bar) [215].

Le calcul de la surface spécifique se base sur la théorie de Brunauer, Emmett et Teller (théorie BET) qui considère l'adsorption multimoléculaire d'un gaz sur la surface d'une poudre. Le modèle fait l'hypothèse que la surface a la même énergie en tout point et que les interactions entre deux molécules de l'adsorbable sont négligeables. L'équation transformée BET permet de retrouver la quantité n^a_m de gaz nécessaire pour recouvrir d'une monocouche moléculaire la surface du solide :

$$\frac{p/_{p^0}}{n^a(1-p/_{p^0})} = \frac{1}{n^a{}_m C} + \left(\frac{C-1}{n^a{}_m C}\right)\left(\frac{p}{p^0}\right)$$

avec C une constante liée à l'énergie d'adsorption de la première couche, à l'énergie de liquéfaction de l'adsorbable et à la température du milieu.

La surface spécifique s'obtient alors par la formule :

$$S_{BET} = \frac{n^a{}_m}{m^S} N_A \sigma_m$$

avec N_A, la constante d'Avogadro mol^{-1}

m_S, la masse de poudre (g)

σ_m, l'aire occupée par une molécule adsorbée à la surface du solide (m), σ_m = 0.162 nm^2 pour le diazote à 77,4K.

La mesure d'une surface spécifique consiste donc en l'injection séquentielle de petites quantités d'un gaz (généralement du diazote, parfois de l'hélium ou krypton) qui s'adsorbe sur la surface d'un solide via des forces de Van der Waals. L'échantillon est préalablement mis sous vide. Une mesure de pression p après chaque injection permet de déterminer la quantité de gaz adsorbé par les particules par la loi de Boyle-Mariotte. L'augmentation de la pression se traduit par la formation d'une couche de molécules de gaz à la surface des particules. L'analyse de fait d'abord par injection et adsorption de l'adsorbant puis par aspiration et désorption du gaz. Les isothermes $n^a = f(p/p^0)$ qui sont obtenues permettent de calculer la surface spécifique de la poudre étudiée.

3.2.Porosité

Un solide poreux possède des cavités plus profondes que larges (Figure A6-3). Elles peuvent être fermées, transversales, interconnectées et de formes différentes (pores en bouteille, sphéroïdales ou tubulaires). Dans le cas d'une poudre il s'agit de distinguer les pores intraparticulaires (au sein des particules) des pores interparticulaires qui se forment entre les particules pour des poudres compactes ou lorsque les particules sont agrégées.

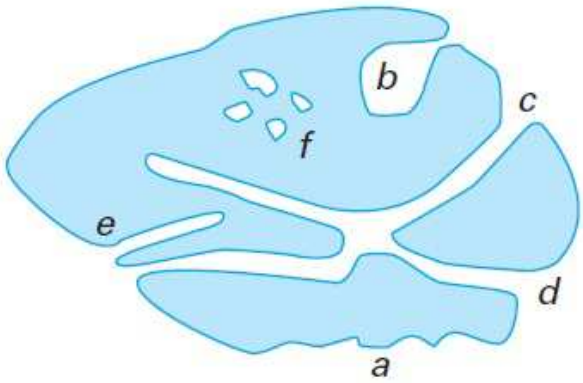


Figure A6-3 : Représentation d'une particule poreuse (a) rugosité de surface; (b) pore ouvert sphéroïdale; (c) et (d) pores ouverts interconnectés; (e) pore ouvert tubulaires; (f) pores fermés [215].

Trois familles de pores peuvent être distinguées :

- Les micropores dont le diamètre Ø< 20 Å
- Les pores de transition ou mésopores, 20Å < Ø < 500Å
- Les macropores, Ø > 500Å.

Les isothermes d'adsorption/désorption peuvent donner des informations sur la porosité des poudres. Ainsi les isothermes de type I sont révélatrices de la présence de micropores tandis que la présence d'une hystérésis montre qu'il existe des méso-pores dans lesquels une condensation capillaire a lieu. En effet, lors de la phase d'adsorption du gaz, ce-dernier se condense progressivement dans les pores, en commençant par ceux de plus petite dimensions. Lors de la désorption, ce phénomène provoque un effet de retard. La forme de cette hystérésis informe sur la morphologie des pores (figure A6-4) :

- Boucle H_1 : distribution très étroite de méso-pores
- Boucle H_2 : méso-pores en intercommunication
- Boucle H_3 : caractéristique de la formation d'agrégats entre les particules. Cette forme d'hystérésis ne reflète par la présence de mésoporesintraparticulaires.
- Boucle H_4 : adsorbants microporeux ayant des feuillets liés entre eux.

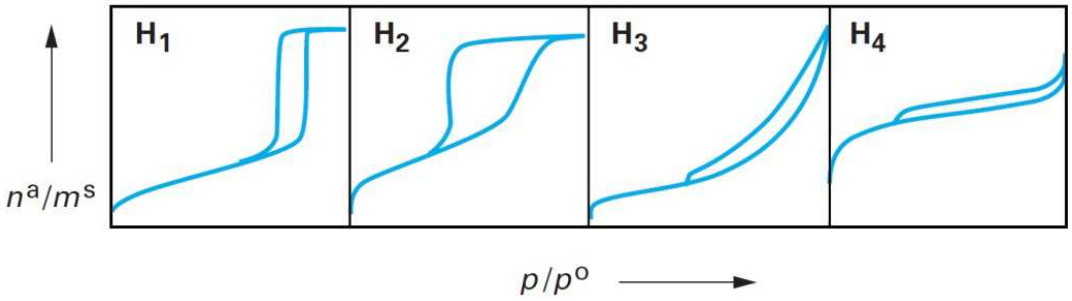


Figure A6-4 : Classification IUPAC des différentes boucles d'hystérésis [215].

Considérons une poudre constituée de particules ayant des méso-pores de diamètres hydrauliques différents. Un vide progressif est réalisé. La désorption du gaz est alors réalisée par étape en commençant par l'évaporation du diazote condensé dans les pores les plus gros. Une distribution en taille de pores peut alors être déduite. Elle n'est valable que pour les méso-pores. La méthode la plus utilisée pour estimer la distribution de tailles des méso-pores est la méthode Barrett, Joyner et Halenda (méthode BJH) qui s'appuie sur l'étude de la courbe de désorption. Les méso-pores sont supposés indépendants. De plus, la méthode suppose que l'adsorption multimoléculaire se produit sur les parois des méso-pores de la même façon que sur une surface plane. Le diamètre des pores est alors évalué en

utilisant la loi de Kelvin qui relie la pression de condensation d'un gaz dans un tube capillaire au rayon de courbure du ménisque liquide formé.

Dans le cas de nanoparticules, la porosité mesurée correspond majoritairement à une porosité interparticulaire. La surface spécifique permet d'avoir une estimation de la micro-porosité.

4. Microscopie électronique à transmission

4.1. Principe

La microscopie électronique exploite les interactions entre la matière et un faisceau d'électrons. Ces derniers pourront être transmis, diffractés, diffusés ou encore réfléchis. Le faisceau d'électrons est extrait d'un filament par effet de champ et accéléré par une tension de 200kV sous un vide très poussé. Il est alors focalisé par des champs magnétiques.

Les échantillons de microscopie doivent présenter une épaisseur relativement faible (maximum 100nm) en raison des pertes énergétiques dues à la traversée de l'échantillon.

Lors de la traversée d'un objet, les électrons sont déviés de leur trajectoire par le phénomène de diffusion élastique. Ce phénomène est utilisé pour obtenir les images de l'échantillon. Un diaphragme permet de se débarrasser du faisceau dévié et de ne sélectionner que le faisceau transmis par l'échantillon. On observe alors les particules en contraste plus sombre sur un fond clair (la grille), ce contraste étant d'autant plus marqué que l'épaisseur des particules est importante ou qu'elles possèdent un fort pouvoir diffusant.

4.2. Analyse dispersive en énergie

Le rayon incident hautement énergétique peut provoquer l'excitation d'un électron des couches orbitales K, L ou M (« inner-shell »). La désexcitation de cet électron est accompagnée de l'émission d'un photon X. Le nombre et l'énergie des photons X émis par un matériau sont mesurés et un spectre constitué de plusieurs raies d'intensités différentes est obtenu. La position des raies est caractéristique de la nature des atomes excités tandis que leur intensité est une mesure de la quantité de ces atomes. En comparant les intensités

des différents pics une analyse semi-quantitative de la composition des particules est possible [201].

4.3.Analyse par perte d'énergie

Après interaction avec le matériau, les électrons peuvent subir une diffusion inélastique qui résulte de l'excitation des électrons orbitaux (inner-shell) ou des électrons dans les bandes (outer-shell). Ce phénomène entraine une perte d'énergie des électrons incidents, qui dépend de la structure électronique des atomes constituant la particule. Le principe de la méthode EELS (Electron Energy Losses Spectroscopy) est de mesurer cette perte d'énergie et d'en déduire la nature et la fraction massique des éléments présents. Dans le cadre de cette thèse, elle peut être utile pour doser les proportions relatives de Ce(III) et de Ce(IV) dans les particules [216-218]. Cependant, le faisceau incident d'électrons très énergétiques tend à réduire le Ce(IV) et Ce(III), ce qui conduit à une surestimation de la fraction de Ce(III).

5. Spectroscopie Raman

5.1.Principe de la mesure [219, 220]

La spectroscopie Raman est liée à l'énergie vibrationnelle d'une molécule. Considérons une molécule comprenant N atomes. Son état vibrationnel est alors déterminé par l'évolution temporelle de chacune des trois coordonnées (x, y, z) décrivant la position de chaque atome dans l'espace. En enlevant les translations de la molécule et les rotations autour des axes, il existe 3N-6 modes de vibration d'une molécule polyatomique. Ces différents modes vibrent à la fréquence ν_{Vib}.

Considérons un champ électromagnétique de fréquence ν. Le mouvement de vibration de la molécule peut absorber le rayonnement incident dans le domaine de l'infrarouge à condition que $\nu=\nu_{Vib}$ et que cela modifie le moment dipolaire de la molécule. Ce phénomène est utilisé pour la spectroscopie infrarouge.

Si ν est loin de toute fréquence de vibration moléculaire, le phénomène de diffusion, lié à la polarisation moléculaire est prépondérant. Ce phénomène traduit le fait que le nuage électronique d'une molécule peut acquérir un moment dipolaire sous l'effet d'un champ

électrique. On parle alors de polarisabilité de la molécule. D'un point de vue quantique, si $\nu >> \nu_{Vib}$, la molécule transite vers un état virtuel et redescend dans son état normal en émettant des photons d'énergie $h\nu$ (diffusion Raylegh), $h(\nu+\nu_{Vib})$ (diffusion Raman anti-Stokes) et $h(\nu-\nu_{Vib})$ (diffusion Stokes). La diffusion Raylegh est beaucoup plus favorable que les diffusions Stokes et anti-Stokes. Ainsi un mode de vibration est actif en Raman, s'il induit une polarisabilité de la molécule sous l'effet d'un champ électrique.

La spectroscopie Raman consiste à éclairer un échantillon avec une lumière monochromatique dont la fréquence est connue avec précision. Une fraction des photons est réfléchie ou absorbée tandis qu'une fraction plus faible est diffusée dans toutes les directions de l'espace. Un spectromètre Raman détecte le nombre de photons diffusés pour lesquels un changement de fréquence est observé (diffusion Raman Stokes ou anti-Stokes). Ce changement de fréquence est directement lié à la fréquence ν_{Vib} du mode de vibration actif en Raman qui dépend de la molécule étudiée.

La spectroscopie Raman est donc porteuse d'informations sur :

- La molécule observée à travers la position des pics du spectre obtenu
- Le nombre de molécules diffusantes proportionnel à l'intensité des pics. Elle peut donc servir à quantifier les espèces présentes dans un échantillon.
- La symétrie de la molécule dont dépend le nombre de pics actifs en Raman.

Les spectroscopies Raman et Infrarouge sont complémentaires puisque les modes de vibration d'une molécule peuvent être actifs pour l'une ou l'autre des analyses voire les deux. La très faible diffusion de la molécule d'eau fait de la spectroscopie Raman une analyse très intéressante pour l'étude de solutions aqueuses.

5.2.Oxydes purs de cérium et dopage par des trivalents

Le spectre Raman de l'oxyde de cérium pur présente un unique pic fin et intense à $465cm^{-1}$. Il correspond au mode de vibration F_{2g} actif en Raman de la structure fluorite du réseau cristallin, qui décrit les vibrations de la liaison Ce-O pour des atomes d'oxygène que se déplacent de façon symétrique autour de l'atome de cérium.

Ce pic est particulièrement sensible à des modifications du réseau cristallin (déformations et lacunes en oxygène) liées à l'incorporation de dopants ou à des effets de taille de la particule. Ainsi McBride et al. ont montré que l'augmentation des lacunes en oxygène dans le réseau cristallin de l'oxyde de cérium provoque un décalage vers de plus grands nombres

d'onde du pic, ainsi qu'un élargissement et une assymétrisation de ce dernier. Par ailleurs, un nouveau pic apparaît à environ 570cm^{-1}, résultat de l'assymétrisation du réseau d'oxygène autour d'un atome de cérium qui rend de nouveaux modes de vibration actifs en Raman [221]. Par ailleurs, une augmentation de la taille de la maille cristalline provoque un décalage du pic à 465cm^{-1} vers les plus petits nombres d'onde [93, 221]. Ces différents effets sont visibles lors de l'ajout de trivalents dans le réseau cristallin de l'oxyde de cérium qui ajoute des lacunes en oxygène afin de respecter la stœchiométrie d'ensemble de la particule (Figure A6-5).

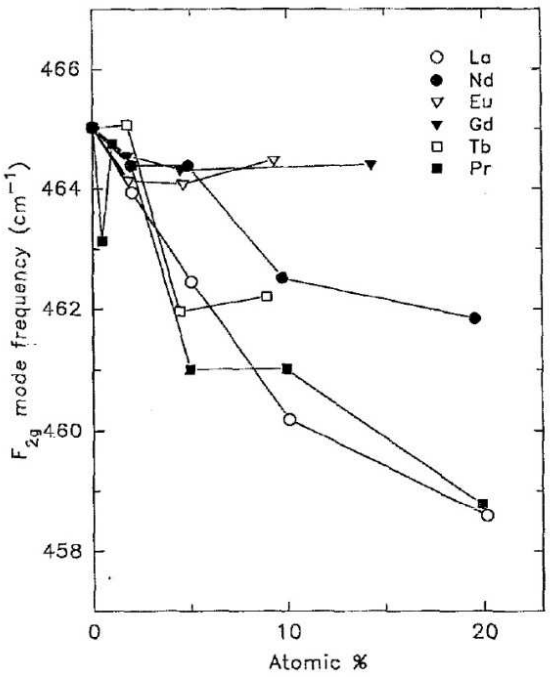


Figure A6-5 : Décalage du pic F_{2g} de l'oxyde de cérium dopé avec différents trivalents en différentes proportions [221].

Letichevsky et al. observent un décalage du pic de 465cm^{-1} vers 475cm^{-1} lorsque Ce(IV) est utilisé comme précurseur [128]. Ils remarquent également une diminution du paramètre de maille.

Spanier et al. ont montré que la diminution de la taille des particules provoque un décalage du pic vers les plus bas nombres d'onde ainsi que son élargissement. Ceci est expliqué par un phénomène de confinement du phonon. Le décalage du pic peut également être lié à une augmentation du paramètre de maille avec la diminution de la taille des particules remarquée par certains auteurs et associée à la présence plus importante de lacunes en oxygène compensée par la réduction du Ce^{4+} en Ce^{3+} [93]. D'autre part, plus les particules sont petites, plus la proportion d'atomes de cérium insaturés (c'est-à-dire n'étant pas liés à quatre

atomes d'oxygène) en surface de la particule est importante (par rapport aux atomes au centre des cristaux). Ces atomes insaturés présentent des énergies d'absorption vibrationnelles plus faibles. Ce phénomène est évoqué pour expliquer la dissymétrie du pic de la liaison Ce-O.

La spectroscopie Raman peut alors être utilisée pour déterminer la concentration de lacunes en oxygènes dans les particules ou encore leurs tailles, moyennant des modèles adaptés [222].

5.3.Oxyde pur de zirconium

L'oxyde de zirconium peut être présent sous trois formes cristallographiques : la phase monoclinique stable pour des températures inférieures à 1170°C, la phase tétragonale stable entre 1170°C et 2370°C et enfin la phase cubique pour des températures supérieures à 2370°C [121]. Ces trois phases possèdent des modes de vibration actifs en Raman.

La phase cubique possède un pic unique à 480cm^{-1} attribuable au mode de vibration F_{2g} des atomes d'oxygène placés de façon symétrique autour de l'atome de zirconium. Remarquons que ce pic apparaît à un nombre d'onde très proche de celui de l'oxyde de cérium. Puisque dans ce mode de vibration seuls les atomes d'oxygène bougent, la fréquence est indépendante de la masse du cation [223].

La phase tétragonale possède six modes de vibration actifs en Raman (A_{1g} + $3E_g$ + $2B_{1g}$) qu'on retrouve aux nombres d'onde : 145cm^{-1}, 259cm^{-1}, 318cm^{-1}, 462cm^{-1}, 606cm^{-1} et 641cm^{-1}[223, 224].

Enfin la phase monoclinique possède 18 modes de vibration actifs en Raman ($9A_g$ et $9B_g$) qu'on retrouve aux nombres d'onde : 102cm^{-1}, 179cm^{-1}, 190cm^{-1}, 216cm^{-1}, 224cm^{-1}, 270cm^{-1}, 305cm^{-1}, 334cm^{-1}, 348cm^{-1}, 381cm^{-1}, 385cm^{-1}, 476cm^{-1}, 536cm^{-1}, 556cm^{-1}, 616cm^{-1}, 637cm^{-1}, 705cm^{-1}, 757cm^{-1} [223].

5.4.Oxydes mixtes

L'étude des spectres Raman d'oxydes mixtes de cérium et zirconium renseigne sur les phases cristallographiques présentes, l'évolution du paramètre de maille et la présence plus ou moins importante de lacunes en oxygène. En effet, puisque la spectroscopie Raman est

particulièrement sensible à la position des atomes d'oxygènes (et la vibration des liaisons M-O avec M le cation métallique), elle apporte des informations complémentaires par rapport à la diffraction des rayons X.

Les premières études par spectroscopie Raman de solutions solides de cérium et zirconium de compositions différentes ont été réalisées par Yashima et al. [225]. Ils montrent alors l'apparition des six pics correspondant à la phase tétragonale de l'oxyde de zirconium lorsque la composition en Zr augmente dans la particule (pics 1 à 6 sur la figure A6-6). La diffraction par rayons X ne montrant pas la présence nette des pics correspondants à la phase tétragonale de ZrO_2, les auteurs en déduisent la présence de deux phases métastables t' et t'' où le rapport c/a est inférieur à celui de la phase tétragonale pure de l'oxyde de zirconium et est égal à 1 dans le cas de la phase t''. Les auteurs proposent alors un diagramme de phase pour les oxydes mixtes de cérium et zirconium (Figure A6-7). La transition d'une phase à l'autre se fait par transformation martensitique.

Dans leur étude, Zhang et al. constatent également par spectroscopie Raman la formation d'une phase tétragonale métastable avec l'augmentation de la concentration en zirconium dans les particules [226]. Cependant, ils ne remarquent pas la présence de la phase t'. En préparant leur échantillon à 1660°C sous une atmosphère réductrice et puis en réalisant un recuit sous oxygène à 620°C, Yashima et al. ont favorisé la formation de cette phase en augmentant les contraintes dans le matériau. De nombreux auteurs ont étudié des compositions $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ et constatent également la présence d'une phase t'' (et non d'une phase t') [95, 126, 129, 227].

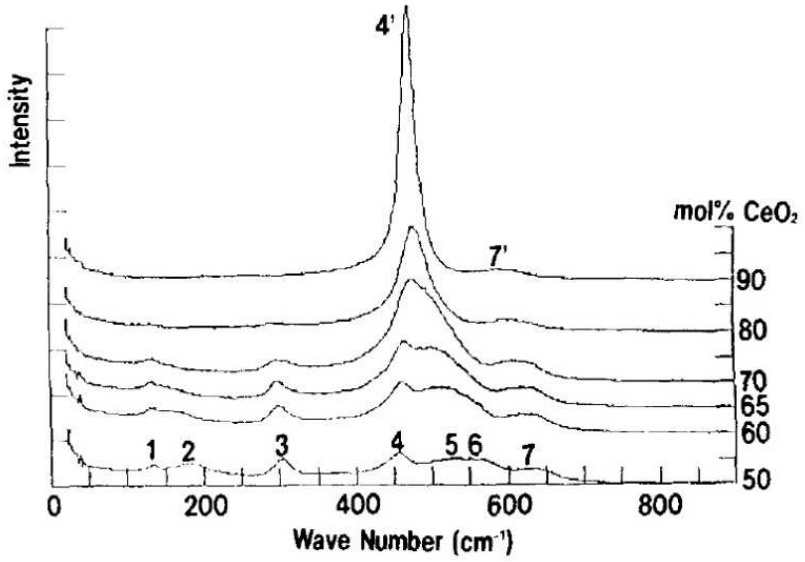


Figure A6-6 : Spectre Raman d'une solution solide CeO_2-ZrO_2 [225].

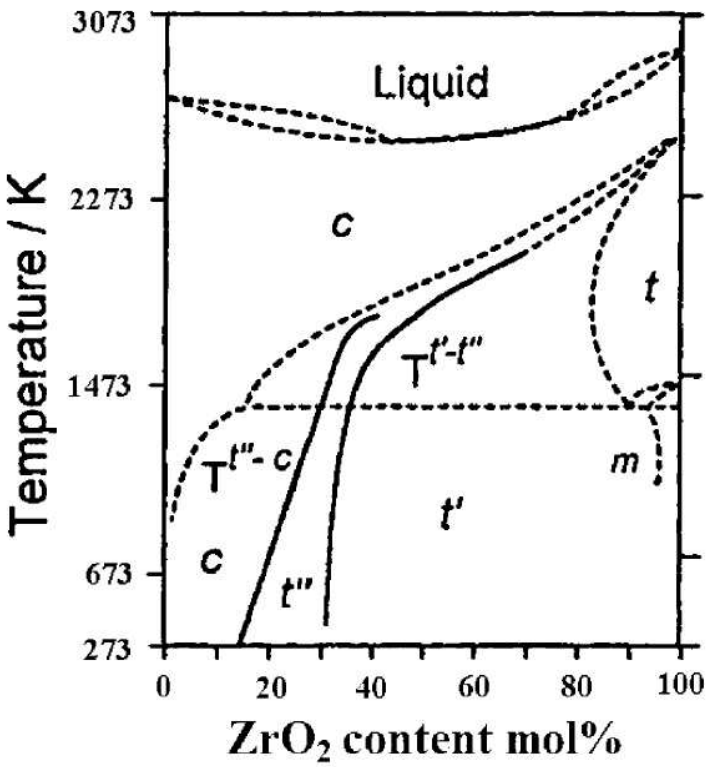


Figure A6-7 : Diagramme de phase d'une solution solide CeO_2-ZrO_2 proposé par Yashima et al. [226].

Il est à noter que la phase monoclinique (stable pour ZrO_2 à des températures inférieures à 1170°C) n'est jamais observée même pour des compositions très riches en zirconium (Figure A6-8) pour des nanoparticules [228]. Trois explications sont évoquées : des effets de surface et d'énergies de contraintes, des similarités de structures ou une cristallisation topotactique [116].

Finalement, la spectroscopie Raman permet de raffiner l'étude de la phase cristallographique d'oxydes mixtes de cérium et de zirconium. En particulier, elle permet de mettre en évidence la présence d'une phase tétragonale métastable t'' qui reflète le déplacement des oxygènes de la structure fluorite idéale. Elle est révélée par la présence des pics à 300cm^{-1} et 130cm^{-1}. Par ailleurs, l'augmentation du pic à environ 580cm^{-1} montre l'augmentation du nombre de lacunes en oxygène. Son intensité est plus importante lorsque la température de calcination augmente [130, 229]. Enfin, une bonne incorporation de zirconium dans le réseau cristallin du cérium diminue le paramètre de maille de la phase cubique c' (c' désignant à la fois la phase cubique de l'oxyde de cérium et la phase t'' de l'oxyde de zirconium). Cela implique donc un décalage du pic à 465cm^{-1} plus les plus grands nombres d'onde comme nous l'avons vu dans la partie 5.2 de cette annexe.

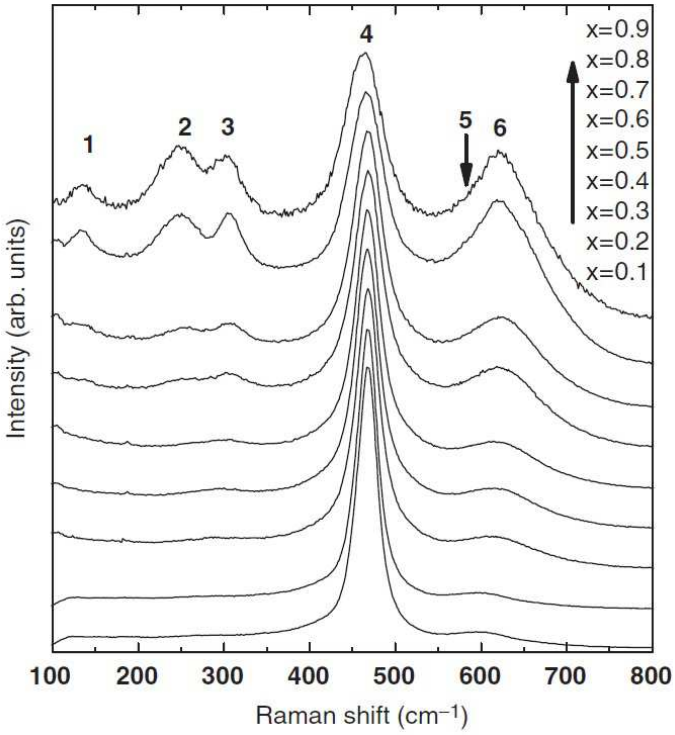


Figure A6-8 : Spectres Raman d'échantillons (1-x)CeO_2-xZrO_2 calcinés à 800°C. Les pics 1-6 sont représentatifs d'une phase tétragonale. Le pic 4 se chevauche avec le pic F_{2g} de CeO_2 [228].

La définition des frontières entre les différentes phases fait encore l'objet de nombreuses discussions dans la littérature mais des tendances existent. Soit $Ce_xZr_{(1-x)}O_2$ la composition de la particule synthétisée. Pour x<0.2, les six pics de la phase tétragonale de l'oxyde de zirconium sont visibles. Pour x>0.8, seul le pic à 465cm^{-1} décalé vers les plus hautes fréquences est visible parfois accompagné d'un épaulement vers 580cm^{-1} témoignant de la présence de lacunes en oxygènes. Pour 0.2<x<0.5, des pics à 130 et 300cm^{-1} font leur apparition. Ils sont liés à une asymétrie du réseau d'oxygène autour des cations métalliques et montrent la formation de la phase tétragonale métastable t''. Enfin pour 0.5<x<0.8, les pics de la phase tétragonale de l'oxyde de zirconium commencent à faire leur apparition. Pour x=0, on retrouve les pics de la phase monoclinique de l'oxyde de zirconium [126, 226].

Par ailleurs, une augmentation de la température de calcination provoque un affinement des pics Raman souvent attribué à une meilleure cristallisation des particules.

Annexe 7 : Algorithme de traitement des spectres Raman

1. Principe du traitement des spectres Raman

Les spectres Raman acquis pour une poudre doivent être modifiés avant d'effectuer l'ajustement de pics qui permet d'estimer la teneur en nitrates dans les particules (partie 4.3.2.2.3) ou encore l'importance des lacunes dans le réseau cristallin (partie 4.2.4.3). Il s'agit de soustraire la ligne de base, particulièrement importante pour les faibles nombres d'onde puis de soustraire le signal de la cuve de mesure.

La ligne de base est estimée par une régression polynomiale (Figure A8-1). L'utilisateur choisit les points du spectre à considérer pour la régression ainsi que le degré du polynôme. Il est également possible d'utiliser des polynômes différents en fonction de la portion de courbe considérée.

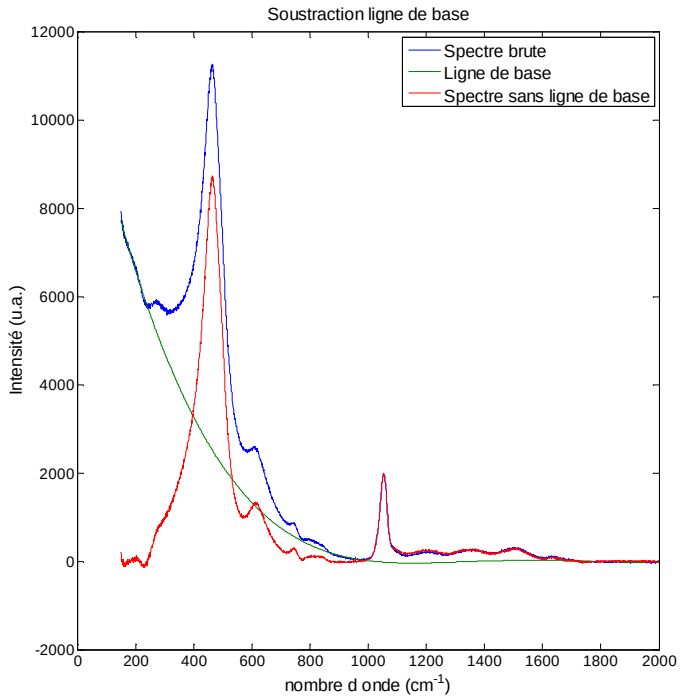


Figure A8-1 : Soustraction de la ligne de base d'un spectre Raman. Régression par un polynôme de degré 5.

Le même traitement est effectué sur le spectre Raman brut de la cuve de mesure (Figure A8-2).

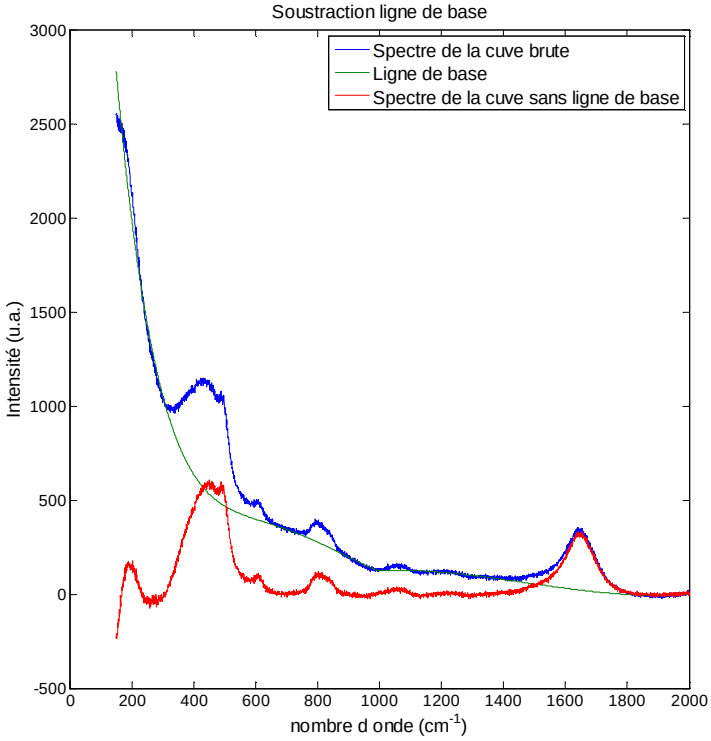


Figure A8-2 : Soustraction de la ligne de base d'un spectre Raman. Régression par un polynôme de degré 7.

Finalement, le spectre de la cuve de mesure sans ligne de base est soustrait au spectre Raman de l'échantillon (lui-même sans ligne de base). La soustraction se fait en utilisant un pic commun aux deux courbes. L'objectif est alors de mettre le maximum de ce pic à zéro sur le spectre Raman de l'échantillon considéré. Pour nos spectres, nous utilisons le pic dont le maximum est à 1650cm^{-1} (Figure A8-3). Nous pouvons constater que le spectre de la cuve a peu d'influence sur nos échantillons.

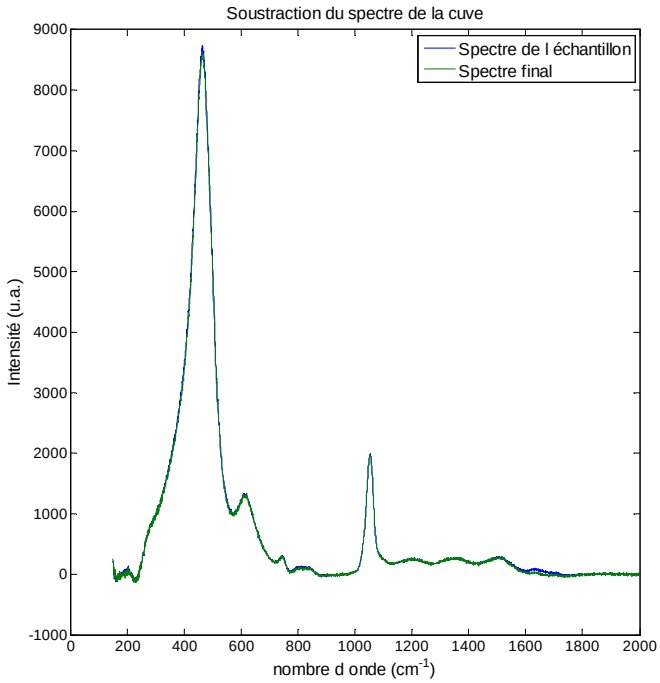


Figure A8-3 : Soustraction du spectre Raman de la cuve.

Finalement, le programme ipf.m (Interactive Peak Fitter) développé par le professeur O'Haver [230] est utilisé pour réaliser l'ajustement de pics sur nos spectres pour des portions de courbe et un nombre de pics choisis par l'utilisateur. Ce programme permet également de choisir par quelle fonction nous représentons nos pics (gaussienne, lorentzienne, lorentzo-gaussienne, fonction sinus ou cosinus,...). Il utilise la méthode de Nelder-Mead afin de minimiser l'erreur entre le spectre de l'échantillon et celui obtenu en sommant l'ensemble des fonctions définies par l'utilisateur. Les paramètres des courbes définies par l'utilisateur sont alors optimisés afin de représenter au mieux le spectre Raman de l'échantillon. Il s'agit par exemple de la position du maximum de la courbe, de son intensité et de la largeur à mi-hauteur pour un pic représenté par une fonction gaussienne (Figure A8-4).

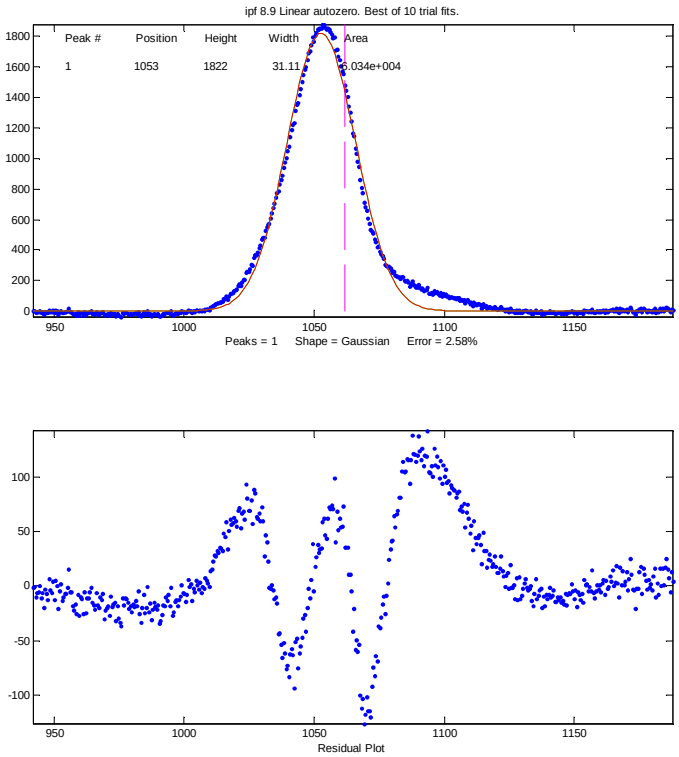


Figure A8-3 : Exemple d'utilisation du programme ipf.m sur le pic à 1050cm^{-1} de la figure A8-3. Le pic est représenté par une fonction gaussienne (premier graphe). Le second graphe représente le résidu.

2. Algorithme de traitement des spectres Raman

<u>Fonction déconvolution :</u>

```
% monfichier : nom du fichier Excel du spectre Raman de l'échantillon
% blanc : nom du fichier Excel du spectre Raman de la cuve
% degpol : degré du polynôme pour la régression polynomiale du spectre de
%l'échantillon
% pas : coefficient de soustraction entre le spectre de la cuve et celui de
%l'échantillon
function [ys] = Deconvolution(monfichier,blanc,degpol,pas)

[x,yf]=miseazero(monfichier,degpol);
[xb,yb]=miseazeroblanc(blanc,7);

m=size(yf,2);
yd=[];
```

```
for i=1:m
    yd(i)=yf(i);
end


i=1;

while x(i)<1650           %Recherche de la position du pic à soustraire
n=i;
    i=i+1;
end

a=0;
while (yd(n)>10)           %Soustraction du spectre de la cuve
mn=1;
for i=1:m
        yd(i)=yd(i)-a*yb(i);
end
    a=pas;
end

ipf(x,yd)

end
```

Fonction miseazero :

```
% monfichier : nom du fichier Excel du spectre Raman de l'échantillon
% degpol : degré du polynôme pour la régression polynomiale
function [x,yf] = miseazero(monfichier, degpol)

[num, txt, tab] = xlsread(monfichier);  %extrait les données d'un fichier
                                          Excel
x=[];
y=[];
xx=[];
yy=[];
x1=[];
y1=[];
y2=[];
m = size(num,1);
n=1;
n1=1;


for i=1:m
    x(i,1)=num(i,1);  %Crée le tableau des abscisses
    y(i,1)=num(i,2);  %Tableau des points à atteindre
end

for i=1:m
    y(i)=y(i)-y(m);
end
```

```
for i=1:m                       %Choisir portion à garder pour régression
                                polynomiale
if x(i)<230
        xx(n)=x(i);
yy(n)=y(i);
        n=n+1;
end
if (770<x(i)&&x(i)<780)
        xx(n)=x(i);
        yy(n)=y(i);
        n=n+1;
end
if (900<x(i)&&x(i)<1000)
        xx(n)=x(i);
        yy(n)=y(i);
        n=n+1;
end
if x(i)>1200
if y(i)<50
            xx(n)=x(i);
            yy(n)=y(i);
            n=n+1;
end
end
end

p=polyfit(xx,yy,degpol);

for i=1:m                            %Régression pour dernière portion de
                                      courbe
if (1200<x(i)&&x(i)<1400)      %A utiliser si deux régressions
                                nécessaires
if y(i)<110
            x1(n1)=x(i);
            y1(n1)=y(i);
            n1=n1+1;
end
end
if x(i)>930
if y(i)<30
            x1(n1)=x(i);
            y1(n1)=y(i);
            n1=n1+1;
end
end
end


p1=polyfit(x1,y1,2);

for i=1:m                       %Regroupement des deux régressions
if x(i)<1995                     %Option désactivable pour x(i)<1995
        ypp(i)=polyval(p,x(i));
else
        ypp(i)=polyval(p1,x(i));
end
end

for i=1:m
    yf(i)=y(i)-ypp(i);
```

```
end

figure(1)
plot(x,y,x,ypp,x,yf)
title('Soustraction ligne de base','fontsize',16)
legends=legend('Spectre brute', 'Ligne de base', 'Spectre sans ligne de
base');
set(legends,'fontsize',16)
set(gca,'fontsize',14)
xlabel('nombre d onde (cm^{-1})','fontsize',16)
h=ylabel('Intensité (u.a.)','fontsize',16);

end
```

Fonction miseazeroblanc :

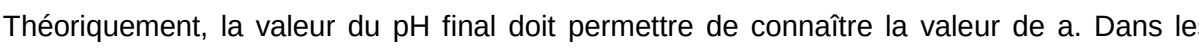
```
% monfichier : nom du fichier Excel du spectre Raman de la cuve
% degpol : degré du polynôme pour la régression polynomiale
function [x,yf] = miseazeroblanc(monfichier, degpol)

[num, txt, tab] = xlsread(monfichier);  %extrait les données d'un fichier
                                          Excel
x=[];
y=[];
xx=[];
yy=[];
x1=[];
y1=[];
y2=[];
m = size(num,1);
n=1;
n1=1;


for i=1:m
    x(i,1)=num(i,1);  %Crée le tableau des abscisses
    y(i,1)=num(i,2);  %Tableau des points à atteindre
end

for i=1:m
    y(i)=y(i)-y(m);
end

for i=1:m                      %Choisir portion à garder pour régression
                               polynomiale
if x(i)<200
        xx(n)=x(i);
yy(n)=y(i);
        n=n+1;
end
if (250<x(i)&&x(i)<300)
        xx(n)=x(i);
        yy(n)=y(i);
        n=n+1;
end
if (650<x(i)&&x(i)<750)
        xx(n)=x(i);
```

```
        yy(n)=y(i);
        n=n+1;
end
if (900<x(i)&&x(i)<1000)
        xx(n)=x(i);
        yy(n)=y(i);
        n=n+1;
end
if x(i)>1400
if y(i)<100
            xx(n)=x(i);
            yy(n)=y(i);
            n=n+1;
end
end
end

p=polyfit(xx,yy,degpol);

for i=1:m                           %Régression pour dernière portion de
                                     courbe
if (1200<x(i)&&x(i)<1400)      %A utiliser si deux régressions
                              nécessaires
x1(n1)=x(i);
            y1(n1)=y(i);
            n1=n1+1;
end
if x(i)>1800
if y(i)<30
            x1(n1)=x(i);
            y1(n1)=y(i);
            n1=n1+1;
end
end
end


p1=polyfit(x1,y1,3);


for i=1:m
if x(i)<1000
        ypp(i)=polyval(p,x(i));
else
        ypp(i)=polyval(p1,x(i));
end
end

for i=1:m
    yf(i)=y(i)-ypp(i);
end

figure(1)
plot(x,y,x,ypp,x,yf)
title('Soustraction ligne de base','fontsize',16)
legends=legend('Spectre de la cuve brute', 'Ligne de base', 'Spectre de la
cuve sans ligne de base');
set(legends,'fontsize',16)
set(gca,'fontsize',14)
xlabel('nombre d onde (cm^{-1})','fontsize',16)
```

```
h=ylabel('Intensité (u.a.)','fontsize',16);

end
```

Annexe 8 : Estimation de la teneur en nitrates des particules en fonction du pH de sortie du réacteur de mélange.

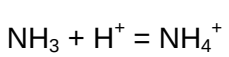
Considérons que les particules formées dans le réacteur de mélange contiennent des nitrates. La réaction de co-précipitation d'oxyde de cérium(IV) et de zirconium s'écrit alors :



$$x\ Ce(IV) + (1-x)\ Zr(IV) + (4-a)OH^- + a\ NO_3^- \rightarrow Ce_xZr_{(1-x)}O_{2-a/2}(NO_3)_a + (2-a/2)\ H_2O$$

Théoriquement, la valeur du pH final doit permettre de connaître la valeur de a. Dans les équations qui suivent, nous ne prenons pas en compte d'écart à l'idéalité.

Considérons l'équilibre acido-basique de l'ammoniac dont nous connaissons la constante d'équilibre à 22°C, $K_a = 10^{9,34}$ (voir partie 4.4.2.1.2):



$$NH_3 + H^+ = NH_4^+$$

En sortie du réacteur de mélange, nous pouvons écrire :

$$K_a = \frac{C_{NH_4^+,S}}{C_{H^+,S}C_{NH_3,S}} \qquad \text{E20}$$

Par conservation des groupes ammoniaques, pour une réaction en mélangeur rapide :

$$\frac{Q_2}{Q_1 + Q_2} C_{NH_3,0} = C_{NH_3,S} + C_{NH_4^+,S} \qquad \text{E21}$$

Avec, Q_1 et Q_2 les débits entrant respectifs de la solution de co-nitrates et de la solution d'ammoniac.

L'indice S représente les concentrations en sortie du réacteur de mélange et l'indice 0, celles en entrée.

Pour une réaction en réacteur semi-fermé agité, l'équation E21 devient :

$$\frac{V_{réacteur}}{V_{sol,inj} + V_{réacteur}} C_{NH_3,0} = C_{NH_3,S} + C_{NH_4^+,S} \qquad \text{E22}$$

Finalement des relations E20 et E21, on obtient :

$$C_{NH_3,S} = C_{NH_3,0}\frac{Q_2}{Q_1+Q_2}\frac{1}{1+K_a10^{-pH}} \qquad \text{E23}$$

Les espèces OH^- résiduelles sont soit sous forme libre, soit sous forme de NH_3 :

$$C_{OH^+,res} = 10^{-14\,+pH} + C_{NH_3,S}$$

Dans le cas idéal, c'est-à-dire sans incorporation de nitrates, nous pouvons calculer la concentration théorique$C_{OH^+,théo}$ d'ions OH^- utilisés par la solution de co-nitrates pour former les particules lorsque tous les réactifs ont été consommés.

En mélangeur rapide, nous pouvons alors en déduire la teneur en nitrates théorique dans les particules $TN_{théo}$ = a :

$$TN_{théo} = a = 4 - \left(C_{NH_3,0} - C_{H^+,0} - \frac{Q_1+Q_2}{Q_2}C_{OH^+,res}\right)\frac{4}{C_{OH^+,théo}} \qquad \text{E24}$$

En réacteur semi fermé agité, l'équation E24 devient :

$$TN_{théo} = a = 4 - \left(C_{NH_3,0} - C_{H^+,0} - \frac{V_i+V_{fdc}}{V_{fdc}}C_{OH^+,res}\right)\frac{4}{C_{OH^+,théo}} \qquad \text{E25}$$

Ce calcul théorique doit être utilisé avec précaution. En effet, puisque nos réacteurs et nos nourrices ne sont pas hermétiquement fermés, l'ammoniac s'évapore au cours de la réaction, ce qui diminue la quantité de base disponible pour la précipitation. Ainsi il faudrait soustraire dans les équations E21 et E22, la quantité d'ammoniac évaporée qui est inconnue.

Annexe 9: Algorithme de spéciation des solutions

1. Principe de la méthode

Connaître la spéciation d'un élément chimique A dans une solution donnée revient à déterminer la concentration de toutes les espèces pouvant être formées à partir de cet élément chimique dans la solution. D'un point de vue mathématique, cela revient à vérifier l'égalité :

$$[A]_0 = \sum_{i=1}^{N_C} \alpha_i [C_i]$$

avec $[A]_0$ la concentration initiale en A, $[C_i]$ la concentration des N_C espèces pouvant être formées dans la solution et α_i le coefficient stœchiométrique associé au réactif A dans la formation de l'espèce C_i.

Si nous supposons de plus la formation de N_{Cp} précipités, l'égalité devient :

$$[A]_0 = \sum_{i=1}^{N_C} \alpha_i [C_i] + \sum_{i=1}^{N_{Cp}} \alpha_{P,i} [C_{P,i}]$$

avec $[C_{P,i}]$ la quantité du précipité $C_{p,i}$ formée par litre de solution et $\alpha_{P,i}$le coefficient stœchiométrique associé au réactif A dans la formation du précipité $C_{P,i}$.

Supposons maintenant que les N_C espèces et les N_{Cp} précipités peuvent être formés à partir de N_X réacitfs A_k. Par définition des constantes d'équilibre, nous pouvons écrire :

$$\gamma_i [C_i] = \beta_i \prod_{k=1}^{N_X} (\gamma_k [A_k])^{\alpha_{i,k}}$$

avec γ_i et γ_k les coefficients d'activités respectivement des espèces C_i et des réactifs A_k. Dans l'hypothèse d'idéalité des solutions, $\gamma_i=\gamma_k=1$.

Finalement, on doit avoir l'égalité :

$$[A]_0 = \sum_{i=1}^{N_C} \alpha_i \beta_i \prod_{k=1}^{N_X} [A_k]^{\alpha_{i,k}} + \sum_{i=1}^{N_{Cp}} \alpha_{P,i} [C_{P,i}]$$

Lorsque les équilibres sont établis, la sursaturation des espèces précipitées doit être égale à 1. Pour les N_{Cp} précipités, nous avons donc l'égalité :

$$1 = K_{Pi} \prod_{k=1}^{N_X} [A_k]^{\alpha_{Pi,k}}$$

avec K_{Pi} la constante de précipitation de l'espèce $C_{P,i}$, qui est l'inverse de la constante de solubilité.

Finalement, la spéciation de la solution est déterminée en résolvant le système des (N_X+N_{Cp}) équations algébriques non linéaires suivant :

$$0 = Y_j = -[A_j]_0 + \sum_{i=1}^{N_C} \alpha_{i,j} \beta_i \prod_{k=1}^{N_X} [A_k]^{\alpha_{i,k}} + \sum_{i=1}^{N_{Cp}} \alpha_{Pi,j} [C_{P,i}] \quad pour\ j = 1 \text{ à } N_X$$

$$0 = Y_{j=N_X+l} = 1 - K_{Pi} \prod_{k=1}^{N_X} [A_k]^{\alpha_{Pi,k}} \quad pour\ l = 1 \text{ à } N_{Cp}$$

Soit Y, la matrice solution de ce système d'équations, également appelé fonction objectif. Le but d'un algorithme de spéciation est de trouver l'ensemble des $[A_k]$ et $[C_{P,i}]$ tel que la matrice Y soit égale à zéro.

L'algorithme que nous employons utilise la méthode incrémentale de Newton-Raphson. La fonction objectif est initialisée par une supposition de départ sur les valeurs que prendront les concentrations une fois les équilibres établis. Si l'objectif est atteint, l'algorithme s'arrête et renvoie la solution. Sinon, la dérivée de la fonction objective est calculée (ce qui revient à calculer une jacobienne dans le cas d'un système matriciel d'équations). Cette dérivée donne la direction dans laquelle poursuivre l'algorithme.

L'algorithme résout le système d'équations algébriques en deux temps. Tout d'abord, il ne considère pas les espèces précipitées (N_{Cp} = 0). Il détermine alors les concentrations $[A_k]$ et calcule les sursaturations pour les espèces pouvant précipiter. Si toutes les sursaturations sont inférieures à 1, aucun précipité ne pourra apparaître dans la solution. L'algorithme a trouvé la solution du problème. Dans le cas contraire, l'espèce pour laquelle la sursaturation est la plus importante est prise en compte et un nouvel équilibre est recherché. La procédure continue jusqu'à ce que toutes les sursaturations soient égales ou inférieures à 1.

Matlab est un langage de programmation qui permet de manipuler des matrices. Il s'agit donc de transformer le système d'équations algébriques non linéaires précédent en système matriciel.

Le tableau A10-1 résume les matrices utilisées dans l'algorithme de spéciation.

Nom	Dimension	Description
T	N_X * 1	Concentration totale de chaque réactif
Asolution	N_C * N_X	Matrice des $\alpha_{i,k}$
Asolid	N_{Cp} * N_X	Matrice des $\alpha_{Pi,k}$
Ksolution	N_C * 1	log(β_i) pour les espèces en solution
Ksolid	N_{Cp} * 1	log(K_{Pi}) pour les précipités
Xsolution	N_X * 1	Concentrations des réactifs en solution
C	N_C * 1	Concentrations des espèces formées en solution
Xsolid	N_{Cp} * 1	Concentrations des précipités
Rmass	N_X * 1	Résidu du bilan de matière
RSI	N_{Cp} * 1	Résidu du critère de sursaturation

Figure A10-1 : Description des matrices utilisées dans l'algorithme de spéciation.

Finalement, en termes matriciels, la résolution du système d'équations algébriques précédent revient à minimiser R :

$$R = Y = \begin{pmatrix} Rmass \\ RSI \end{pmatrix}$$

avec :

$$log\ C = Ksolution + Asolution\ .\log\ (Xsolution)$$

$$Rmass = Asolution^T.\ C + Asolid\ .\ Xsolid - T$$

et

$$Q = \ Asolid^T.\log\ (Xsolution)$$

$$SI = 10^{Q+Ksolid}$$

$$RSI = 1 - SI$$

2. Algorithme de spéciation

```
function [out erreur SI_summary]=calcul_speciation_coprecipitation_seul(T)

guess=[0.0001 0.0001 0.001 1 1 0.001 0.001];

[KSOLUTION,KSOLID,ASOLUTION,ASOLID]=get_equilib_defn;

iterations=1000;
criteria=1e-16;

Asolid_SI_check=ASOLID;
Ksolid_SI_check=KSOLID;

Nx=size(ASOLUTION,2);
Ncp=size(ASOLID,1);

solids=zeros(1,Ncp);
Asolidtemp=[];
Ksolidtemp=[];

[species,err,SI]=NR_method_solution(ASOLUTION,ASOLID,KSOLID,KSOLUTION,T',[g
uess(1:Nx)]',iterations,criteria);
SI;

%Prise en compte de la précipitation des espèces
%Partie du programme pouvant être enlevé lorsque la variation des
%sursaturations nous intéresse
%Partie enlevée dans fonction "calcul_speciation_coprecipitation_NH3.m"
%(annexe 12)
for qq=1:Ncp

[Y,I]=max(SI);

if Y>1.0000001
Iindex(qq)=I;
        Asolidtemp(qq,:)=Asolid_SI_check(I,:);
        Ksolidtemp(qq,:)=Ksolid_SI_check(I,:);
        solidguess(qq)=T(I)*0.5;
        guess=[species(1:Nx)' solidguess];
        [species, err, SItst, solids]=NR_method(ASOLUTION, Asolidtemp',
Ksolidtemp, KSOLUTION, T', guess', iterations, criteria);
end

    Q=ASOLID*log10(species(1:Nx));
    SI=10.^(Q+KSOLID);
    Ifirst=I;
end

%Calcul des sursaturations
Q=ASOLID*log10(species(1:Nx));
SI=10.^(Q+KSOLID);
SI_summary=SI;

species_summary=species;
mass_err_summary=err;
```

```
out=species_summary;
erreur=mass_err_summary;


end
```

```
function
[species,err,SI]=NR_method_solution(Asolution,Asolid,Ksolid,Ksolution,T,gue
ss,iterations,criteria)

Nx=size(Asolution,2); Ncp=size(Asolid,1); Nc=size(Asolution,1); X=guess;

for II=1:iterations

    II;
    Xsolution=X(1:Nx);

    logC=(Ksolution)+Asolution*log10(Xsolution);
    C=10.^(logC);

    Rmass=Asolution'*C-T;

Q=Asolid*log10(Xsolution); SI=10.^(Q+Ksolid);
    RSI=ones(size(SI))-SI;

% calcul de la jacobienne

    z=zeros(Nx,Nx);

for j=1:Nx;
for k=1:Nx;
for i=1:Nc; z(j,k)=z(j,k)+Asolution(i,j)*Asolution(i,k)*C(i)/Xsolution(k);
end
end
end

    R=[Rmass];
    X=[Xsolution];

    deltaX=z\(-1*R);
    one_over_del=max([1, -1*deltaX'./(0.5*X')]);
    del=1/one_over_del;
    X=X+del*deltaX;

    tst=sum(abs(R));
if tst<=criteria; break; end

end

logC=(Ksolution)+Asolution*log10(Xsolution); C=10.^(logC);
RSI=ones(size(SI))-SI;

Rmass=Asolution'*C-T;
```

```
err=[Rmass];

species=[C];

end
```

```
%Prise en compte de la précipitation
function
[species,err,SI,solids]=NR_method(Asolution,Asolid,Ksolid,Ksolution,T,guess
,iterations,criteria)

Nx=size(Asolution,2); Ncp=size(Asolid,2); Nc=size(Asolution,1); X=guess;

for II=1:iterations

    Xsolution=X(1:Nx);
    Xsolid=X(Nx+1:Nx+Ncp);

    logC=(Ksolution)+Asolution*log10(Xsolution); C=10.^(logC);

    Rmass=Asolution'*C+Asolid*Xsolid-T;

Q=Asolid'*log10(Xsolution); SI=10.^(Q+Ksolid);
    RSI=ones(size(SI))-SI;

% calcul de la jacobienne

    z=zeros(Nx+Ncp,Nx+Ncp);

for j=1:Nx;
for k=1:Nx;
for i=1:Nc; z(j,k)=z(j,k)+Asolution(i,j)*Asolution(i,k)*C(i)/Xsolution(k);
end
end
end

for j=1:Nx;
for k=Nx+1:Nx+Ncp;
t=Asolid';
                z(j,k)=t(k-Nx,j);
end
end


for j=Nx+1:Nx+Ncp;
for k=1:Nx
                z(j,k)=-1*Asolid(k,j-Nx)*(SI(j-Nx)/Xsolution(k));
end
end


for j=Nx+1:Nx+Ncp
for k=Nx+1:Nx+Ncp
            z(j,k)=0;
end
```

```
end

    test=1;
    R=[Rmass; RSI]; X=[Xsolution; Xsolid];

    deltaX=z\(-1*R);
    one_over_del=max([1, -1*deltaX'./(0.5*X')]);
    del=1/one_over_del;
    X=X+del*deltaX;

    tst=sum(abs(R));
if tst<=criteria; break; end

end

logC=(Ksolution)+Asolution*log10(Xsolution); C=10.^(logC); % calc species
RSI=ones(size(SI))-SI;

Rmass=Asolution'*C+Asolid*Xsolid-T;

err=[Rmass];
species=[C];
solids=Xsolid;

end
```

```
%Déclaration des constantes d'équilibre  et des coefficients
%stœchiométriques
function [KSOLUTION,KSOLID,ASOLUTION,ASOLID]=get_equilib_defn;

KSOLUTION=[...
                          0
                          0
                          0
                          0
                          0
                          0
9.34
                          0.75
                          0.05
                          -1.5
                          1.84
                          0.3
                          1
                          -2.19
                          6.52
                          -8.41
                          -17.6
                          0.78
                          1.20
                          1.34
                          1.24
                          1.07
                          0.30
                          0.10
                          -0.30
                          -0.80
```

```
                                0.69
                                0.4
                                12.58
                                12.19
                                -4.124];

    ASOLUTION=[...
%Ce(IV) %Zr    %Ce(III) %H    %NH3     %NO3
1       0       0       0       0       0      %1
0       1       0       0       0       0       %2
0       0       1       0       0       0       %3
0       0       0       1       0       0       %4
    0       0       0       0       1       0       %5
0       0       0       0       0       1       %6
0       0       0       1       1       0       %7
1       0       0       -1      0       0       %8
1       0       0       -2      0       0       %9
1       0       0       -3      0       0       %10
2       0       0       -2      0       0       %11
0       1       0       -1      0       0       %12
0       1       0       -2      0       0       %13
0       1       0       -4      0       0       %14
0       4       0       -8      0       0       %15
0       0       1       -1      0       0       %16
0       0       1       -2      0       0       %17
1       0       0       0       0       1       %18
1       0       0       0       0       2       %19
1       0       0       0       0       3       %20
1       0       0       0       0       4       %21
1       0       0       0       0       5       %22
0       1       0       0       0       1       %23
0       1       0       0       0       2       %24
0       1       0       0       0       3       %25
0       1       0       0       0       4       %26
0       0       1       0       0       1       %27
0       3       0       -4      0       0       %28
0       4       0       -15     0       0       %29
0       3       0       -9     0       0       %30
1       0       0       -4      0       0%31   ];


    KSOLID=[...
1.4
3.2
-22.1   ];

    ASOLID=[...
1           0     0     -4    0     0
    0       1     0     -4    0     0
    0       0     1     -3    0     0    ];


end
```

Annexe 10 : Algorithme de modélisation du mélange couplée à une speciation des espèces en mélangeur rapide

1. Modèle de mélange par engouffrement à iso-volume dans le cadre de la précipitation d'oxydes mixtes de cérium et zirconium.

Liste des variables :

E : Paramètre d'engouffrement (en s^{-1})

$\mathbf{X_M}$: Fraction volumique de la zone de mélange

$\mathbf{X_{AM}}$: Fraction volumique de la zone de mélange riche en solution d'ammoniac.

$\mathbf{X_{BM}}$: Fraction volumique de la zone de mélange riche en mélange de co-nitrates.

$\mathbf{X_{A0}} = Q_1 / (Q_1+Q_2)$ avec Q_1 le débit volumique entrant de la solution d'ammoniacet Q_2 le débit volumique entrant du mélange de co-nitrates

$\mathbf{X_{B0}} = Q_2 / (Q_1 + Q_2)$

$\mathbf{C_{NH3,AM}}$ et $\mathbf{C_{NH3,BM}}$ respectivement les concentrations en NH_3 dans la zone de mélange riche en ammoniac et dans la zone de mélange riche en co-nitrates (en $mol.L^{-1}$)

$\mathbf{C_{Ce4+,AM}}$ et $\mathbf{C_{Ce4+,BM}}$ respectivement les concentrations en Ce^{4+} dans la zone de mélange riche en ammoniac et dans la zone de mélange riche en co-nitrates (en $mol.L^{-1}$)

$\mathbf{C_{Ce3+-,AM}}$ et $\mathbf{C_{Ce3+,BM}}$ respectivement les concentrations en Ce^{3+} dans la zone de mélange riche en ammoniac et dans la zone de mélange riche en co-nitrates (en $mol.L^{-1}$)

$\mathbf{C_{Zr4+,AM}}$ et $\mathbf{C_{Zr4+,BM}}$ respectivement les concentrations en Zr^{4+} dans la zone de mélange riche en ammoniac et dans la zone de mélange riche en co-nitrates (en $mol.L^{-1}$)

$\mathbf{C_{H+,AM}}$ et $\mathbf{C_{H+,BM}}$ respectivement les concentrations en H^+ dans la zone de mélange riche en ammoniac et dans la zone de mélange riche en co-nitrates (en $mol.L^{-1}$)

$\mathbf{C_{NH3,A0}}$la concentration initiale en NH_3 dans la solution d'ammoniac entrante dans le mélangeur (en $mol.L^{-1}$)

$\mathbf{C_{Ce4+-,B0}}$la concentration initiale en Ce^{4+} dans le mélange de co-nitrates entrant dans le mélangeur (en $mol.L^{-1}$)

$\mathbf{C_{Ce3+,B0}}$la concentration initiale en Ce^{3+} dans le mélange de co-nitrates entrant dans le mélangeur (en $mol.L^{-1}$)

$\mathbf{C_{Zr4+,B0}}$la concentration initiale en Zr^{4+} dans le mélange de co-nitrates entrant dans le mélangeur (en $mol.L^{-1}$)

$\mathbf{C_{H+,B0}}$la concentration initiale en H^+ dans le mélange de co-nitrates entrant dans le mélangeur (en mol.L^{-1})

$\mathbf{C_{NO3-,B0}}$la concentration initiale en NO_3^- dans le mélange de co-nitrates entrant dans le mélangeur (en mol.L^{-1})

$\mathbf{P_e}$: Probabilité d'engouffrement de la zone AM dans la zone BM définie par :

$$Si\ C_{NH_{3_{AM}}} + C_{NH_{3_{BM}}} > 4 * C_{Ce^{4+}{}_{AM}} + 4 * C_{Zr^{4+}{}_{AM}} + 3 * C_{Ce^{3+}{}_{AM}} + C_{H^+{}_{AM}} + 4 * C_{Ce^{4+}{}_{BM}} + 4 * C_{Zr^{4+}{}_{BM}} + 3 * C_{Ce^{3+}{}_{BM}} + C_{H^+{}_{BM}} \qquad alors\ \boldsymbol{Pe = 1}$$

$$Si\ C_{NH_{3_{AM}}} + C_{NH_{3_{BM}}} < 4 * C_{Ce^{4+}{}_{AM}} + 4 * C_{Zr^{4+}{}_{AM}} + 3 * C_{Ce^{3+}{}_{AM}} + C_{H^+{}_{AM}} + 4 * C_{Ce^{4+}{}_{BM}} + 4 * C_{Zr^{4+}{}_{BM}} + 3 * C_{Ce^{3+}{}_{BM}} + C_{H^+{}_{BM}} \qquad alors\ \boldsymbol{Pe = -1}$$

<u>Evolution des fractions de mélange :</u>

$$\frac{dX_{AM}}{dt} = EX_{A0}X_M(1 - X_M) + EPeX_{AM}\left(1 - \frac{X_{AM}}{X_M}\right)$$

$$\frac{dX_{BM}}{dt} = EX_{B0}X_M(1 - X_M) - EPeX_{BM}\left(1 - \frac{X_{BM}}{X_M}\right)$$

$$X_M = X_{AM} + X_{BM}$$

<u>Evolution des concentrations dans la zone de mélange riche en ammoniac :</u>

$$\frac{dC_{NH_3,AM}}{dt} = E\frac{X_{A0}X_M}{X_{AM}}(1 - X_M)\left(C_{NH_3,A0} - C_{IO_3^-,AM}\right) + E\left(1 - \frac{X_{AM}}{X_M}\right)\left(\frac{1 + Pe}{2}C_{NH_3,BM} - \frac{1 - Pe}{2}C_{NH_3,AM} - PeC_{NH_3,AM}\right)$$

$$\frac{dC_{Ce^{4+},AM}}{dt} = E\frac{X_{A0}X_M}{X_{AM}}(1 - X_M)\left(-C_{Ce^{4+},AM}\right) + E\left(1 - \frac{X_{AM}}{X_M}\right)\left(\frac{1 + Pe}{2}C_{Ce^{4+},BM} - \frac{1 - Pe}{2}C_{Ce^{4+},AM} - PeC_{Ce^{4+},AM}\right)$$

$$\frac{dC_{Ce^{3+},AM}}{dt} = E\frac{X_{A0}X_M}{X_{AM}}(1 - X_M)\left(-C_{Ce^{3+},AM}\right) + E\left(1 - \frac{X_{AM}}{X_M}\right)\left(\frac{1 + Pe}{2}C_{Ce^{3+},BM} - \frac{1 - Pe}{2}C_{Ce^{3+},AM} - PeC_{Ce^{3+},AM}\right)$$

$$\frac{dC_{Zr^{4+},AM}}{dt} = E\frac{X_{A0}X_M}{X_{AM}}(1-X_M)\left(-C_{Zr^{4+},AM}\right) + E\left(1-\frac{X_{AM}}{X_M}\right)\left(\frac{1+Pe}{2}C_{Zr^{4+},BM} - \frac{1-Pe}{2}C_{Zr^{4+},AM} - PeC_{Zr^{4+},AM}\right)$$

$$\frac{dC_{H^+,AM}}{dt} = E\frac{X_{A0}X_M}{X_{AM}}(1-X_M)\left(-C_{H^+,AM}\right) + E\left(1-\frac{X_{AM}}{X_M}\right)\left(\frac{1+Pe}{2}C_{H^+,BM} - \frac{1-Pe}{2}C_{H^+,AM} - PeC_{H^+,AM}\right)$$

$$\frac{dC_{NO_3^-,AM}}{dt} = E\frac{X_{A0}X_M}{X_{AM}}(1-X_M)\left(-C_{NO_3^-,AM}\right) + E\left(1-\frac{X_{AM}}{X_M}\right)\left(\frac{1+Pe}{2}C_{NO_3^-,BM} - \frac{1-Pe}{2}C_{NO_3^-,AM} - PeC_{NO_3^-,AM}\right)$$

<u>Evolution des concentrations dans la zone de mélange riche en mélange de co-nitrates :</u>

$$\frac{dC_{NH_3,BM}}{dt} = E\frac{X_{A0}X_M}{X_{AM}}(1-X_M)\left(-C_{NH_3,BM}\right) + E\left(1-\frac{X_{AM}}{X_M}\right)\left(\frac{1+Pe}{2}C_{NH_3,AM} - \frac{1-Pe}{2}C_{NH_3,BM} - PeC_{NH_3,BM}\right)$$

$$\frac{dC_{Ce^{4+},BM}}{dt} = E\frac{X_{B0}X_M}{X_{BM}}(1-X_M)\left(C_{Ce^{4+},B0} - C_{Ce^{4+},BM}\right) + E\left(1-\frac{X_{BM}}{X_M}\right)\left(\frac{1-Pe}{2}C_{Ce^{4+},AM} - \frac{1+Pe}{2}C_{Ce^{4+},BM} + PeC_{Ce^{4+},BM}\right)$$

$$\frac{dC_{Ce^{3+},BM}}{dt} = E\frac{X_{B0}X_M}{X_{BM}}(1-X_M)\left(C_{Ce^{3+},B0} - C_{Ce^{3+},BM}\right) + E\left(1-\frac{X_{BM}}{X_M}\right)\left(\frac{1-Pe}{2}C_{Ce^{3+},AM} - \frac{1+Pe}{2}C_{Ce^{3+},BM} + PeC_{Ce^{3+},BM}\right)$$

$$\frac{dC_{Zr^{4+},BM}}{dt} = E\frac{X_{B0}X_M}{X_{BM}}(1-X_M)\left(C_{Zr^{4+},B0} - C_{Zr^{4+},BM}\right) + E\left(1-\frac{X_{BM}}{X_M}\right)\left(\frac{1-Pe}{2}C_{Zr^{4+},AM} - \frac{1+Pe}{2}C_{Zr^{4+},BM} + PeC_{Zr^{4+},BM}\right)$$

$$\frac{dC_{NO_3^-,BM}}{dt} = E\frac{X_{B0}X_M}{X_{BM}}(1-X_M)\left(C_{NO_3^-,B0} - C_{NO_3^-,BM}\right) + E\left(1-\frac{X_{BM}}{X_M}\right)\left(\frac{1-Pe}{2}C_{NO_3^-,AM} - \frac{1+Pe}{2}C_{NO_3^-,BM} + PeC_{NO_3^-,BM}\right)$$

2. Algorithme de résolution

```
clear all

global CNH31;
global CNH32;
global CNO31;
global CCe1;
global CZr1;
global CCe31;
global CH31;
global P;
global E;


CNH31=0;
CNH32=3.8;
CNO31=3.21;
CCe1=0.52;
CZr1=0.19;
CH31=0.25;
CCe31=0.04;
P=1;
E=1700;

y0=zeros(15,1);
y0(1)=0.000001; %Xam
y0(2)=0.000001; %Xbm
y0(15)=2*0.000001;  %Xm
y0(3)=CNH32;
y0(10)=CNO31;
y0(11)=CCe1;
y0(12)=CZr1;
y0(13)=CCe31;
y0(14)=CH31;


stop=0;
j=1;
T=[];
Y=[,];
l=0;
T1=0;
T2=0;
pas=0.00003;
finter=0.17;
Ttot=[0:pas:finter];
length(Ttot)
pasdebut=0;
pasfin=pas;

G=[];
Penr=[];


M=diag([1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 0]);
options = odeset('Mass','M');
```

```
for i=1:length(Ttot)

[t,y] =
ode15s('modelebaldygaspeciation',[pasdebut:pas/10:pasfin],y0,options);

Penr(j)=P;
    Y(j,:)=y(length(t),:);

if
P*(y(length(t),3)+y(length(t),9))<P*(4*y(length(t),11)+4*y(length(t),12)+3*
y(length(t),13)+y(length(t),14)+4*y(length(t),5)+4*y(length(t),6)+3*y(lengt
h(t),7)+y(length(t),8))
F=P-2*P;
        P=F;
end
           y0(1)=y(length(t),1);
           y0(2)=y(length(t),2);
           y0(3)=y(length(t),3);
           y0(4)=y(length(t),4);
           y0(5)=y(length(t),5);
           y0(6)=y(length(t),6);
           y0(7)=y(length(t),7);
           y0(8)=y(length(t),8);
           y0(9)=y(length(t),9);
           y0(10)=y(length(t),10);
           y0(11)=y(length(t),11);
           y0(12)=y(length(t),12);
           y0(13)=y(length(t),13);
           y0(14)=y(length(t),14);
           y0(15)=y(length(t),15);
       pasdebut=pasfin;
       pasfin=pasdebut+pas;


    [out1 erreur1 SI1]=calcul_speciation_coprecipitation_NH3([y0(5) y0(6)
y0(7) y0(8) y0(3) y0(4)]);
    [out2 erreur2 SI2]=calcul_speciation_coprecipitation_NH3([y0(11) y0(12)
y0(13) y0(14) y0(9) y0(10)]);
spec_base(:,j)=out1;
    spec_acide(:,j)=out2;
SI(:,j)=SI1;
    SICe(:,j)=SI2;

    j=j+1

end

[out3 erreur3 SI3]=calcul_speciation_coprecipitation_NH3_preci([y0(5) y0(6)
y0(7) y0(8) y0(3) y0(4)]);
[out4 erreur4 SI4]=calcul_speciation_coprecipitation_NH3_preci([y0(11)
y0(12) y0(13) y0(14) y0(9) y0(10)]);
```

```
function out = modelebaldygaspeciation(t,y,flag)


Xa0=0.5;
Xb0=0.5;
```

```
global CNH31;
global CNH32;
global CNO31;
global CCe1;
global CZr1;
global CCe31;
global CH31;
global P;
global E;

if nargin < 3 | isempty(flag)

yp=zeros(15,1);

%Equations différentielles
yp(1)=E*y(15)*Xa0*(1-y(15))+E*P*y(1)*(1-y(1)/y(15));
yp(2)=E*y(15)*Xb0*(1-y(15))-E*P*y(2)*(1-y(2)/y(15));

%Equations différentielles concentrations paquet 1 riche en ammoniaque
yp(3)=E*Xa0*y(15)*(1-y(15))/y(1)*(CNH32-y(3))+E*(1-
y(1)/y(15))*((1+P)/2*y(9)-(1-P)/2*y(3)-P*y(3));
yp(4)=E*Xa0*y(15)*(1-y(15))/y(1)*(-y(4))+E*(1-y(1)/y(15))*((1+P)/2*y(10)-
(1-P)/2*y(4)-P*y(4));
yp(5)=E*Xa0*y(15)*(1-y(15))/y(1)*(-y(5))+E*(1-y(1)/y(15))*((1+P)/2*y(11)-
(1-P)/2*y(5)-P*y(5));
yp(6)=E*Xa0*y(15)*(1-y(15))/y(1)*(-y(6))+E*(1-y(1)/y(15))*((1+P)/2*y(12)-
(1-P)/2*y(6)-P*y(6));
yp(7)=E*Xa0*y(15)*(1-y(15))/y(1)*(-y(7))+E*(1-y(1)/y(15))*((1+P)/2*y(13)-
(1-P)/2*y(7)-P*y(7));
yp(8)=E*Xa0*y(15)*(1-y(15))/y(1)*(-y(8))+E*(1-y(1)/y(15))*((1+P)/2*y(14)-
(1-P)/2*y(8)-P*y(8));

%Equations différentielles concentrations paquet 2 riche en co-nitrates
yp(9)=E*Xb0*y(15)*(1-y(15))/y(2)*(-y(9))+E*(1-y(2)/y(15))*((1-P)/2*y(3)-
(1+P)/2*y(9)+P*y(9));
yp(10)=E*Xb0*y(15)*(1-y(15))/y(2)*(CNO31-y(10))+E*(1-y(2)/y(15))*((1-
P)/2*y(4)-(1+P)/2*y(10)+P*y(10));
yp(11)=E*Xb0*y(15)*(1-y(15))/y(2)*(CCe1-y(11))+E*(1-y(2)/y(15))*((1-
P)/2*y(5)-(1+P)/2*y(11)+P*y(11));
yp(12)=E*Xb0*y(15)*(1-y(15))/y(2)*(CZr1-y(12))+E*(1-y(2)/y(15))*((1-
P)/2*y(6)-(1+P)/2*y(12)+P*y(12));
yp(13)=E*Xb0*y(15)*(1-y(15))/y(2)*(CCe31-y(13))+E*(1-y(2)/y(15))*((1-
P)/2*y(7)-(1+P)/2*y(13)+P*y(13));
yp(14)=E*Xb0*y(15)*(1-y(15))/y(2)*(CH31-y(14))+E*(1-y(2)/y(15))*((1-
P)/2*y(8)-(1+P)/2*y(14)+P*y(14));

%Equations algébriques
yp(15)=y(1)+y(2)-y(15);

out=yp;

else
  switch(flag)
  case 'mass'
    out = diag([1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 0]);
  otherwise
    error(['Unknown flag ''' flag '''.']);
  end

end
```

Annexe 11 : Algorithme de modélisation du mélange couplée à une spéciation des espèces en réacteur semi-fermé agité

1. Modèle de mélange en réacteur semi-fermé agité appliqué à la précipitation de particules de cérium et de zirconium

Liste des variables :

E_{inj} : Paramètre d'engouffrement dans le volume V_{inj}(en s^{-1}).
E_b : Paramètre d'engouffrement dans le volume V_b (en s^{-1}).
$t_{S,inj}$: Temps de méso-mélange dans le volume V_{inj} (en s).
$t_{S,b}$: Temps de méso-mélange dans le volume V_b (en s).
X_m : Fraction volumique de la zone micro-mélangée.
$X_{méso}$: Fraction volumique de la zone méso-mélangée.
$X_{méso-1}$: Fraction volumique de la zone méso-mélangée de la goutte précédente.
$X_{réacteur}$: Fraction volumique de solution que ne s'est pas méso-mélangée
$C_{i,m}$: Concentration de l'espèce i dans la zone micro-mélangée (en $mol.L^{-1}$).
$C_{i,réacteur}$: Concentration de l'espèce i dans le réacteur en dehors de la zone méso-mélangée ($mol.L^{-1}$)
$C_{i,méso}$: Concentration de l'espèce i dans la zone méso-mélangée ($mol.L^{-1}$)
$C_{i,méso}$: Concentration de l'espèce i dans la zone méso-mélangée de la goutte précédente ($mol.L^{-1}$)

Evolution des fractions volumiques et des concentrations d'une goutte pour $\tau \in [0, t_C]$, :

$$\frac{dX_{méso}}{d\tau} = \frac{X_{méso}(X_{réacteur} + X_{méso-1})}{t_S}$$

$$\frac{dX_m}{d\tau} = EX_m(1 - \frac{X_m}{X_{méso}})$$

$$\frac{dC_{i,méso}}{d\tau} = \frac{1}{t_S}\left(X_{réacteur}\left(C_{i,réacteur} - C_{i,méso}\right) + X_{méso-1}\left(C_{i,méso-1} - C_{i,méso}\right)\right)$$

$$\frac{dC_{i,m}}{d\tau} = E\left(C_{i,méso} - C_{i,m}\right)$$

avec E = E_{inj} et t_S=$t_{S,inj}$pour $\tau < 0{,}05t_C$

E = E_b et t_S=$t_{S,b}$ pour τ $0{,}05t_C$

<u>Evolution des fractions volumiques et des concentrations d'une goutte pour $t \in [t_C, 2t_C]$, :</u>

$$\frac{dX_{méso}}{dt} = \left(\frac{0{,}05}{t_{S,inj}} + \frac{0{,}95}{t_{S,b}}\right) X_{méso} X_{réacteur}$$

$$\frac{dX_{méso}}{dt} = \left(0{,}05E_{inj} + 0{,}95E_b\right) X_m \left(1 - \frac{X_m}{X_{méso}}\right)$$

$$\frac{dC_{i,méso}}{dt} = \left(\frac{0{,}05}{t_{S,inj}} + \frac{0{,}95}{t_{S,b}}\right)\left(X_{réacteur}\left(C_{i,réacteur} - C_{i,méso}\right)\right)$$

$$\frac{dC_{i,m}}{dt} = \left(0{,}05E_{inj} + 0{,}95E_b\right)\left(C_{i,méso} - C_{i,m}\right)$$

2. Algorithme de résolution

2.1. Fonction Main

```
clear all

%Déclaration des variables globales utilisés dans les algorithmes de
%résolution du mélange

global CNH3b;
global CNO3b;
global CCeb;
global CZrb;
global CHb;
global CCe3b;
global E;
globalEinj;
globalEb;
global tmeso;
global tmesoinj;
globaltmesob;
global Xmeso1;
```

```
global CNO31;
global CNH31;
global CCe1;
global CZr1;
global CH1;
global CCe31;

%Volumes des solutions
V1=0.4*10^(-3);%Volume fond de cuve
Vb=0.4*10^(-3);%Volume total de solution à injecter

%Concentrations du bulk
CNH3b=3.8;
CNO3b=0;
CCeb=0;
CZrb=0;
CHb=0;
CCe3b=0;

%Concentrations dans la goutte
CNO3=3.21;
CCe=0.52;
CZr=0.19;
CCe3=0.04;
CH=0.25;

%Paramètres thermodynamiques
Q=3.33*10^(-7);    %Débit entrant
C1=2;              %Coefficients de circulation
C2=0.75;
N=600;             %Vitesse de rotation de l'agitateur
d=0.05;            %Diamètre agitateur
nu=0.963*10^(-6);  %Viscosité eau (22°C)
Np=1.3;            %Nombre de puissance
qc=C1*C2*N/60*d^3; %Débit de circulation
delta1=0.003;      %Echelles des turbulences delta1=0.15*hauteur turbine,
delta2=0.006;

l=0;
arret=0;

%Initialisation des vecteurs de l'ODE
y0=zeros(14,1);
y02=zeros(14,1);

%Initialisation des tableaux de sortie
Y=[,];
epsilon_tab=[];
E_tab=[];
E_glob=[];
tc_tab=[];
V_tab=[];
SI_Zr=[,];    %Sursaturation en Zr par paquet
SI_Ce=[,];    %Sursaturation en Ce par paquet
SI_Ce3=[,];    %Sursaturation en Ce3 par paquet
Xb_final=[,];
Xmeso_final=[,];
Ce_final=[,];
NO3_final=[,];
```

```
Zr_final=[,];
NH3_final=[,];
NH4_final=[,];
H_final=[,];
Ce3_final=[,];


M=diag([1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1]);
options = odeset('Mass','M');

%Initialisation tc pour première boucle
tc=V1/qc;
finter=tc;
pas=tc/100;
V0=Q*tc;
V00=V0;


%Initialisation temps première boucle
Ttot=[0:pas:finter];

%Mélange première goutte
if Vb>V0

    Vb=Vb-V0
    Ttot=[0:pas:finter];
    j=1;

    epsilon=Np*(N/60)^3*d^5/V1;
    E=0.058*(15*epsilon/nu)^(1/2);
    Eglob=0.058*(0.25*epsilon/nu)^(1/2);
    tms1=1/2*delta1^(2/3)/(15*epsilon)^(1/3);
    tms2=1/2*delta2^(2/3)/(0.25*epsilon)^(1/3);

    y0(1)=5*10^(-6);
    y0(2)=Q/(Q+qc);
    y0(3)=0;
    y0(4)=CNO3;
    y0(5)=CCe;
    y0(6)=CZr;
    y0(7)=CH;
    y0(8)=CCe3;
    y0(9)=0;
    y0(10)=CNO3;
    y0(11)=CCe;
    y0(12)=CZr;
    y0(13)=CH;
y0(14)=CCe3;

stop=0;
    Ttrans=0.05*finter;

    E_tab(l+1)=E;
E_glob(l+1)=Eglob;
    tms1_tab(l+1)=tms1;
    tms2_tab(l+1)=tms2;
    tc_tab(l+1)=tc;
    V_tab(l+1)=V1;
    epsilon_tab(l+1)=epsilon;
```

```
    V2=V1+V0;
    tmeso=tms1;
pasdebut=0;
    pasfin=pas;

    Y(j,:)=y0(:);

if l/500-floor(l/500)==0

    [out erreur SI]=calcul_speciation_coprecipitation_NH3([y0(11) y0(12)
      y0(14) y0(13) y0(9) y0(10)]);

    spe(:,j)=out;
    SI_Ce(l/500+1,j)=SI(1);
    SI_Zr(l/500+1,j)=SI(2);
    SI_Ce3(l/500+1,j)=SI(3);
Xb_final(l/500+1,j)=y0(1);
    NH4_final(l/500+1,j)=y0(7);
Ce_final(l/500+1,j)=y0(11);
NO3_final(l/500+1,j)=y0(10);
    Zr_final(l/500+1,j)=y0(12);
    NH3_final(l/500+1,j)=y0(9);
H_final(l/500+1,j)=y0(13);
    Ce3_final(l/500+1,j)=y0(14);
Xmeso_final(l/500+1,j)=y0(2);


end



for i=1:length(Ttot)-1


if(Ttot(i)>Ttrans)
E=Eglob;
      tmeso=tms2;
end

    [t,y]=ode15s('modelesemibatch',[pasdebut:pas/10:pasfin],y0,options);
    Y(j+1,:)=y(length(t),:);
           y0(1)=y(length(t),1);
           y0(2)=y(length(t),2);
           y0(3)=y(length(t),3);
           y0(4)=y(length(t),4);
           y0(5)=y(length(t),5);
           y0(6)=y(length(t),6);
           y0(7)=y(length(t),7);
           y0(8)=y(length(t),8);
           y0(9)=y(length(t),9);
           y0(10)=y(length(t),10);
           y0(11)=y(length(t),11);
           y0(12)=y(length(t),12);
           y0(13)=y(length(t),13);
           y0(14)=y(length(t),14);
pasdebut=pasfin;
    pasfin=pasdebut+pas;
```

```
if l/500-floor(l/500)==0

      if stop==0
[out erreur SI]=calcul_speciation_coprecipitation_NH3([y0(11)
      y0(12) y0(14) y0(13) y0(9) y0(10)]);
            if SI(1)>100 && SI(2)>100 && SI(3)>100 && j/10-floor(j/10)==0
            stop=1;
            end
      end

      if stop==1
            if j/10-floor(j/10)==0
                [out erreur SI]=
      calcul_speciation_coprecipitation_NH3([y0(11) y0(12) y0(14) y0(13) y
      0(9) y0(10)]);
            else
                SI(1)=0;
                SI(2)=0;
                SI(3)=0;
            end
      end

end

if i==length(Ttot)-1
[out erreur SI]=calcul_speciation_coprecipitation_NH3_preci([y0(11) y0(12)
y0(14) y0(13) y0(9) y0(10)]);
        Xmeso1=y0(2);
%Calcul des concentrations d'échange pour la seconde goutte
      if y0(2)~=y0(1)
      CNH3out=(y0(2)*y0(3)-y0(1)*y0(9))/(y0(2)-y0(1));
      CNO3out=(y0(2)*y0(4)-y0(1)*y0(10))/(y0(2)-y0(1));
      CCeout=(y0(2)*y0(5)-y0(1)*y0(11))/(y0(2)-y0(1));
      CZrout=(y0(2)*y0(6)-y0(1)*y0(12))/(y0(2)-y0(1));
      CHout=(y0(2)*y0(7)-y0(1)*y0(13))/(y0(2)-y0(1));
      CCe3out=(y0(2)*y0(8)-y0(1)*y0(14))/(y0(2)-y0(1));


      CCe2=out(1)+out(8)+out(9)+out(10)+2*out(11)+out(18)+out(19)+out(20)+o
ut(21)+out(22)+out(31);
      CZr2=out(2)+out(12)+out(13)+out(14)+4*out(15)+out(23)+out(24)+out(25)
+out(26)+3*out(28)+4*out(29)+3*out(30);
      CNH32=out(5)+out(7);
      CNO32=out(6)+out(18)+2*out(19)+3*out(20)+4*out(21)+5*out(22)+out(27)+
out(23)+2*out(24)+3*out(25)+4*out(26);
      CH2=out(4)+out(7)-out(8)-2*out(9)-3*out(10)-2*out(11)-out(12)-
2*out(13)-4*out(14)-8*out(15)-out(16)-2*out(17)-4*out(28)-15*out(29)-
9*out(30)-4*out(31);
      CCe32=out(3)+out(16)+out(17)+out(27);

CNH31=(y0(1)*CNH32+(y0(2)-y0(1))*CNH3out)/y0(2);
      CNO31=(y0(1)*CNO32+(y0(2)-y0(1))*CNO3out)/y0(2);
      CCe1=(y0(1)*CCe2+(y0(2)-y0(1))*CCeout)/y0(2);
      CZr1=(y0(1)*CZr2+(y0(2)-y0(1))*CZrout)/y0(2);
      CH1=(y0(1)*CH2+(y0(2)-y0(1))*CHout)/y0(2);
      CCe31=(y0(1)*CCe32+(y0(2)-y0(1))*CCe3out)/y0(2);

else

CCe1=out(1)+out(8)+out(9)+out(10)+2*out(11)+out(18)+out(19)+out(20)+out(21)
+out(22)+out(31);
```

```
CZr1=out(2)+out(12)+out(13)+out(14)+4*out(15)+out(23)+out(24)+out(25)+out(2
6)+3*out(28)+4*out(29)+3*out(30);
CNH31=out(5)+out(7);
CNO31=out(6)+out(18)+2*out(19)+3*out(20)+4*out(21)+5*out(22)+out(27)+out(23
)+2*out(24)+3*out(25)+4*out(26);
CH1=out(4)+out(7)-out(8)-2*out(9)-3*out(10)-2*out(11)-out(12)-2*out(13)-
4*out(14)-8*out(15)-out(16)-2*out(17)-4*out(28)-15*out(29)-9*out(30)-
4*out(31);
CCe31=out(3)+out(16)+out(17)+out(27);

end
end

if l/500-floor(l/500)==0

spe(:,j+1)=out;
SI_Ce(l/500+1,j+1)=SI(1);
    SI_Zr(l/500+1,j+1)=SI(2);
    SI_Ce3(l/500+1,j+1)=SI(3);
Xb_final(l/500+1,j+1)=y(length(t),1);
NH4_final(l/500+1,j+1)=out(7);
    Ce_final(l/500+1,j+1)=y(length(t),11);
    NO3_final(l/500+1,j+1)=y(length(t),10);
    Zr_final(l/500+1,j+1)=y(length(t),12);
    NH3_final(l/500+1,j+1)=y(length(t),9);
    H_final(l/500+1,j+1)=y(length(t),13);
    Ce3_final(l/500+1,j+1)=y(length(t),14);
    Xmeso_final(l/500+1,j+1)=y(length(t),2);

T_tab(l/500+1,:)=Ttot(:);
end

    j=j+1;
end

speciation{l/500+1,1}=spe;

finter2=finter;
pasdebut2=finter2;

V1=V2;
l=l+1;
V00=V0;
j1=j;
T=Ttot;
Y5=Y;

else
    c='Volume injecté trop petit'

end
test=1

%Boucle de modélisation du mélange et des spéciations pour toutes les
%gouttes entrant dans le réacteur (sauf la première qui sert
%d'initialisation des variables). La boucle se poursuit jusqu'à ce que le
%volume de solution injecté soit inférieur à 10^-8m^3)
while (Vb>10^(-8))
```

```
tc=V1/qc;
finter=tc;
pas=tc/100;
V0=Q*tc;
Vb=Vb-V0

epsilon=Np*(N/60)^3*d^5/V1;
E=0.058*(15*epsilon/nu)^(1/2);
Eglob=0.058*(0.25*epsilon/nu)^(1/2);
tms1=1/2*delta1^(2/3)/(15*epsilon)^(1/3);
tms2=1/2*delta2^(2/3)/(0.25*epsilon)^(1/3);

Einj=E;
Eb=Eglob;
tmesoinj=tms1;
tmesob=tms2;

Ttot=[0:pas:finter];
j=1;

%Initialisation de la goutte entrant dans le réacteur
y02(1)=5*10^(-6);
y02(9)=Q/(Q+qc);
y02(3)=0;
y02(4)=CNO3;
y02(5)=CCe;
y02(6)=CZr;
y02(7)=CH;
y02(8)=CCe3;
y02(9)=0;
y02(10)=CNO3;
y02(11)=CCe;
y02(12)=CZr;
y02(13)=CH;
y02(14)=CCe3;

stop=0;
stop2=0;
Ttrans=0.05*finter;

E_tab(l+1)=E;
E_glob(l+1)=Eglob;
tms1_tab(l+1)=tms1;
tms2_tab(l+1)=tms2;
tc_tab(l+1)=tc;
V_tab(l+1)=V1;
epsilon_tab(l+1)=epsilon;

tmeso=tms1;
pasdebut=0;
pasfin=pas;
pasfin2=pasdebut2+pas;

if l/500-floor(l/500)==0

[out erreur SI]=calcul_speciation_coprecipitation_NH3([y02(11) y02(12)
y02(14) y02(13) y02(9) y02(10)]);

    spe2(:,j)=out;
```

```
    SI_Ce(l/500+1,j)=SI(1);
    SI_Zr(l/500+1,j)=SI(2);
    SI_Ce3(l/500+1,j)=SI(3);
Xb_final(l/500+1,j)=y02(1);
    NH4_final(l/500+1,j)=out(7);
Ce_final(l/500+1,j)=y02(11);
NO3_final(l/500+1,j)=y02(10);
    Zr_final(l/500+1,j)=y02(12);
    NH3_final(l/500+1,j)=y02(9);
H_final(l/500+1,j)=y02(13);
    Ce3_final(l/500+1,j)=y02(14);
Xmeso_final(l/500+1,j)=y02(2);

end

    Y2(j,:)=y02(:);
    Y=Y5;


for i=1:length(Ttot)-1

if(Ttot(i)>Ttrans)
       E=Eglob;
tmeso=tms2;
end

%Résolution du système d'équations différentielles représentant le mélange
%pour deux gouttes simultanément
[t2,y2]=ode15s('modelesemibatch2',[pasdebut:pas/10:pasfin],y02,options);
[t,y]=ode15s('modelesemibatch3',[pasdebut2:pas/10:pasfin2],y0,options);
    Y(j1+j,:)=y(length(t),:);
    Y2(j+1,:)=y2(length(t2),:);
           y0(1)=y(length(t),1);
           y0(2)=y(length(t),2);
           y0(3)=y(length(t),3);
           y0(4)=y(length(t),4);
           y0(5)=y(length(t),5);
           y0(6)=y(length(t),6);
           y0(7)=y(length(t),7);
           y0(8)=y(length(t),8);
           y0(9)=y(length(t),9);
           y0(10)=y(length(t),10);
           y0(11)=y(length(t),11);
           y0(12)=y(length(t),12);
           y0(13)=y(length(t),13);
           y0(14)=y(length(t),14);

           y02(1)=y2(length(t2),1);
           y02(2)=y2(length(t2),2);
           y02(3)=y2(length(t2),3);
           y02(4)=y2(length(t2),4);
           y02(5)=y2(length(t2),5);
           y02(6)=y2(length(t2),6);
           y02(7)=y2(length(t2),7);
           y02(8)=y2(length(t2),8);
           y02(9)=y2(length(t2),9);
           y02(10)=y2(length(t2),10);
           y02(11)=y2(length(t2),11);
           y02(12)=y2(length(t2),12);
           y02(13)=y2(length(t2),13);
           y02(14)=y2(length(t2),14);
```

```
    pasdebut=pasfin;
    pasfin=pasdebut+pas;

    pasdebut2=pasfin2;
    pasfin2=pasdebut2+pas;


    CCe1=y0(11);
    CZr1=y0(12);
    CNH31=y0(9);
    CNO31=y0(10);
    CH1=y0(13);
    CCe31=y0(14);
Xmeso1=y0(2);


if l/500-floor(l/500)==0
if arret==0
      test=test+1
      [out erreur SI]=calcul_speciation_coprecipitation_NH3_preci([y0(11)
y0(12) y0(14) y0(13) y0(9) y0(10)]);

      Xmeso1=y0(2);
      if y0(2)~=y0(1) CNH3out=(y0(2)*y0(3)-y0(1)*y0(9))/(y0(2)-y0(1));
      CNO3out=(y0(2)*y0(4)-y0(1)*y0(10))/(y0(2)-y0(1));
      CCeout=(y0(2)*y0(5)-y0(1)*y0(11))/(y0(2)-y0(1));
      CZrout=(y0(2)*y0(6)-y0(1)*y0(12))/(y0(2)-y0(1));
      CHout=(y0(2)*y0(7)-y0(1)*y0(13))/(y0(2)-y0(1));
      CCe3out=(y0(2)*y0(8)-y0(1)*y0(14))/(y0(2)-y0(1));

      CCe2=out(1)+out(8)+out(9)+out(10)+2*out(11)+out(18)+out(19)+out(20)+o
ut(21)+out(22)+out(31);
      CZr2=out(2)+out(12)+out(13)+out(14)+4*out(15)+out(23)+out(24)+out(25)
+out(26)+3*out(28)+4*out(29)+3*out(30);
CNH32=out(5)+out(7);
      CNO32=out(6)+out(18)+2*out(19)+3*out(20)+4*out(21)+5*out(22)+out(27)+
out(23)+2*out(24)+3*out(25)+4*out(26);
      CH2=out(4)+out(7)-out(8)-2*out(9)-3*out(10)-2*out(11)-out(12)-
2*out(13)-4*out(14)-8*out(15)-out(16)-2*out(17)-4*out(28)-15*out(29)-
9*out(30)-4*out(31);
      CCe32=out(3)+out(16)+out(17)+out(27);

CNH31=(y0(1)*CNH32+(y0(2)-y0(1))*CNH3out)/y0(2);
      CNO31=(y0(1)*CNO32+(y0(2)-y0(1))*CNO3out)/y0(2);
      CCe1=(y0(1)*CCe2+(y0(2)-y0(1))*CCeout)/y0(2);
      CZr1=(y0(1)*CZr2+(y0(2)-y0(1))*CZrout)/y0(2);
      CH1=(y0(1)*CH2+(y0(2)-y0(1))*CHout)/y0(2);
      CCe31=(y0(1)*CCe32+(y0(2)-y0(1))*CCe3out)/y0(2);

else
      CCe1=out(1)+out(8)+out(9)+out(10)+2*out(11)+out(18)+out(19)+out(20)+o
ut(21)+out(22)+out(31);
      CZr1=out(2)+out(12)+out(13)+out(14)+4*out(15)+out(23)+out(24)+out(25)
+out(26)+3*out(28)+4*out(29)+3*out(30);
      CNH31=out(5)+out(7);
      CNO31=out(6)+out(18)+2*out(19)+3*out(20)+4*out(21)+5*out(22)+out(27)+
out(23)+2*out(24)+3*out(25)+4*out(26);
      CH1=out(4)+out(7)-out(8)-2*out(9)-3*out(10)-2*out(11)-out(12)-
2*out(13)-4*out(14)-8*out(15)-out(16)-2*out(17)-4*out(28)-15*out(29)-
9*out(30)-4*out(31);
CCe31=out(3)+out(16)+out(17)+out(27);
```

```
      end
end
end

ifl/500-floor(l/500)==0
if stop==0
[out2 erreur2 SI2]=calcul_speciation_coprecipitation_NH3([y02(11) y02(12)
y02(14) y02(13) y02(9) y02(10)]);
if SI2(1)>100 && SI2(2)>100 && SI2(3)>100 && j/10-floor(j/10)==0
stop=1;
end
end

if stop==1
if j/10-floor(j/10)==0
[out2 erreur2 SI2]=calcul_speciation_coprecipitation_NH3([y02(11) y02(12)
y02(14) y02(13) y02(9) y02(10)]);
else
                SI2(1)=0;
                SI2(2)=0;
                SI2(3)=0;
end
end

end

if (l-1)/500-floor((l-1)/500)==0
if stop2==0
        [out erreur SI]=calcul_speciation_coprecipitation_NH3([y0(11)
y0(12) y0(14) y0(13) y0(9) y0(10)]);
if SI(1)>100 && SI(2)>100 && SI(3)>100 && j/10-floor(j/10)==0
stop2=1;
end
end

if stop2==1
if j/10-floor(j/10)==0
[out erreur SI]=calcul_speciation_coprecipitation_NH3([y0(11) y0(12) y0(14)
y0(13) y0(9) y0(10)]);
else
                SI(1)=0;
                SI(2)=0;
                SI(3)=0;
end
end

end

if i==length(Ttot)-1
        [out erreur
SI]=calcul_speciation_coprecipitation_NH3_preci([CCe*V00/V2+CCeb*(V1-
V00)/V2 CZr*V00/V2+CZrb*(V1-V00)/V2 CCe3*V00/V2+CCe3b*(V1-V00)/V2
CH*V00/V2+CHb*(V1-V00)/V2 CNH3b*(V1-V00)/V2 CNO3*V00/V2+CNO3b*(V1-
V00)/V2]);
end
if i==length(Ttot)-1
[out2 erreur2 SI2]=calcul_speciation_coprecipitation_NH3_preci([y02(11)
y02(12) y02(14) y02(13) y02(9) y02(10)]);
      Xmeso1=y02(2);
if y02(2)~=y02(1)
```

```
      CNH3out=(y02(2)*y02(3)-y02(1)*y02(9))/(y02(2)-y02(1));
      CNO3out=(y02(2)*y02(4)-y02(1)*y02(10))/(y02(2)-y02(1));
      CCeout=(y02(2)*y02(5)-y02(1)*y02(11))/(y02(2)-y02(1));
      CZrout=(y02(2)*y02(6)-y02(1)*y02(12))/(y02(2)-y02(1));
      CHout=(y02(2)*y02(7)-y02(1)*y02(13))/(y02(2)-y02(1));
      CCe3out=(y02(2)*y02(8)-y02(1)*y02(14))/(y02(2)-y02(1));

      CCe2=out2(1)+out2(8)+out2(9)+out2(10)+2*out2(11)+out2(18)+out2(19)+ou
t2(20)+out2(21)+out2(22)+out2(31);
      CZr2=out2(2)+out2(12)+out2(13)+out2(14)+4*out2(15)+out2(23)+out2(24)+
out2(25)+out2(26)+3*out2(28)+4*out2(29)+3*out2(30);
CNH32=out2(5)+out2(7);
      CNO32=out2(6)+out2(18)+2*out2(19)+3*out2(20)+4*out2(21)+5*out2(22)+ou
t2(27)+out2(23)+2*out2(24)+3*out2(25)+4*out2(26);
      CH2=out2(4)+out2(7)-out2(8)-2*out2(9)-3*out2(10)-2*out2(11)-out2(12)-
2*out2(13)-4*out2(14)-8*out2(15)-out2(16)-2*out2(17)-4*out2(28)-
15*out2(29)-9*out2(30)-4*out2(31);
      CCe32=out2(3)+out2(16)+out2(17)+out2(27);

CNH31=(y02(1)*CNH32+(y02(2)-y02(1))*CNH3out)/y02(2);
      CNO31=(y02(1)*CNO32+(y02(2)-y02(1))*CNO3out)/y02(2);
      CCe1=(y02(1)*CCe2+(y02(2)-y02(1))*CCeout)/y02(2);
      CZr1=(y02(1)*CZr2+(y02(2)-y02(1))*CZrout)/y02(2);
      CH1=(y02(1)*CH2+(y02(2)-y02(1))*CHout)/y02(2);
      CCe31=(y02(1)*CCe32+(y02(2)-y02(1))*CCe3out)/y02(2);

else

CCe1=out2(1)+out2(8)+out2(9)+out2(10)+2*out2(11)+out2(18)+out2(19)+out2(20)
+out2(21)+out2(22)+out2(31);
CZr1=out2(2)+out2(12)+out2(13)+out2(14)+4*out2(15)+out2(23)+out2(24)+out2(2
5)+out2(26)+3*out2(28)+4*out2(29)+3*out2(30);
CNH31=out2(5)+out2(7);
CNO31=out2(6)+out2(18)+2*out2(19)+3*out2(20)+4*out2(21)+5*out2(22)+out2(27)
+out2(23)+2*out2(24)+3*out2(25)+4*out2(26);
CH1=out2(4)+out2(7)-out2(8)-2*out2(9)-3*out2(10)-2*out2(11)-out2(12)-
2*out2(13)-4*out2(14)-8*out2(15)-out2(16)-2*out2(17)-4*out2(28)-
15*out2(29)-9*out2(30)-4*out2(31);
CCe31=out2(3)+out2(16)+out2(17)+out2(27);

end

end


if (l-1)/500-floor((l-1)/500)==0

        c='youpi'
spe(:,j1+j)=out;
SI_Ce((l-1)/500+1,j1+j)=SI(1);
    SI_Zr((l-1)/500+1,j1+j)=SI(2);
    SI_Ce3((l-1)/500+1,j1+j)=SI(3);
Xb_final((l-1)/500+1,j1+j)=y(length(t),1);
NH4_final((l-1)/500+1,j1+j)=out(7);
    Ce_final((l-1)/500+1,j1+j)=y(length(t),11);
    NO3_final((l-1)/500+1,j1+j)=y(length(t),10);
    Zr_final((l-1)/500+1,j1+j)=y(length(t),12);
    NH3_final((l-1)/500+1,j1+j)=y(length(t),9);
    H_final((l-1)/500+1,j1+j)=y(length(t),13);
Ce3_final((l-1)/500+1,j1+j)=y(length(t),14);
    Xmeso_final((l-1)/500+1,j1+j)=y(length(t),2);
```

```
T_tab((l-1)/500+1,j1+j)=pasdebut2;

end

if (l)/500-floor((l)/500)==0

spe2(:,j+1)=out2;
    SI_Ce(l/500+1,j+1)=SI2(1);
    SI_Zr(l/500+1,j+1)=SI2(2);
    SI_Ce3(l/500+1,j+1)=SI2(3);
Xb_final(l/500+1,j+1)=y2(length(t2),1);
    NH4_final(l/500+1,j+1)=out2(7);
    Ce_final(l/500+1,j+1)=y2(length(t2),11);
    NO3_final(l/500+1,j+1)=y2(length(t2),10);
    Zr_final(l/500+1,j+1)=y2(length(t2),12);
    NH3_final(l/500+1,j+1)=y2(length(t2),9);
    H_final(l/500+1,j+1)=y2(length(t2),13);
    Ce3_final(l/500+1,j+1)=y2(length(t2),14);
    Xmeso_final(l/500+1,j+1)=y2(length(t2),2);

    T_tab(l/500+1,i)=Ttot(i);

end

    T(j1+j)=pasdebut2;
    j=j+1;

end

for i=1:length(Y)
if i<=length(Y2)
        Y3(i,:)=Y(i,:);

else
        Y3(i,:)=Y(i,:);
end
end

CCeb=out(1)+out(8)+out(9)+out(10)+2*out(11)+out(18)+out(19)+out(20)+out(21)
+out(22)+out(31);
CZrb=out(2)+out(12)+out(13)+out(14)+4*out(15)+out(23)+out(24)+out(25)+out(2
6)+3*out(28)+4*out(29)+3*out(30);
CNH3b=out(5)+out(7);
CNO3b=out(6)+out(18)+2*out(19)+3*out(20)+4*out(21)+5*out(22)+out(27)+out(23
)+2*out(24)+3*out(25)+4*out(26);
CHb=out(4)+out(7)-out(8)-2*out(9)-3*out(10)-2*out(11)-out(12)-2*out(13)-
4*out(14)-8*out(15)-out(16)-2*out(17)-4*out(28)-15*out(29)-9*out(30)-
4*out(31);
CCe3b=out(3)+out(16)+out(17)+out(27);

y0=y02;

if (l-1)/500-floor((l-1)/500)==0
    speciation{(l-1)/500+1,2}=spe;
end

if (l)/500-floor((l)/500)==0
    speciation{l/500+1,1}=spe2;
end
```

```
finter2=finter;
pasdebut2=finter2;
V2=V1+V0;
V00=V0;
V1=V2;
l=l+1;
j1=j;
epsilon2=epsilon;
arret=0;


Y5=Y2;

T2=T;
T=Ttot;


end
```

2.2. Modèle mélange de la première goutte entrant dans le réacteur

```
function out = modelesemibatch(t,y,flag)

global CNO3b;
global CNH3b;
global CCeb;
global CZrb;
global CCe3b;
global CHb;
global E;
global tmeso;

if nargin < 3 | isempty(flag)

yp=zeros(14,1);

    yp(1)=E*(1-y(1)/y(2))*y(1);
    yp(2)=1/tmeso*(1-y(2))*y(2);

    yp(3)=1/tmeso*(1-y(2))*(CNH3b-y(3));
    yp(4)=1/tmeso*(1-y(2))*(CNO3b-y(4));
    yp(5)=1/tmeso*(1-y(2))*(CCeb-y(5));
    yp(6)=1/tmeso*(1-y(2))*(CZrb-y(6));
    yp(7)=1/tmeso*(1-y(2))*(CHb-y(7));
    yp(8)=1/tmeso*(1-y(2))*(CCe3b-y(8));

    yp(9)=E*(y(3)-y(9));
    yp(10)=E*(y(4)-y(10));
    yp(11)=E*(y(5)-y(11));
    yp(12)=E*(y(6)-y(12));
    yp(13)=E*(y(7)-y(13));
    yp(14)=E*(y(8)-y(14));

out=yp;

else
```

```
      switch(flag)
      case'mass'
            out = diag([1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1]);
      otherwise
            error(['Unknown flag ''' flag '''.']);
      end

end
```

2.3. Modèle mélange d'une goutte avec une autre goutte et le reste du réacteur

```
function out = modelesemibatch2(t,y,flag)

global CNH3b;
global CNO3b;
global CCeb;
global CZrb;
global CHb;
global CCe3b;
global E;
global tmeso;
globalXmeso;
global CNO31;
global CNH31;
global CCe1;
global CZr1;
global CH1;
global CCe31;

if nargin < 3 | isempty(flag)

    yp=zeros(14,1);

%Evolution zone de micro-mélange
    yp(1)=E*(1-y(1)/y(2))*y(1);

    %Evolution zone de méso-mélange
    yp(2)=1/tmeso*y(2)*(1-y(2));

    %Evolution concentration dans environnement
    yp(3)=1/tmeso*(Xmeso1*(CNH31-y(3))+(1-Xmeso1)*(CNH3b-y(3)));
    yp(4)=1/tmeso*(Xmeso1*(CNO31-y(4))+(1-Xmeso1)*(CNO3b-y(4)));
    yp(5)=1/tmeso*(Xmeso1*(CCe1-y(5))+(1-Xmeso1)*(CCeb-y(5)));
    yp(6)=1/tmeso*(Xmeso1*(CZr1-y(6))+(1-Xmeso1)*(CZrb-y(6)));
    yp(7)=1/tmeso*(Xmeso1*(CH1-y(7))+(1-Xmeso1)*(CHb-y(7)));
    yp(8)=1/tmeso*(Xmeso1*(CCe31-y(8))+(1-Xmeso1)*(CCe3b-y(8)));

    %Evolution concentrations dans zone micro-mélange1
    yp(9)=E*(y(3)-y(9));
    yp(10)=E*(y(4)-y(10));
    yp(11)=E*(y(5)-y(11));
    yp(12)=E*(y(6)-y(12));
    yp(13)=E*(y(7)-y(13));
    yp(14)=E*(y(8)-y(14));


out=yp;
```

```
else
      switch(flag)
      case'mass'
            out = diag([1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1]);
      otherwise
            error(['Unknown flag ''' flag '''.']);
      end

end
```

2.4.Modèle de mélange d'une goutte après un temps t_C

```
function out = modelesemibatch(t,y,flag)

global CNO3b;
global CNH3b;
global CCeb;
global CZrb;
global CCe3b;
global CHb;
global Einj;
global Eb;
global tmesoinj;
global tmesob;

if nargin < 3 | isempty(flag)

yp=zeros(14,1);

    yp(1)=Einj*(1-y(1)/y(2))*y(1)*0.05+Eb*(1-y(1)/y(2))*y(1)*0.95;
    yp(2)=1/tmesob*(1-y(2))*y(2)*0.95+1/tmesoinj*(1-y(2))*y(2)*0.05;

    yp(3)=1/tmesoinj*(1-y(2))*(CNH3b-y(3))*0.05+1/tmesob*(1-y(2))*(CNH3b-
y(3))*0.95;
    yp(4)=1/tmesoinj*(1-y(2))*(CNO3b-y(4))*0.05+1/tmesob*(1-y(2))*(CNO3b-
y(4))*0.95;
    yp(5)=1/tmesoinj*(1-y(2))*(CCeb-y(5))*0.05+1/tmesob*(1-y(2))*(CCeb-
y(5))*0.95;
    yp(6)=1/tmesoinj*(1-y(2))*(CZrb-y(6))*0.05+1/tmesob*(1-y(2))*(CZrb-
y(6))*0.95;
    yp(7)=1/tmesoinj*(1-y(2))*(CHb-y(7))*0.05+1/tmesob*(1-y(2))*(CHb-
y(7))*0.95;
    yp(8)=1/tmesoinj*(1-y(2))*(CCe3b-y(8))*0.05+1/tmesob*(1-y(2))*(CCe3b-
y(8))*0.95;

    yp(9)=Einj*(y(3)-y(9))*0.05+Eb*(y(3)-y(9))*0.95;
    yp(10)=Einj*(y(4)-y(10))*0.05+Eb*(y(4)-y(10))*0.95;
    yp(11)=Einj*(y(5)-y(11))*0.05+Eb*(y(5)-y(11))*0.95;
    yp(12)=Einj*(y(6)-y(12))*0.05+Eb*(y(6)-y(12))*0.95;
    yp(13)=Einj*(y(7)-y(13))*0.05+Eb*(y(7)-y(13))*0.95;
    yp(14)=Einj*(y(8)-y(14))*0.05+Eb*(y(8)-y(14))*0.95;

out=yp;
```

```
else
      switch(flag)
      case'mass'
            out = diag([1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1]);
      otherwise
            error(['Unknown flag ''' flag '''.']);
      end

end
```

Annexe 12 : Modélisation du mélange couplée à une spéciation des espèces : bilans de matière et concentrations finales

1. Bilans de matière à respecter en mélangeur rapide

Les modélisations en mélangeur rapide sont réalisées à iso-débit des solutions entrantes. Lorsque le mélange est terminé, une partie des ions métalliques a été consommée pour former les espèces précipitées. Il n'est alors pas possible de réaliser des bilans de matière directs sur ces composés. Néanmoins, l'apparitiondes précipités et des complexes hydroxydes de cérium ou de zirconium s'accompagne de la formation d'ions H^+ eux-mêmes consommés par l'ammoniac pour former des ions ammonium. Ainsi, les bilans de matière suivants doivent être respectés pour les nitrates, l'ammoniac et les ions ammonium :

$$C_{NO_3^-,0} = 2\left(C_{NO_3^-,f} + \sum_{i=1}^{5} i\, C_{Ce(IV)(NO_3^-)_i^{(4-i)+},f} + \sum_{i=1}^{4} i\, C_{Zr(IV)(NO_3^-)_i^{(4-i)+},f} + C_{Ce(III)(NO_3^-)^{2+},f}\right)$$

$$\begin{aligned} C_{NH_3,0} &= 2\left(C_{NH_3,f} + C_{NH_4^+,f}\right) \\ &= 2\left(C_{NH_3,f} + \left(\frac{C_{H^+,0}}{2} - C_{H^+,f}\right) + 4\left(\frac{C_{Ce^{4+},0}}{2} - C_{Ce(IV),f}\right) + 4\left(\frac{C_{Zr(IV),0}}{2} - C_{Zr(IV),f}\right)\right. \\ &\quad + 3\left(\frac{C_{Ce(III),0}}{2} - C_{Ce(III),f}\right) + \sum_{i=1}^{4} iC_{Ce(IV)(OH)_i^{(4-i)+},f} + 2C_{Ce(IV)_2(OH)_2^{6+},f} \\ &\quad + \sum_{i=1}^{2} iC_{Zr(IV)(OH)_i^{(4-i)+},f} + 4C_{Zr(IV)(OH)_4,f} + 8C_{Zr(IV)_4(OH)_8^{8+},f} + 4C_{Zr(IV)_3(OH)_4^{8+},f} \\ &\quad \left. + 15C_{Zr(IV)_4(OH)_{15}^{+},f} + 9C_{Zr(IV)_3(OH)_9^{3+},f} + \sum_{i=1}^{2} iC_{Ce(III)(OH)_i^{(3-i)+},f}\right) \end{aligned}$$

$$C_{Ce(IV),f} = C_{Ce^{4+},f} + \sum_{i=1}^{4} C_{Ce(IV)(OH)_i^{(4-i)+},f} + \sum_{i=1}^{5} C_{Ce(IV)(NO_3^-)_i^{(4-i)+},f} + 2C_{Ce(IV)_2(OH)_2^{6+},f}$$

$$\begin{aligned} C_{Zr(IV),f} &= C_{Zr^{4+},f} + \sum_{i=1}^{4} C_{Zr(IV)(NO_3^-)_i^{(4-i)+},f} + \sum_{i=1}^{2} C_{Zr(IV)(OH)_i^{(4-i)+},f} + 4C_{Zr(IV)(OH)_4,f} \\ &\quad + 4C_{Zr(IV)_4(OH)_8^{8+},f} + 3C_{Zr(IV)_3(OH)_4^{8+},f} + 4C_{Zr(IV)_4(OH)_{15}^{+},f} + 3C_{Zr(IV)_3(OH)_9^{3+},f} \end{aligned}$$

$$C_{Ce(III),f} = C_{Ce^{3+},f} + C_{Ce(III)(NO_3^-)^{2+},f} + \sum_{i=1}^{2} C_{Ce(III)(OH)_i^{(3-i)+},f}$$

La concentration de l'espèce i lorsque le mélange est terminé est notée avec l'indice f. La concentration de l'espèce i dans les solutions initiales est notée avec un indice 0.

2. Bilans de matière à respecter en réacteur semi-fermé agité.

Soit $V_{sol,inj}$ le volume du mélange de co-nitrates injecté dans le réacteur semi-fermé agité et $V_{réacteur,0}$ le volume initial de la solution en pied de cuve du réacteur. De même que pour la modélisation de la précipitation en mélangeur rapide, les bilans de matière suivants doivent être respectés en réacteur semi-fermé agité :

$$C_{NO_3^-,0}V_{sol,inj} = \left(V_{réacteur,0} + V_{sol,inj}\right)\left(C_{NO_3^-,f} + \sum_{i=1}^{5} i\, C_{Ce(IV)(NO_3^-)_i^{(4-i)+},f} + \sum_{i=1}^{4} i\, C_{Zr(IV)(NO_3^-)_i^{(4-i)+},f} + C_{Ce(III)(NO_3^-)^{2+},f}\right)$$

$$\begin{aligned}
C_{NH_3,0}V_{réacteur,0} &= \left(V_{réacteur,0} + V_{sol,inj}\right)\left(C_{NH_3,f} + C_{NH_4^+,f}\right) \\
&= \left(V_{réacteur,0} + V_{sol,inj}\right)\Bigg(C_{NH_3,f} + \sum_{i=1}^{4} iC_{Ce(IV)(OH)_i^{(4-i)+},f} + 2C_{Ce(IV)_2(OH)_2^{6+},f} \\
&+ \sum_{i=1}^{2} iC_{Zr(IV)(OH)_i^{(4-i)+},f} + 4C_{Zr(IV)(OH)_4,f} + 8C_{Zr(IV)_4(OH)_8^{8+},f} + 4C_{Zr(IV)_3(OH)_4^{8+},f} \\
&+ 15C_{Zr(IV)_4(OH)_{15}^{+},f} + 9C_{Zr(IV)_3(OH)_9^{3+},f} + \sum_{i=1}^{2} iC_{Ce(III)(OH)_i^{(3-i)+},f}\Bigg) \\
&+ \left(C_{H^+,0}V_{sol,inj} - C_{H^+,f}\left(V_{réacteur,0} + V_{sol,inj}\right)\right) \\
&+ 4\left(C_{Ce^{4+},0}V_{sol,inj} - C_{Ce(IV),f}\left(V_{réacteur,0} + V_{sol,inj}\right)\right) \\
&+ 4\left(C_{Zr(IV),0}V_{sol,inj} - C_{Zr(IV),f}\left(V_{réacteur,0} + V_{sol,inj}\right)\right) \\
&+ 3\left(C_{Ce(III),0}V_{sol,inj} - C_{Ce(III),f}\left(V_{réacteur,0} + V_{sol,inj}\right)\right)
\end{aligned}$$

$$C_{Ce(IV),f} = C_{Ce^{4+},f} + \sum_{i=1}^{4} C_{Ce(IV)(OH)_i{}^{(4-i)+},f} + \sum_{i=1}^{5} C_{Ce(IV)(NO_3{}^-)_i{}^{(4-i)+},f} + 2C_{Ce(IV)_2(OH)_2{}^{6+},f}$$

$$C_{Zr(IV),f} = C_{Zr^{4+},f} + \sum_{i=1}^{4} C_{Zr(IV)(NO_3{}^-)_i{}^{(4-i)+},f} + \sum_{i=1}^{2} C_{Zr(IV)(OH)_i{}^{(4-i)+},f} + 4C_{Zr(IV)(OH)_4,f}$$
$$+ 4C_{Zr(IV)_4(OH)_8{}^{8+},f} + 3C_{Zr(IV)_3(OH)_4{}^{8+},f} + 4C_{Zr(IV)_4(OH)_{15}{}^{+},f} + 3C_{Zr(IV)_3(OH)_9{}^{3+},f}$$

$$C_{Ce(III),f} = C_{Ce^{3+},f} + C_{Ce(III)(NO_3{}^-)^{2+},f} + \sum_{i=1}^{2} C_{Ce(III)(OH)_i{}^{(3-i)+},f}$$

La concentration de l'espèce i lorsque le mélange de la n^{ème} est terminée est notée avec l'indice f. La concentration de l'espèce i dans les solutions initiales est notée avec un indice 0.

Références

1. Harnby, N., M.F. Edwards, and A.W. Nienov, *Mixing in the process industries, second edition*. Vol. 1. 1992, Oxford: Butterworth-Heinemann. 414.
2. Villermaux, J., *Génie de la réaction chimique - conception et fonctionnement des réacteurs*. 1993, Paris: Tec&Doc. 448.
3. Bałdyga, J. and R. Pohorecki, *Turbulent micromixing in chemical reactors — a review.* The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal, 1995. **58**(2): p. 183-195.
4. Cheng, J., et al., *Retrospect and Perspective of Micro-mixing Studies in Stirred Tanks.* Chinese Journal of Chemical Engineering, 2012. **20**(1): p. 178-190.
5. Baldyga, J. and J.R. Bourne, *Turbulent Mixing and Chemical Reactions*. 1999, Chichester: Wiley.
6. Kolmogorov, A.N. *Dissipation of energy in locally isotropic turbulence*. in *Dokl. Akad. Nauk SSSR*. 1941.
7. Kolmogorov, A.N. *The local structure of turbulence in incompressible viscous fluid for very large Reynolds numbers*. in *Dokl. Akad. Nauk SSSR*. 1941.
8. Obukhov, A., *Structure of the temperature field in turbulent flow*. 1968, DTIC Document.
9. Corrsin, S., *On the spectrum of isotropic temperature fluctuations in an isotropic turbulence.* Journal of Applied Physics, 1951. **22**(4): p. 469-473.
10. Batchelor, G., *Small-scale variation of convected quantities like temperature in turbulent fluid Part 1. General discussion and the case of small conductivity.* Journal of Fluid Mechanics, 1959. **5**(01): p. 113-133.
11. Bałdyga, J., J. Bourne, and S. Hearn, *Interaction between chemical reactions and mixing on various scales.* Chemical Engineering Science, 1997. **52**(4): p. 457-466.
12. Baldyga, J. and J. Bourne, *Interactions between mixing on various scales in stirred tank reactors.* Chemical Engineering Science, 1992. **47**(8): p. 1839-1848.
13. David, R. and J. Villermaux, *Interpretation of micromixing effects on fast consecutive-competing reactions in semi-batch stirred tanks by a simple interaction model.* Chemical Engineering Communications, 1987. **54**(1-6): p. 333-352.
14. Baldyga, J. and S. Rohani, *Micromixing described in terms of inertial-convective disintegration of large eddies and viscous-convective interactions among small eddies—I. General development and batch systems.* Chemical engineering science, 1987. **42**(11): p. 2597-2610.
15. Rohani, S. and J. Baldyga, *Micromixing described in terms of inertial—convective disintegration of large eddies and viscous—convective interactions among small eddies—II. Semi-batch and continuous stirred tank reactors.* Chemical engineering science, 1987. **42**(11): p. 2611-2619.
16. Torbacke, M. and Å.C. Rasmuson, *Mesomixing in semi-batch reaction crystallization and influence of reactor size.* AIChE Journal, 2004. **50**(12): p. 3107-3119.
17. Chen, J., C. Zheng, and G.A. Chen, *Interaction of macro-and micromixing on particle size distribution in reactive precipitation.* Chemical Engineering Science, 1996. **51**(10): p. 1957-1966.
18. Li, S., et al., *Mesomixing scale controlling and its effect on micromixing performance.* Chemical Engineering Science, 2007. **62**(13): p. 3620-3626.
19. Ulbrecht, J.J. and G.K. Patterson, *Mixing of liquids by mechanical agitation*. Vol. 1. 1985: Taylor & Francis.
20. Mersmann, A., *Crystallization technology handbook*. 1995, New York: Marcel Dekker. 691.
21. Baldyga, J. and J.R. Bourne, *A fluid mechanical approach to turbulent mixing and chemical reaction. Part III : computational and experimental results fot the new*

micromixing model. Chemical Engineering Communications, 1984. **28**(4-6): p. 259-281.
22. Johnson, B.K. and R.K. Prud'homme, *Chemical processing and micromixing in confined impinging jets.* AIChE Journal, 2003. **49**(9): p. 2264-2282.
23. Danckwerts, P., *The effect of incomplete mixing on homogeneous reactions.* Chemical Engineering Science, 1958. **8**(1): p. 93-102.
24. Ottino, J., *Mixing and chemical reactions a tutorial.* Chemical Engineering Science, 1994. **49**(24): p. 4005-4027.
25. Jeong, G.S., et al., *Applications of micromixing technology.* Analyst, 2010. **135**(3): p. 460-473.
26. Garside, J. and N. Tavare, *Mixing, reaction and precipitation: limits of micromixing in an MSMPR crystallizer.* Chemical Engineering Science, 1985. **40**(8): p. 1485-1493.
27. Tavare, N.S., *Mixing in continuous crystallizers.* AIChE journal, 1986. **32**(5): p. 705-732.
28. Mansur, E.A., et al., *A State-of-the-Art Review of Mixing in Microfluidic Mixers.* Chinese Journal of Chemical Engineering, 2008. **16**(4): p. 503-516.
29. Cheng, J.C., M.G. Olsen, and R.O. Fox, *A microscale multi-inlet vortex nanoprecipitation reactor: Turbulence measurement and simulation.* Applied Physics Letters, 2009. **94**(20): p. 204104.
30. Liu, Y., et al., *Mixing in a multi-inlet vortex mixer (MIVM) for flash nano-precipitation.* Chemical Engineering Science, 2008. **63**(11): p. 2829-2842.
31. Kölbl, A., M. Kraut, and A. Wenka, *Design parameter studies on cyclone type mixers.* Chemical Engineering Journal, 2011. **167**(2–3): p. 444-454.
32. Blandin, A., et al., *Kinetics identification of salicylic acid precipitation through experiments in a batch stirred vessel and a T-mixer.* Chemical Engineering Journal, 2001. **81**(1): p. 91-100.
33. Tseng, C.H.T., et al., *Continuous precipitation of ceria nanoparticles from a continuous flow micromixer.* The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2013. **64**(1-4): p. 579-586.
34. Palanisamy, B. and B. Paul, *Continuous flow synthesis of ceria nanoparticles using static T-mixers.* Chemical Engineering Science, 2012. **78**: p. 46-52.
35. Ying, Y., et al., *A high throughput methodology for continuous preparation of monodispersed nanocrystals in microfluidic reactors.* Chemical Engineering Journal, 2008. **135**(3): p. 209-215.
36. Ashar Sultan, M., et al., *Experimental study of flow regime and mixing in T-jets mixers.* Chemical Engineering Science, 2012. **73**: p. 388-399.
37. Ansari, M.A., et al., *Vortex micro T-mixer with non-aligned inputs.* Chemical Engineering Journal, 2012. **181–182**(0): p. 846-850.
38. Lince, F., D.L. Marchisio, and A.A. Barresi, *A comparative study for nanoparticle production with passive mixers via solvent-displacement: Use of CFD models for optimization and design.* Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2011. **50**(4): p. 356-368.
39. Kockmann, N., J. Kastner, and P. Woias, *Reactive particle precipitation in liquid microchannel flow.* Chemical Engineering Journal, 2008. **135**: p. S110-S116.
40. Schwarzer, H.-C., et al., *Predictive simulation of nanoparticle precipitation based on the population balance equation.* Chemical Engineering Science, 2006. **61**(1): p. 167-181.
41. Lindenberg, C., et al., *Experimental characterization and multi-scale modeling of mixing in static mixers.* Chemical Engineering Science, 2008. **63**(16): p. 4135-4149.
42. Lindenberg, C. and M. Mazzotti, *Experimental characterization and multi-scale modeling of mixing in static mixers. Part 2. Effect of viscosity and scale-up.* Chemical Engineering Science, 2009. **64**(20): p. 4286-4294.
43. Haberkorn, H., et al., *Early stages of particle formation in precipitation reactions—quinacridone and boehmite as generic examples.*Journal of Colloid and Interface Science, 2003. **259**(1): p. 112-126.

44. Li, W.M., Hervé, Plasari, Edouard, *Elaboration de nanoparticules de magnetite par precipitation*, in *Cristallisation et Précipitation Industrielles*, S.F.d.G.d. Procédés, Editor. 2008, Société Française de Génie des Procédés: Lyon.
45. Marchisio, D.L., et al., *Effect of mixing and other operating parameters in sol−gel processes.*Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008. **47**(19): p. 7202-7210.
46. Chung, Y.-C., et al., *Design of passive mixers utilizing microfluidic self-circulation in the mixing chamber.* Lab on a Chip, 2004. **4**(1): p. 70-77.
47. Salvatori, F., et al., *Determination of nucleation and crystal growth kinetics of barium carbonate.* Powder technology, 2002. **128**(2): p. 114-123.
48. Valente, I., et al., *Nanoprecipitation in confined impinging jets mixers: Production, characterization and scale-up of pegylated nanospheres and nanocapsules for pharmaceutical use.* Chemical Engineering Science, 2012. **77**: p. 217-227.
49. Gillian, J.M. and D.J. Kirwan, *Identification and correlation of mixing times in opposed-jet mixers.* Chemical Engineering Communications, 2008. **195**(12): p. 1553-1574.
50. Gavi, E., D.L. Marchisio, and A.A. Barresi, *On the Importance of Mixing for the Production of Nanoparticles.* Journal of Dispersion Science and Technology, 2008. **29**(4): p. 548-554.
51. Gavi, E., et al., *Turbulent precipitation in micromixers: CFD simulation and flow field validation.* Chemical Engineering Research and Design, 2010. **88**(9): p. 1182-1193.
52. Siddiqui, S.W., et al., *Characteristics of a Confined Impinging Jet Reactor: Energy Dissipation, Homogeneous and Heterogeneous Reaction Products, and Effect of Unequal Flow.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009. **48**(17): p. 7945-7958.
53. Marchisio, D.L., L. Rivautella, and A.A. Barresi, *Design and scale-up of chemical reactors for nanoparticle precipitation.* AIChE Journal, 2006. **52**(5): p. 1877-1887.
54. Baldyga, J., J. Bourne, and R. Gholap, *The influence of viscosity on mixing in jet reactors.* Chemical engineering science, 1995. **50**(12): p. 1877-1880.
55. Bourne, J., R. Gholap, and V. Rewatkar, *The influence of viscosity on the product distribution of fast parallel reactions.* The Chemical Engineering Journal and The Biochemical Engineering Journal, 1995. **58**(1): p. 15-20.
56. Kashid, M., A. Renken, and L. Kiwi-Minsker, *Mixing efficiency and energy consumption for five generic microchannel designs.* Chemical Engineering Journal, 2011. **167**(2–3): p. 436-443.
57. Roustan, M.P.J.-C.L.A., *Agitation. Mélange - Concepts théoriques de base*, in *Techniques de l'Ingénieur*. 1999, Editions T.I. p. 1-22.
58. Söhnel, O.G.J., *Precipitation: Basic principles and industrial applications*. 1992, Oxford: Butterworth-Heinemann. 391.
59. Dirksen, J. and T. Ring, *Fundamentals of crystallization: kinetic effects on particle size distributions and morphology.* Chemical Engineering Science, 1991. **46**(10): p. 2389-2427.
60. Roelands, C.M., et al., *Analysis of nucleation rate measurements in precipitation processes.*Crystal growth & design, 2006. **6**(6): p. 1380-1392.
61. Neveu, S., *Etudes cinétiques et caractérisation de l'agglomération dans une précipitation homogène*, in *Centre Réacteur et Processus*. 1995, Mines Paristech: Paris. p. 381.
62. Camp, T.R. and P.C. Stein, *Velocity Gradients in Internal Work in Fluid Motion*. 1943: MIT.
63. Saffman, P. and J. Turner, *On the collision of drops in turbulent clouds.* Journal of Fluid Mechanics, 1956. **1**(01): p. 16-30.
64. Abrahamson, J., *Collision rates of small particles in a vigorously turbulent fluid.* Chemical Engineering Science, 1975. **30**(11): p. 1371-1379.
65. Delichatsios, M.A. and R.F. Probstein, *Coagulation in turbulent flow: theory and experiment.* Journal of Colloid and interface Science, 1975. **51**(3): p. 394-405.

66. Noguera, C., et al., *Simulation of the nucleation and growth of binary solid solutions in aqueous solutions.*Chemical Geology, 2010. **269**(1): p. 89-99.
67. Pacary, V., *Etude des procédés de décontamination des effluencs liquides radioactifs par coprécipitation : de la modélisation à la conception de nouveaux procédés*, in *Laboratoire Réactions et Génie des Procédés*. 2008, ENSIC: Nancy. p. 277.
68. Walton, A.G. and H. Füredi, *The Formation and Properties of Precipitates*. 1979: R. E. Krieger Publishing Company.
69. Kirkova, E., M. Djarova, and B. Donkova, *Inclusion of isomorphous impurities during crystallization from solutions.* Progress in crystal growth and characterization of materials, 1996. **32**(1): p. 111-134.
70. Bałdyga, J., Ł. Makowski, and W. Orciuch, *Interaction between Mixing, Chemical Reactions, and Precipitation.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005. **44**(14): p. 5342-5352.
71. Meyer, T., et al., *Barium sulfate precipitation as model reaction for segregation studies at pilot scale.* Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 1992. **31**(5): p. 307-310.
72. Pohorecki, R. and J. Bałdyga, *The use of a new model of micromixing for determination of crystal size in precipitation.* Chemical Engineering Science, 1983. **38**(1): p. 79-83.
73. Pohorecki, R. and J. Bałdyga, *The effects of micromixing and the manner of reactor feeding on precipitation in stirred tank reactors.* Chemical Engineering Science, 1988. **43**(8): p. 1949-1954.
74. Marcant, B. and R. David, *Experimental evidence for and prediction of micromixing effects in precipitation.* AICHE journal, 1991. **37**(11): p. 1698-1710.
75. Schwarzer, H.-C. and W. Peukert, *Combined experimental/numerical study on the precipitation of nanoparticles.* AIChE Journal, 2004. **50**(12): p. 3234-3247.
76. Gradl, J., et al., *Precipitation of nanoparticles in a T-mixer: Coupling the particle population dynamics with hydrodynamics through direct numerical simulation.* Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2006. **45**(10): p. 908-916.
77. Casanova, H. and L.P. Higuita, *Synthesis of calcium carbonate nanoparticles by reactive precipitation using a high pressure jet homogenizer.* Chemical Engineering Journal, 2011. **175**(0): p. 569-578.
78. Sue, K., et al., *Continuous hydrothermal synthesis of Fe2O3, NiO, and CuO nanoparticles by superrapid heating using a T-type micro mixer at 673K and 30MPa.* Chemical Engineering Journal, 2011. **166**(3): p. 947-953.
79. Zhou, X.-D., W. Huebner, and H. Anderson, *Processing of nanometer-scale CeO2 particles.* Chemistry of materials, 2003. **15**(2): p. 378-382.
80. Mouret, G., et al., *Production of Al2O3–TiO2 catalyst supports with controlled properties using a co-precipitation process.* Powder Technology, 2009. **190**(1–2): p. 84-88.
81. Kilbourn, B.T., *Cerium: A Guide to Its Role in Chemical Technology*. 1992: Molycorp.
82. Hayes, S.A., et al., *The phase stability of cerium species in aqueous systems - I. E-pH diagram for the Ce-HClO4-H2O system.* Journal of the Electrochemical Society, 2002. **149**(12): p. C623-C630.
83. Wang, R., P.A. Crozier, and R. Sharma, *Structural transformation in ceria nanoparticles during redox processes.* The Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(14): p. 5700-5704.
84. Adachi, G.-y. and N. Imanaka, *The binary rare earth oxides.* Chemical reviews, 1998. **98**(4): p. 1479-1514.
85. Palard, M., et al., *Effect of hydrothermal ripening on the photoluminescence properties of pure and doped cerium oxide nanoparticles.* Materials Chemistry and Physics, 2010. **120**(1): p. 79-88.
86. Hirano, M. and E. Kato, *Hydrothermal synthesis of cerium (IV) oxide.* Journal of the American Ceramic Society, 1996. **79**(3): p. 777-780.

87. Djuričić, B. and S. Pickering, *Nanostructured cerium oxide: preparation and properties of weakly-agglomerated powders.* Journal of the European Ceramic Society, 1999. **19**(11): p. 1925-1934.
88. Chang, H.-Y. and H.-I. Chen, *Morphological evolution for CeO2 nanoparticles synthesized by precipitation technique.* Journal of crystal growth, 2005. **283**(3): p. 457-468.
89. Yang, Z., et al., *Single-crystalline ceria nanocubes: size-controlled synthesis, characterization and redox property.* Nanotechnology, 2007. **18**(18): p. 185606.
90. Zhou, K., et al., *Enhanced catalytic activity of ceria nanorods from well-defined reactive crystal planes.* Journal of Catalysis, 2005. **229**(1): p. 206-212.
91. Zhang, F., et al., *Cerium oxide nanoparticles: Size-selective formation and structure analysis.* Applied Physics Letters, 2002. **80**(1): p. 127-129.
92. Souza, E.C.C. and E.N.S. Muccillo, *Effect of solvent on physical properties of samaria-doped ceria prepared by homogeneous precipitation.* Journal of Alloys and Compounds, 2009. **473**(1–2): p. 560-566.
93. Spanier, J.E., et al., *Size-dependent properties of CeO(2-y) nanoparticles as studied by Raman scattering.* Physical Review B, 2001. **64**(24): p. 245407.
94. Costa, P. and C. Trevissoi, *Some kinetic and thermodynamic features of reactions between partially segregated fluids.* Chemical Engineering Science, 1972. **27**(4): p. 653-668.
95. Fernández-Garcıa, M., et al., *Structural characteristics and redox behavior of CeO2–ZrO2/Al2O3 supports.* Journal of Catalysis, 2000. **194**(2): p. 385-392.
96. Rebellato, J., M.M. Natile, and A. Glisenti, *Influence of the synthesis procedure on the properties and reactivity of nanostructured ceria powders.* Applied Catalysis A: General, 2008. **339**(2): p. 108-120.
97. Wu, N.C., et al., *Effect of pH of medium on hydrothermal synthesis of nanocrystalline cerium (IV) oxide powders.* Journal of the American Ceramic Society, 2002. **85**(10): p. 2462-2468.
98. Wu, Z., et al., *Probing Defect Sites on CeO2 Nanocrystals with Well-Defined Surface Planes by Raman Spectroscopy and O2 Adsorption.* Langmuir, 2010. **26**(21): p. 16595-16606.
99. Yang, H., et al., *Microwave-assisted synthesis of ceria nanoparticles.* Materials research bulletin, 2005. **40**(10): p. 1690-1695.
100. Bonamartini Corradi, A., et al., *Synthesis and characterization of nanosized ceria powders by microwave–hydrothermal method.*Materials research bulletin, 2006. **41**(1): p. 38-44.
101. Moog, I., *Sur des oxydes de cérium contenant du fer nanostructurés et de morphologies contrôlées*, in *Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeau*. 2012, Université Bordeau 1: Bordeau. p. 183.
102. Aubin, J., M. Ferrando, and V. Jiricny, *Current methods for characterising mixing and flow in microchannels.* Chemical Engineering Science, 2010. **65**(6): p. 2065-2093.
103. Koltsakis, G.C. and A.M. Stamatelos, *Catalytic automotive exhaust aftertreatment.* Progress in Energy and Combustion Science, 1997. **23**(1): p. 1-39.
104. Laachir, A., et al., *Reduction of CeO 2 by hydrogen. Magnetic susceptibility and Fourier-transform infrared, ultraviolet and X-ray photoelectron spectroscopy measurements.* Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1991. **87**(10): p. 1601-1609.
105. Guillén-Hurtado, N., A. Bueno-López, and A. García-García, *Catalytic performances of ceria and ceria-zirconia materials for the combustion of diesel soot under NOx/O2 and O2. Importance of the cerium precursor salt.* Applied Catalysis A: General, 2012. **437**: p. 166-172.
106. Aneggi, E., C. de Leitenburg, and A. Trovarelli, *On the role of lattice/surface oxygen in ceria–zirconia catalysts for diesel soot combustion.* Catalysis Today, 2012. **181**(1): p. 108-115.

107. Bueno-Ferrer, C., et al., *Relationship between surface area and crystal size of pure and doped cerium oxides.* Journal of Rare Earths, 2010. **28**(5): p. 647-653.
108. Shih, C., Y. Chen, and M. Hon, *Synthesis and crystal kinetics of cerium oxide nanocrystallites prepared by co-precipitation process.* Materials Chemistry and Physics, 2010. **121**(1): p. 99-102.
109. Trovarelli, A. and P. Fornasiero, *Catalysis by ceria and related materials*. 2013: World Scientific.
110. Atribak, I., A. Bueno-López, and A. García-García, *Role of yttrium loading in the physico-chemical properties and soot combustion activity of ceria and ceria–zirconia catalysts.* Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2009. **300**(1–2): p. 103-110.
111. Tessier, F., et al., *Powder preparation and UV absorption properties of selected compositions in the CeO2–Y2O3 system.* Journal of Solid State Chemistry, 2008. **181**(5): p. 1204-1212.
112. Tadokoro, S. and E. Muccillo, *Influence of the precursor purity and the precipitating agent on impedance spectroscopy of CeO2: Y2O3 ceramics.* Journal of alloys and compounds, 2004. **374**(1): p. 190-193.
113. Pu, Z.-Y., et al., *Study of Oxygen Vacancies in Ce0.9Pr0.1O2-δ Solid Solution by in Situ X-ray Diffraction and in Situ Raman Spectroscopy.* The Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(50): p. 18695-18702.
114. Xiao, G., et al., *Synthesis of doped ceria with mesoporous flowerlike morphology and its catalytic performance for CO oxidation.* Microporous and Mesoporous Materials, 2009. **120**(3): p. 426-431.
115. Małecka, M.A., L. Kępiński, and W. Miśta, *Synthesis, structure and morphology of CeO2 and CeLnOx mixed oxides (Ln=Pr, Tb, Lu) prepared by microemulsion method.* Journal of Alloys and Compounds, 2008. **451**(1–2): p. 567-570.
116. Fornasiero, P., et al., *Modification of the Redox Behaviour of CeO2 Induced by Structural Doping with ZrO2.* Journal of Catalysis, 1996. **164**(1): p. 173-183.
117. Binet, C. and M. Daturi, *Methanol as an IR probe to study the reduction process in ceria–zirconia mixed compounds.* Catalysis today, 2001. **70**(1): p. 155-167.
118. Graham, G., et al., *Characterization of model automotive exhaust catalysts: Pd on Zr-rich ceria–zirconia supports.* Catalysis letters, 2000. **67**(2-4): p. 99-105.
119. Boaro, M., et al., *On the mechanism of fast oxygen storage and release in ceria-zirconia model catalysts.* Applied Catalysis B: Environmental, 2004. **52**(3): p. 225-237.
120. Zhang, L., et al., *Structure Evolution Process of Ce0.65Zr0.25Y0.1O1.95 Prepared by Oxidation-Coprecipitation Method.* Acta Physico-Chimica Sinica, 2008. **24**(8): p. 1342-1346.
121. Li, M., et al., *Phase Transformation in the Surface Region of Zirconia Detected by UV Raman Spectroscopy.* The Journal of Physical Chemistry B, 2001. **105**(34): p. 8107-8111.
122. Mompean, F.J., J. Perrone, and M. Illemassène, *Chemical thermodynamics of zirconium*. Vol. 8. 2005: Gulf Professional Publishing.
123. Štefanić, G., S. Popović, and S. Musić, *Influence of pH on the hydrothermal crystallization kinetics and crystal structure of ZrO2.* Thermochimica acta, 1997. **303**(1): p. 31-39.
124. Southon, P.D., et al., *Formation and Characterization of an Aqueous Zirconium Hydroxide Colloid.* Chemistry of Materials, 2002. **14**(10): p. 4313-4319.
125. Kolen'ko, Y.V., et al., *Synthesis of ZrO2 and TiO2 nanocrystalline powders by hydrothermal process.* Materials Science and Engineering: C, 2003. **23**(6–8): p. 1033-1038.
126. Di Monte, R. and J. Kašpar, *Nanostructured CeO 2–ZrO 2 mixed oxides.* Journal of Materials Chemistry, 2005. **15**(6): p. 633-648.
127. Wu, X., et al., *Role of Surface Adsorption in Fast Oxygen Storage/Release of CeO2-ZrO2 Mixed Oxides.* Journal of Rare Earths, 2007. **25**(4): p. 416-421.

128. Letichevsky, S., et al., *Obtaining CeO2–ZrO2 mixed oxides by coprecipitation: role of preparation conditions.* Applied Catalysis B: Environmental, 2005. **58**(3–4): p. 203-210.
129. Si, R., et al., *Urea-Based Hydrothermally Derived Homogeneous Nanostructured Ce1-x Zr x O2 (x= 0-0.8) Solid Solutions: A Strong Correlation between Oxygen Storage Capacity and Lattice Strain.* The Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(33): p. 12481-12488.
130. Reddy, B.M., et al., *Structural characterization of CeO2-MO2 (M= Si4+, Ti4+, and Zr4+) mixed oxides by Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and other techniques.* The Journal of Physical Chemistry B, 2003. **107**(41): p. 11475-11484.
131. Deshpande, A.S., et al., *Synthesis and characterization of stable and crystalline Ce1-xZrxO2 nanoparticle sols.* Chemistry of Materials, 2004. **16**(13): p. 2599-2604.
132. Oliveira, C.F., et al., *Effects of preparation and structure of cerium-zirconium mixed oxides on diesel soot catalytic combustion.* Applied Catalysis A: General, 2012. **413**: p. 292-300.
133. Kozlov, A.I., et al., *Effect of preparation method and redox treatment on the reducibility and structure of supported ceria–zirconia mixed oxide.* Journal of Catalysis, 2002. **209**(2): p. 417-426.
134. Jen, H.-W., et al., *Characterization of model automotive exhaust catalysts: Pd on ceria and ceria–zirconia supports.* Catalysis Today, 1999. **50**(2): p. 309-328.
135. Guillén-Hurtado, N., A. Bueno-López, and A. García-García, *Surface and structural characterisation of coprecipitated Ce x Zr1− x O2 (0≤ x≤ 1) mixed oxides.* Journal of Materials Science, 2012. **47**(7): p. 3204-3213.
136. Yashima, M., et al., *Crystal Structure and Oxide-Ion Diffusion of Nanocrystalline, Compositionally Homogeneous Ceria–Zirconia Ce0. 5Zr0. 5O2 up to 1176 K.* Cryst. Growth Des, 2013. **13**(2): p. 829-837.
137. Mamontov, E., et al., *Lattice defects and oxygen storage capacity of nanocrystalline ceria and ceria-zirconia.* The Journal of Physical Chemistry B, 2000. **104**(47): p. 11110-11116.
138. Vlaic, G., et al., *Relationship between the Zirconia-Promoted Reduction in the Rh-Loaded Ce0.5Zr0.5O2 Mixed Oxide and the Zr–O Local Structure.* Journal of Catalysis, 1997. **168**(2): p. 386-392.
139. Pijolat, M., et al., *Surface and structural characterization of CexZr1-xO2 CEZIRENCAT mixed oxides as potential three-way catalyst promoters.* Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1998. **94**(24): p. 3717-3726.
140. Kenevey, K., et al., *Thermal stability of Pd or Pt loaded Ce0.68Zr0.32O2 and Ce0.50Zr0.50O2 catalyst materials under oxidising conditions.* Applied Catalysis B: Environmental, 2001. **29**(2): p. 93-101.
141. Yashima, M., et al., *Zirconia–ceria solid solution synthesis and the temperature–time–transformation diagram for the 1: 1 composition.* Journal of the American Ceramic Society, 1993. **76**(7): p. 1745-1750.
142. Daturi, M., et al., *Surface investigation on CexZr1-xO2 compounds.* Physical Chemistry Chemical Physics, 1999. **1**(24): p. 5717-5724.
143. Martinez-Arias, A., et al., *Spectroscopic characterization of heterogeneity and redox effects in zirconium-cerium (1 : 1) mixed oxides prepared by microemulsion methods.* Journal of Physical Chemistry B, 2003. **107**(12): p. 2667-2677.
144. Zhang, Y., et al., *Controlled Synthesis, Characterization, and Morphology-Dependent Reducibility of Ceria− Zirconia− Yttria Solid Solutions with Nanorod-like, Microspherical, Microbowknot-like, and Micro-octahedral Shapes.* Inorganic chemistry, 2009. **48**(5): p. 2181-2192.
145. Yu, P., et al., *The phase stability of cerium species in aqueous systems - II. The Ce(III/IV)-H2O-H2O2/O2 systems. Equilibrium considerations and pourbaix diagram calculations.* Journal of the Electrochemical Society, 2006. **153**(1): p. C74-C79.

146. Aoun, M., et al., *Are barium sulphate kinetics sufficiently known for testing precipitation reactor models?* Chemical Engineering Science, 1996. **51**(10): p. 2449-2458.
147. Baḱldyga, J., W. Podgórska, and R. Pohorecki, *Mixing-precipitation model with application to double feed semibatch precipitation.* Chemical Engineering Science, 1995. **50**(8): p. 1281-1300.
148. Marchisio, D.L., A.A. Barresi, and M. Garbero, *Nucleation, growth, and agglomeration in barium sulfate turbulent precipitation.* AIChE Journal, 2002. **48**(9): p. 2039-2050.
149. Commenge, J.-M. and L. Falk, *Villermaux–Dushman protocol for experimental characterization of micromixers.* Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2011. **50**(10): p. 979-990.
150. Torrest, R.S. and W. Ranz, *Improved conductivity system for measurement of turbulent concentration fluctuations.* Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 1969. **8**(4): p. 810-816.
151. Wong, S.H., M.C. Ward, and C.W. Wharton, *Micro T-mixer as a rapid mixing micromixer.* Sensors and Actuators B: Chemical, 2004. **100**(3): p. 359-379.
152. Hessel, V., et al., *Laminar mixing in different interdigital micromixers: I. Experimental characterization.* AIChE Journal, 2003. **49**(3): p. 566-577.
153. Nunes, M.I., et al., *Micromixing assessment of confined impinging jet mixers used in RIM.* Chemical Engineering Science, 2012. **74**: p. 276-286.
154. Bourne, J., F. Kozicki, and P. Rys, *Mixing and fast chemical reaction—I: Test reactions to determine segregation.* Chemical Engineering Science, 1981. **36**(10): p. 1643-1648.
155. Fournier, M.C., L. Falk, and J. Villermaux, *A new parallel competing reaction system for assessing micromixing efficiency—Experimental approach.* Chemical Engineering Science, 1996. **51**(22): p. 5053-5064.
156. Bourne, J.R., *Mixing and the selectivity of chemical reactions.* Organic Process Research & Development, 2003. **7**(4): p. 471-508.
157. Zoulalian, A. and J. Villermaux, *Influence of chemical parameters on micromixing in a continuous stirred tank reactor*, in *Chemical Reaction Engineering-II*. 1975, American Chemical Society. p. 348-361.
158. Bourne, J.R., O.M. Kut, and J. Lenzner, *An improved reaction system to investigate micromixing in high-intensity mixers.* Industrial & engineering chemistry research, 1992. **31**(3): p. 949-958.
159. Baldyga, J., J.R. Bourne, and B. Walker, *Non-isothermal micromixing in turbulent liquids: Theory and experiment.* The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1998. **76**(3): p. 641-649.
160. Guichardon, P. and L. Falk, *Characterisation of micromixing efficiency by the iodide–iodate reaction system. Part I: experimental procedure.* Chemical Engineering Science, 2000. **55**(19): p. 4233-4243.
161. Guichardon, P., L. Falk, and J. Villermaux, *Characterisation of micromixing efficiency by the iodide–iodate reaction system. Part II: kinetic study.* Chemical Engineering Science, 2000. **55**(19): p. 4245-4253.
162. Palmer, D.A., R.W. Ramette, and R.E. Mesmer, *Triiodide ion formation equilibrium and activity coefficients in aqueous solution.* Journal of Solution Chemistry, 1984. **13**(9): p. 673-683.
163. Falk, L. and J.M. Commenge, *Performance comparison of micromixers.* Chemical Engineering Science, 2010. **65**(1): p. 405-411.
164. Bourne, J.R., *Comments on the iodide/iodate method for characterising micromixing.* Chemical Engineering Journal, 2008. **140**(1): p. 638-641.
165. Kölbl, A., M. Kraut, and R. Dittmeyer, *Kinetic investigation of the Dushman reaction at concentrations relevant to mixing studies in microstructured cyclone type mixers.* Chemical Engineering Science, 2013. **101**: p. 454-460.
166. Kölbl, A. and S. Schmidt-Lehr, *The iodide iodate reaction method: The choice of the acid.* Chemical Engineering Science, 2010. **65**(5): p. 1897-1901.

167. Custer, J.J. and S. Natelson, *Spectrophotometric determination of microquantities of iodine.*Analytical Chemistry, 1949. **21**(8): p. 1005-1009.
168. Herbo, C. and J. Sigalla, *Principes de l'iodimétrie absorptiométrique.*Analytica Chimica Acta, 1957. **17**(C): p. 199-207.
169. Nauman, E., *The droplet diffusion model for micromixing.* Chemical Engineering Science, 1975. **30**(9): p. 1135-1140.
170. Ottino, J.M., W.E. Ranz, and C.W. Macosko, *A lamellar model for analysis of liquid-liquid mixing.* Chemical Engineering Science, 1979. **34**(6): p. 877-890.
171. Baldyga, J. and J.R. Bourne, *Simplification of micromixing calculations. I. Derivation and application of new model.* The Chemical Engineering Journal, 1989. **42**(2): p. 83-92.
172. Baldyga, J. and J.R. Bourne, *Comparison of the engulfment and the interaction-by-exchange-with-the-mean micromixing models.* The Chemical Engineering Journal, 1990. **45**(1): p. 25-31.
173. Zauner, R. and A.G. Jones, *On the influence of mixing on crystal precipitation processes—application of the segregated feed model.* Chemical Engineering Science, 2002. **57**(5): p. 821-831.
174. Fox, R.O., *On the relationship between Lagrangian micromixing models and computational fluid dynamics.* Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 1998. **37**(6): p. 521-535.
175. Villermaux, J. and L. Falk, *A generalized mixing model for initial contacting of reactive fluids.* Chemical Engineering Science, 1994. **49**(24): p. 5127-5140.
176. Park, J.K. and K.J. Lee, *Diffusion coefficients for aqueous boric acid.* Journal of Chemical and Engineering Data, 1994. **39**(4): p. 891-894.
177. Hui, L. and D.G. Leaist, *Thermal diffusion of weak electrolytes: aqueous phosphoric and iodic acids.* Canadian Journal of Chemistry, 1990. **68**(8): p. 1317-1322.
178. Cantrel, L., R. Chaouche, and J. Chopin-Dumas, *Diffusion coefficients of molecular iodine in aqueous solutions.* Journal of Chemical & Engineering Data, 1997. **42**(1): p. 216-220.
179. Zech, N. and D. Landolt, *The influence of boric acid and sulfate ions on the hydrogen formation in Ni Fe plating electrolytes.* Electrochimica Acta, 2000. **45**(21): p. 3461-3471.
180. Liebhafsky, H.A. and G.M. Roe, *The detailed mechanism of the Dushman reaction explored by computer.* International Journal of Chemical Kinetics, 1979. **11**(7): p. 693-703.
181. Barton, A. and G. Wright, *Kinetics of the iodate–iodide reaction: catalysis by carboxylate and phosphate ions.* Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical, 1968: p. 2096-2103.
182. Dushman, S., *The rate of the reaction between iodic and hydriodic acids.* The Journal of Physical Chemistry, 1904. **8**(7): p. 453-482.
183. Abel, E. and F. Stadler, *Revision der Kinetik der HJO3-HJ Reaktion.* Z. phys. Chem, 1926. **122**: p. 49-1926.
184. Barton, A.F., H.N. Cheong, and R.E. Smidt, *Kinetics of the bromate–iodide and iodate–iodide reactions by pH-stat techniques.* Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, 1976. **72**: p. 568-574.
185. Schildcrout, S.M. and F.A. Fortunato, *Spectrophotometric study of the rate of the aqueous iodate-iodide reaction.* The Journal of Physical Chemistry, 1975. **79**(1): p. 31-34.
186. Schmitz, G., *Kinetics and mechanism of the iodate–iodide reaction and other related reactions.*Physical Chemistry Chemical Physics, 1999. **1**(8): p. 1909-1914.
187. F., C., *Mécanique des fluides*. 2008, Paris: Presses des Mines. 156.
188. Idel'cik, I.E., *Memento des pertes de charge*. 1986: Eyrolles. 503.
189. Rouquerol, J., et al., *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*. 2013: Academic press.

190. Sellick, D.R., et al., *Influence of the preparation method on the activity of ceria zirconia mixed oxides for naphthalene total oxidation.*Applied Catalysis B: Environmental, 2013. **132–133**(0): p. 98-106.
191. Jolivet, J.P., J. Livage, and M. Henry, *De la solution a l'oxide*. 1994: InterEditions.
192. McFadyen, P. and D. Fairhurst. *Zeta Potentials of Nanoceramic Materials-Measurement and Interpretation*. in *British Ceramic Proceedings*. 1993. Institute of ceramics.
193. De Faria, L.A. and S. Trasatti, *The Point of Zero Charge of CeO2.* Journal of Colloid and interface Science, 1994. **167**(2): p. 352-357.
194. Stanković, J.B., S.K. Milonjić, and S.P. Zec, *The influence of chemical and thermal treatment on the point of zero charge of hydrous zirconium oxide.* Journal of the Serbian Chemical Society, 2013. **78**(7): p. 987-995.
195. Kosmulski, M., *The significance of the points of zero charge of zirconium (hydr) oxide reported in the literature.* Journal of dispersion science and technology, 2002. **23**(4): p. 529-538.
196. Lide, D.R., *CRC handbook of chemistry and physics*. 2004: CRC press.
197. Lutterotti, L. and M. Bortolotti, *Object oriented programming and fast computation techniques in MAUD, a program for powder diffraction analysis written in java.* IUCr: Compcomm Newsletter, 2003. **1**: p. 43-50.
198. Bouchaud, B., et al., *pH-distribution of cerium species in aqueous systems.* Journal of Rare Earths, 2012. **30**(6): p. 559-562.
199. Miller, J. and D. Irish, *Infrared and Raman spectra of the cerium (IV) ion-nitrate ion-water system.* Canadian Journal of Chemistry, 1967. **45**(2): p. 147-155.
200. Chen, L., et al., *Size-related lattice parameter changes and surface defects in ceria nanocrystals.* The Journal of Physical Chemistry C, 2010. **114**(30): p. 12909-12919.
201. Tadokoro, S. and E. Muccillo, *Effect of solute dispersion on microstructure and electrical conductivity of Ce0.85Y0.13Pr0.02O2−δ solid electrolyte.* Journal of power sources, 2006. **154**(1): p. 1-7.
202. Kotrlý, S. and L. Šůcha, *Handbook of chemical equilibria in analytical chemistry*. 1985: Ellis Horwood.
203. Högfeldt, E., *Stability constants of metal-ion complexes: part A: inorganic ligands*. 1982: Pergamon Press.
204. Haas, J.R., E.L. Shock, and D.C. Sassani, *Rare earth elements in hydrothermal systems: estimates of standard partial molal thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures.* Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995. **59**(21): p. 4329-4350.
205. Yu, P. and T.J. O'Keefe, *The phase stability of cerium species in aqueous systems - III. The Ce(III/IV)-H2O-H2O2/O2 systems. Dimeric Ce (IV) species.* Journal of the Electrochemical Society, 2006. **153**(1): p. C80-C85.
206. Carrayrou, J., R. Mosé, and P. Behra, *New efficient algorithm for solving thermodynamic chemistry.* AIChE Journal, 2002. **48**(4): p. 894-904.
207. Phillips, R., S. Rohani, and J. Baldyga, *Micromixing in a single-feed semi-batch precipitation process.* AIChE Journal, 1999. **45**(1): p. 82-92.
208. Mavros, P. and C. Baudou, *Quantification of the performance of agitators in stirred vessels: Definition and use of an agitation index.* Chemical Engineering Research and Design, 1997. **75**(8): p. 737-745.
209. Smoluchowski, M.v., *Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider Lösungen.*Z. phys. Chem, 1917. **92**(129-168): p. 9.
210. Authier, A., *Cristallographie géométrique.* Techniques de l'ingénieur : Structure de la matière, 1993.
211. Jouffrey, B. and R. Portier, *Diffraction des métaux et alliages Interactions particules-matière.* Techniques de l'ingénieur : Essais métallographiques des métaux et alliages, 2007.
212. Cullity, B.D.S., S.R., *Elements of X-ray diffraction. Third Edition*. Vol. 1. 2001, Prentice Hall: Prentice Hall. 664.

213. Langford, J.t. and A. Wilson, *Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystallite size.* Journal of Applied Crystallography, 1978. **11**(2): p. 102-113.
214. Mote, V., Y. Purushotham, and B. Dole, *Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles.*Journal of Theoretical and Applied Physics, 2012. **6**(1): p. 1-8.
215. Rouquerol, J., et al., *Texture des matériaux pulvérulents ou poreux.* Techniques de l'ingénieur : Analyses de surface et de matériaux, 2003.
216. Gilliss, S.R., J. Bentley, and C.B. Carter, *Electron energy-loss spectroscopic study of the surface of ceria abrasives.*Applied Surface Science, 2005. **241**(1–2): p. 61-67.
217. Ye, F., et al., *Microstructural characterization of terbium-doped ceria.* Materials research bulletin, 2007. **42**(5): p. 943-949.
218. Lundberg, M., et al., *Mesoporous high surface area Ce0.9Gd0.1O1.95 synthesized by spray drying.* Ceramics International, 2011. **37**(3): p. 797-802.
219. Hendra, P.J., C. ; Warnes,G, *Fourier transform Raman spectroscopy : insrumentation and chemical applications*. Vol. 1. 1991, Chichester: Ellis Horwood. 311.
220. Dhamelincourt, P., et al., *Spectrométrie Raman.* Techniques de l'ingénieur CND : méthodes surfaciques, 1999.
221. McBride, J., et al., *Raman and x-ray studies of Ce1−xRExO2−y, where RE= La, Pr, Nd, Eu, Gd, and Tb.* Journal of Applied Physics, 1994. **76**(4): p. 2435-2441.
222. Kosacki, I., et al., *Raman scattering and lattice defects in nanocrystalline CeO2 thin films.* Solid State Ionics, 2002. **149**(1–2): p. 99-105.
223. Mirgorodsky, A., M. Smirnov, and P. Quintard, *Phonon spectra evolution and soft-mode instabilities of zirconia during the c–t–m transformation.* Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1999. **60**(7): p. 985-992.
224. Kim, D.J., H.J. Jung, and I.S. Yang, *Raman spectroscopy of tetragonal zirconia solid solutions.* Journal of the American Ceramic Society, 1993. **76**(8): p. 2106-2108.
225. Yashima, M., et al., *Raman scattering study of cubic–tetragonal phase transition in Zr1− xCexO2 solid solution.* Journal of the American Ceramic Society, 1994. **77**(4): p. 1067-1071.
226. Zhang, F., et al., *Phases in ceria–zirconia binary oxide (1− x)CeO2–xZrO2 nanoparticles: the effect of particle size.* Journal of the American Ceramic Society, 2006. **89**(3): p. 1028-1036.
227. Martínez-Arias, A., et al., *EPR study on oxygen handling properties of ceria, zirconia and Zr–Ce (1: 1) mixed oxide samples.* Catalysis letters, 2000. **65**(4): p. 197-204.
228. Keramidas, V.G. and W.B. White, *Raman scattering study of the crystallization and phase transformations of ZrO2.* Journal of the American Ceramic Society, 1974. **57**(1): p. 22-24.
229. Reddy, B.M., et al., *Surface Stabilized Nanosized CexZr1-xO2 Solid Solutions over SiO2: Characterization by XRD, Raman, and HREM Techniques†.* The Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(28): p. 13545-13552.
230. O'Haver, T. *Peak Fitter*. 2008 14/08/2014]; Available from: http://terpconnect.umd.edu/~toh/spectrum/InteractivePeakFitter.htm.

Précipitation continue de produits minéraux

RESUME : Une installation de mélange rapide entièrement automatisée permet d'étudier l'influence des conditions de mélange sur la co-précipitation d'oxydes mixtes de cérium et de zirconium. L'intensité du mélange est contrôlée par le débit d'entrée des solutions réactives. Un modèle d'engouffrement à iso-volume a permis d'estimer le temps de mélange à partir de la mesure d'un indice de ségrégation par le système de Villermaux Dushman pour trois mélangeurs Hartridge Roughton de géométries différentes. Pour une même puissance spécifique dissipée, le mélange est plus intense lorsqu'un rétrécissement est présent. L'intensification du mélange diminue la température maximale de réductibilité et augmente les contraintes du réseau cristallin des oxydes mixtes synthétisés et calcinés à 1100 °C. Cela est interprété par une meilleure homogénéité des particules. L'étude des particules directement en sortie du mélangeur rapide montre que pour les débits étudiés le mélange parfait avant précipitation n'est pas atteint. Une partie des particules se forme en milieu acide, incorporant des nitrates dans leur structure. Une modélisation simple des phénomènes de mélange couplée à une prise en compte des équilibres chimiques confirme ce résultat expérimental.

Mots clés : Mélangeurs rapides, Co-précipitation, Cérium, Zirconium, Modèle de l'engouffrement

Continuous precipitation of mineral products

ABSTRACT : An automated experimental set-up with rapid mixers is used to study the influence of mixing conditions on the co-precipitation of cerium-zirconium mixed oxides. The intensity of mixing is controlled by the inlet flowrates of the reacting solutions. An engulfment model is used to estimate a mixing time from the measurement of a segregation index by the Villermaux-Dushman reaction system. Three geometries of Hartridge Roughton mixers are compared. Mixing performance is better when a separate mixing chamber upstream of a narrower outlet pipe is present. A better mixing decreases the maximal reducibility temperature of the material and increases the crystal strains of the particles calcined at 1100 °C. This is probably due to a better homogenization of the particles content. The important incorporation of nitrates in the particles at the outlet of the mixers shows precipitation occurs while the mixing process is not finished. This experimental result was confirmed by numerical simulation and an estimation of supersaturations during the mixing process.

Keywords : rapid mixers, coprecipitation, cerium, zirconium, engulfment model

MINES ParisTech

ParisTech
INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY