



HAL
open science

Modélisation par CFD de la précipitation du carbonate de baryum en réacteur à lit fluidisé

Leticia Fernandez Moguel

► **To cite this version:**

Leticia Fernandez Moguel. Modélisation par CFD de la précipitation du carbonate de baryum en réacteur à lit fluidisé. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2009. Français. NNT : 2009INPL074N . tel-01748737

HAL Id: tel-01748737

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748737v1>

Submitted on 29 Mar 2018

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.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Nancy-Université
INPL

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES INDUSTRIES CHIMIQUES
LABORATOIRE DES SCIENCES DU GENIE CHIMIQUE



THESE

présentée en vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR

de

L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : Génie des Procédés et des Produits

Ecole doctorale : Sciences et Ingénierie des Ressources, Procédés, Produits et Environnement

par

Leticia FERNANDEZ MOGUEL

Ingeniero Químico Industrial

Modélisation par CFD de la précipitation du carbonate de baryum en réacteur à lit fluidisé

Thèse soutenue publiquement le lundi 9 novembre 2009 devant le jury :

Rapporteurs : A. CHIANESE
J. P. KLEIN

Examineurs : J. M. BOSSOUTROT
A. DIETZ
H. MUHR
E. PLASARI

Invités : M. BERTRAND
M. MARTIN

REMERCIEMENTS

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (LSGC) au sein de l'équipe Génie de la Réaction Chimique (GRC) grâce au financement donné par le Conseil Mexicain de la Science et Technologie (CONACYT).

Je voudrais remercier tout d'abord Mr Hervé Muhr, mon directeur de thèse, pour m'avoir accueillie au sein du groupe GRC, pour son soutien scientifique et moral au cours des ces trois dernières années.

Je tiens aussi à remercier Mr Adrian Dietz, mon co-directeur de thèse, pour m'avoir invitée à faire une thèse au LSGC et pour ses conseils scientifiques.

Merci également à Mr Edouard Plasari pour tous ces conseils scientifiques, mais également pour ses discussions culturelles et sa bonne humeur qui ont créées une très bonne ambiance lors de la pause café du CEGEP.

Je remercie aussi Mr Jean-Paul Klein et Mr Angelo Chianese pour avoir accepté d'évaluer mon mémoire de thèse. Egalement, je voudrais remercier Mr Jean-Michel Bossoutrot, Mme Murielle Bertrand et Mr Michel Martin pour s'être déplacé pour ma soutenance de thèse.

Un grand merci à mes deux stagiaires : Emily Musil et Edouard Fronville qui ont contribués en grande partie à ce travail de thèse.

Un grand merci aux personnes de l'atelier : Christian, Patrick, Yann, Alain et Pascal pour leur excellent savoir-faire et leur disponibilité.

Merci au service informatique : Bruno, Fabrice, mais particulièrement Gérard Verdier pour les nombreuses fois où il m'a aidée lorsque le cluster est tombé en panne.

Un grand merci au service du secrétariat : Véronique, Claudine, Josiane, Annie, Nelly et Corine pour leur aide et pour toujours m'accueillir avec un grand sourire.

Egalement un remerciement à Hélène Poirot pour son aide lors des analyses des ions Baryum.

Merci aussi à Kevin pour être toujours disponible et m'avoir toujours donné un coup de main lors des expériences, ainsi que son aide avec les analyses du MEB et de granulométrie.

Merci également au monde de la pause café gourmand du CEGEP : Hervé, Edouard, Kevin, Hélène, Coralie, Sophie, Marie, Olivier, Rhoda, etc... pour avoir donné une très bonne ambiance.

Un autre merci à ceux avec qui j'ai partagé mon bureau : George, Olivier et Wei.

A tous les partisans victimes du Resto Universitaire qui ont survécus aux repas. Thierry, Georges, Christian, Jean-Marie, Marina, Clémence, Paola, Sara, Marie, Neila, Mériam, Halima Florent, etc... Aussi un remerciement à Abdoulaye, Stéphane et Abdel pour nous prêter votre bureau pour la pause café du midi.

George...merci pour animer le bureau avec ta bonne humeur

Sandrine...merci pour être toujours disponible pour les thésards

Thierry...merci pour l'information de thierryedia.fr

Jean-Marie...merci pour ta bonne humeur lors de repas au RU

Christian...merci pour m'apprendre à bien parler la France ☺

Clémence... merci pour m'avoir donné ton amitié dès le premier jour

Marie...merci pour m'amener des très beaux souvenirs de la jolie Bretagne

Sara...merci pour être si sympa et original

Valerio... tu vas être l'héritier de mes licences Fluent ☺

Paola...muchas gracias por tu amistad y por hacerme sentir un poco más cerca de la madre patria

Cheto... ¡ya no muerdas!

Igualmente quisiera agradecer a mi adorada y numerosa familia, en especial a mis papás y hermanos, por siempre apoyarme en todas mis decisiones, los quiero mucho.

Paul und Ursula, meine neue Familie in der Schweiz, ich danke euch ganz herzlich für die Unterstützung die ich immer wieder durch euch erfahre.

Last but not less, I would like to thank my husband Matthias for all his support during this three years and his unconditional love. Ich liebe dich.

RESUME

L'objectif de ce travail de thèse est la modélisation par CFD (Mécanique des Fluides Numérique) de la précipitation en réacteur à lit fluidisé. La substance modèle choisie pour cette étude est le carbonate de baryum. Le réacteur à lit fluidisé est composé d'une colonne cylindrique, qui constitue la zone principale de réaction. Cette colonne est surmontée d'une zone de séparation Liquide-Solide (clarificateur). La précipitation en réacteur à lit fluidisé est étudiée dans ces travaux d'un point de vue expérimental et d'un point de vue numérique. L'hydrodynamique du réacteur à lit fluidisé avec écoulement réactif est caractérisée en premier lieu. Pour cela, des réactions instantanées de neutralisation en absence et en présence de particules solides inertes sont réalisées. Le mélange d'acide sulfurique, H_2SO_4 , et d'hydroxyde de sodium, NaOH en présence de phénolphtaléine est choisi pour ces expériences. Ensuite, la méthodologie suivie pour construire le maillage du réacteur avec le logiciel GAMBIT 2.3.16 est présentée. Des simulations permettent de valider le maillage proposé. Un maillage structuré, avec des cellules de taille 2,5 mm, et un nombre total de volumes de contrôle de 1 161 180 est retenu. Ensuite, les simulations en CFD sont réalisées avec le code commercial FLUENT 6.3.26. Les fluides sont considérés newtoniens, incompressibles et isothermes. La turbulence est supposée homogène. Le modèle de turbulence k- ϵ est utilisé dans toutes les simulations par CFD. Les résultats des simulations avec les modèles réactionnels : *Eddy Dissipation Model* (EDM), *Eddy Dissipation Concept* (EDC), et *Eddy Dissipation- Multiple Time Scale Turbulent Mixer* (EDM-MTS) sont comparés avec les résultats des expériences. Cette comparaison permet de sélectionner le modèle réactionnel le plus adapté pour le système présent. Le modèle EDM-MTS prédit de façon tout à fait satisfaisante les volumes réactionnels observés expérimentalement. Il est aussi le plus raisonnable en temps de calcul. Il est donc retenu pour la suite de l'étude. La simulation en écoulement diphasique est réalisée avec le modèle Eulérien-Eulérien granulaire. Elle montre une bonne concordance avec les expériences pour prédire la hauteur de la zone fluidisée, ainsi que la hauteur à laquelle il y a séparation liquide-solide (clarification).

Ensuite, l'étude expérimentale de la précipitation du carbonate de baryum en réacteur à lit fluidisé est réalisée. Différents conditions opératoires sont testées afin de trouver le point optimal d'opération. Des échantillons de suspension sont prélevés à différentes hauteurs du réacteur, puis les cristaux sont analysés par granulométrie laser et observés avec le microscope électronique à balayage. Pour la phase liquide, la gravimétrie ainsi que des analyses par spectrométrie de masse sont envisagées pour déterminer la composition de la solution en sortie du réacteur à lit fluidisé. Le système réactionnel choisi est la précipitation du carbonate de baryum, $BaCO_3$, par mélange de solutions d'hydroxyde de baryum $Ba(OH)_2$, et de carbonate de sodium, Na_2CO_3 . Il est observé que pour ce système réactionnel, la séparation Liquide-Solide fonctionne bien jusqu'à un débit total, $Q_T = 50$ L/h pour des faibles concentrations en réactifs, et $Q_T = 20$ L/h pour des solutions plus concentrées. Au-delà de ces débits,

des fines particules sont entraînées à la surverse du décanteur. La granulométrie du précipité en régime continu dépend en grande partie du débit d'alimentation qui influe à la fois sur la dilution des réactifs, la vitesse de fluidisation et le temps de séjour du solide dans le réacteur. La granulométrie augmente dans un premier temps, passe par un maximum, puis diminue lorsque le débit total augmente. Cette diminution est vraisemblablement liée à l'attrition due aux chocs des particules entre elles. De même, la concentration des réactifs joue un rôle très important : plus les réactifs sont concentrés, plus la sursaturation est importante dans la zone de mélange. Ainsi, un plus grand nombre de particules sont générées dans le réacteur par nucléation. Ce nombre accru de particules favorise ensuite le processus d'agglomération. Enfin, des concentrations plus importantes en réactifs conduisent à un pH de la solution plus basique. Les particules vraisemblablement « chargées » ne s'agglomèrent plus. Ces deux phénomènes opposés nous conduisent à trouver expérimentalement un point optimum pour les conditions opératoires $C_A = C_B = 0,10 \text{ mol/L}$ et $Q_T = 15 \text{ L/h}$.

Finalement, la modélisation par CFD de la précipitation en réacteur à lit fluidisé est réalisée. L'équation de bilan de population est incorporée au code de calcul pour obtenir la distribution de taille des particules. La méthode des classes est implémentée, couplée avec le modèle des écoulements multiphasiques *Eulérien-Eulérien*, le modèle de turbulence $k-\varepsilon$ et le modèle *Eddy Dissipation-MTS*. La sursaturation (force motrice de la précipitation) est calculée en prenant en compte le coefficient d'activité du carbonate de baryum. Ce coefficient est obtenu par la méthode de Bromley (1973). Les cinétiques de nucléation et croissance cristalline établies par Salvatori et al. (2005) sont incluses dans le modèle. La cinétique d'agglomération est le seul paramètre libre du modèle. Elle est optimisée en prenant comme valeur de départ celle trouvée par Doss et al. (2005). La distribution de taille de particules donnée par le modèle de CFD est en bonne concordance avec les résultats expérimentaux. Le noyau d'agglomération constant du carbonate de baryum a pu être déterminé pour les différentes conditions opératoires. De manière globale, les prédictions pour la distribution de taille des particules sont satisfaisantes, tant d'un point de vue qualitatif que quantitatif. A la différence des résultats obtenus par Doss et al. (2005), il est établi que dans le cas du réacteur à lit fluidisé, l'agglomération dépend du pH et du débit. Finalement, un modèle pour déterminer le noyau d'agglomération en fonction du pH et du débit de fluidisation est proposé.

SOMMAIRE

RESUME	i
SOMMAIRE	iii
INTRODUCTION GENERALE.....	- 1 -
CHAPITRE I. INTRODUCTION A LA PRECIPITATION ET AU REACTEUR A LIT FLUIDISE	- 5 -
1.1. La précipitation en réacteur à lit fluidisé	- 5 -
1.2. Généralités sur la précipitation	- 6 -
1.2.1. Solubilité	- 6 -
1.2.2. Force motrice.....	- 8 -
1.2.3. Nucléation	- 10 -
1.2.4. Croissance	- 18 -
1.2.5. Agglomération.....	- 22 -
1.2.6. Mûrissement d'Ostwald.....	- 25 -
1.3. Théorie de la fluidisation	- 25 -
1.3.1. Vitesse minimale de fluidisation	- 26 -
1.3.2. Vitesse terminale de chute d'une particule.....	- 27 -
1.3.3. Dimensionnement du décanteur	- 29 -
1.4. Conclusions	- 30 -
CHAPITRE II. LA MECANIQUE DES FLUIDES NUMERIQUE (CFD).....	- 31 -
2.1. Introduction à la CFD	- 31 -
2.2. Les équations de Navier-Stokes incompressibles	- 32 -
2.3. La Turbulence	- 33 -
2.4. Le modèle de turbulence k-ε standard	- 37 -
2.5. Les écoulements réactifs	- 38 -
2.5.1. Problème de fermeture du terme source chimique	- 39 -
2.5.2. Chimie lente : Modèle Laminar-Finite Rate (Modèle taux précis de réaction)	- 40 -
2.5.3. Modèle de dissipation des tourbillons (Eddy Dissipation Model, EDM).....	- 40 -
2.5.4. Le modèle de mélange turbulent (EDM-MTS)	- 41 -
2.5.5. Eddy Dissipation Concept (EDC)	- 43 -
2.6. Repères tournant de référence (Multiple Reference Frame, MRF)	- 44 -

2.6.1.	Formulation de la vitesse relative	- 46 -
2.6.2.	Formulation de la vitesse absolue.....	- 47 -
2.7.	Écoulements polyphasiques	- 48 -
2.7.1.	Modèle Eulérien-Eulérien	- 49 -
2.7.2.	Modèle de turbulence de mélange (Mixture turbulence model).....	- 54 -
2.8.	Méthodes de discrétisation	- 55 -
2.8.1.	Discrétisation du domaine	- 56 -
2.8.2.	Discrétisation des équations	- 58 -
2.9.	Conclusions	- 59 -
CHAPITRE III. ETUDE HYDRODYNAMIQUE D'UN PRECIPITEUR A LIT FLUIDISE		- 61 -
3.1.	Mise en œuvre expérimentale	- 61 -
3.1.1.	Description du réacteur pilote	- 62 -
3.1.2.	Préparation des réactifs.....	- 64 -
3.1.3.	Mode opératoire.....	- 64 -
3.2.	Modélisation en CFD	- 65 -
3.2.1.	Création du maillage.....	- 65 -
3.2.2.	Présentation de la stratégie de maillage.....	- 67 -
3.2.3.	Mise en œuvre numérique	- 69 -
3.3.	Résultats	- 72 -
3.3.1.	Choix de la taille du maillage	- 72 -
3.3.2.	Comparaison des modèles de réaction avec les expériences.....	- 74 -
3.4.	Conclusions	- 79 -
CHAPITRE IV. PRECIPITATION EXPERIMENTALE DU CARBONATE DE BARYUM EN REACTEUR A LIT FLUIDISE		- 81 -
4.1.	Introduction	- 81 -
4.2.	Le carbonate de baryum	- 82 -
4.2.1.	Applications industrielles	- 82 -
4.2.2.	Caractéristiques du carbonate de baryum.....	- 83 -
4.3.	Modifications du réacteur pilote	- 83 -
4.4.	Méthodes analytiques	- 84 -

4.4.1.	Granulomètre laser	- 84 -
4.4.2.	Microscope Electronique à Balayage (MEB).....	- 86 -
4.4.3.	Gravimétrie.....	- 89 -
4.4.4.	Analyse par spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS).....	- 89 -
4.5.	Mode opératoire	- 91 -
4.6.	Prélèvement et préparation des échantillons	- 93 -
4.7.	Résultats et discussions	- 94 -
4.7.1.	Analyse des distributions des tailles des particules.....	- 95 -
4.7.2.	Observation des particules avec le MEB.....	- 99 -
4.7.3.	Masse de BaCO ₃ dans la surverse en sortie du décanteur	- 103 -
4.7.4.	Concentrations d'ions Ba ²⁺ dissout dans la surverse en sortie du décanteur et à différents positions (Y) du réacteur.....	- 103 -
4.7.5.	Charge solide.....	- 104 -
4.8.	Conclusions	- 105 -
CHAPITRE V. MODELISATION DE LA PRECIPITATION PAR CFD.....		- 107 -
5.1.	Modélisation de la précipitation.....	- 107 -
5.2.	Equation générale du bilan de population	- 108 -
5.2.1.	Méthode des classes	- 110 -
5.2.2.	Méthode des moments.....	- 112 -
5.2.3.	Méthode de quadrature des moments	- 113 -
5.3.	Cinétiques du carbonate de baryum.....	- 114 -
5.3.1.	Nucléation	- 114 -
5.3.2.	Croissance	- 115 -
5.3.3.	Agglomération.....	- 116 -
5.4.	Mise en œuvre numérique.....	- 117 -
5.5.	Comparaison du modèle de précipitation avec les expériences.....	- 120 -
5.5.1.	Choix des classes.....	- 120 -
5.5.2.	Ajustement de β_{ij} pour les différents conditions opératoires	- 121 -
5.5.3.	Profils de L _{4,3} , teneur en solide, S, r_N , et G.....	- 124 -
5.5.4.	Importance de la vitesse d'agglomération pour déterminer la PSD	- 127 -

5.5.5. Influence de Q_T et du pH sur la vitesse d'agglomération	- 127 -
5.6. Conclusions	- 128 -
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	- 131 -
NOMENCLATURE	- 133 -
SYMBOLE GREC	- 139 -
INDICES	- 142 -
ABREVIATIONS	- 143 -
ANNEXE I Méthode de Bromley	- 145 -
ANNEXE II Modèles de Turbulence	- 146 -
ANNEXE III Méthode de résolution des équations	- 149 -
ANNEXE IV Code de calcul de l'étude hydrodynamique	- 153 -
ANNEXE V Caractéristiques de l'hydroxyde de baryum et de l'eau de ville	- 157 -
ANNEXE VI Dosage des prélèvements de suspension et des réactifs frais	- 158 -
ANNEXE VII Code de calcul de l'étude de la précipitation	- 159 -
BIBLIOGRAPHIE	- 167 -

INTRODUCTION GENERALE

Les procédés de précipitation sont très employés dans l'industrie. Ils permettent d'obtenir des produits solides dont les propriétés dépendent non seulement de la nature chimique du composé, mais aussi de sa qualité physique (structure cristalline, granulométrie...). La maîtrise de ces paramètres physiques est devenue capitale dans la qualité du produit. Actuellement, la demande en produits chimiques de qualité contrôlée (e.g. pureté, distribution de taille de particules, faciès, filtrabilité, coulabilité), est de plus en plus importante. Ainsi, il est nécessaire de développer des procédés qui permettent de contrôler la qualité des produits élaborés.

Une alternative pour obtenir des produits chimiques de qualité contrôlée est le réacteur à lit fluidisé, où la précipitation se déroule en présence d'une concentration importante de la phase solide. L'utilisation des lits fluidisés est courante dans l'industrie et a montré de bons résultats en cristallisation, permettant d'obtenir des produits de qualité supérieure. Ce type de réacteur présente beaucoup d'avantages par rapport aux réacteurs parfaitement agités. Parmi ces avantages, on peut citer :

- C'est un procédé très compact qui permet de traiter des grands débits (environ 10 fois plus importants qu'en réacteur parfaitement agité) ;
- Il contribue à l'obtention de particules de qualité contrôlée (pureté, distribution de taille des particules, forme cristalline, filtrabilité et vitesse de sédimentation du précipité) ;
- C'est un procédé multifonctionnel, car il permet de réaliser au sein du même réacteur la précipitation et la séparation liquide/solide par décantation;
- Il opère en régime continu ;
- Il favorise la production d'agglomérats (ce qui permet d'obtenir des particules de taille importante) ;
- Il évite la formation de gels et de particules très fines ;
- Il peut être utilisé pour valoriser des produits chimiques récupérés à partir d'effluents industriels. Ces produits sont obtenus avec une excellente qualité et peuvent être recyclés comme matière première.

Cette technologie a déjà été étudiée expérimentalement au LSGC, de manière à caractériser son hydrodynamique, à relier les paramètres opératoires du procédé à la qualité du précipité élaboré et à comparer ses performances par rapport à d'autres technologies. Deux thèses ont déjà porté sur le sujet, Sellami (2008) a mis au point un pilote de précipitation en réacteur à lit fluidisé et a réalisé des précipitations expérimentales dans le but de produire des poudres de qualité contrôlée (Sellami et al. (2005)). Dandeu (2006) a étudié la précipitation du carbonate de calcium, avec une application

industrielle toute particulière dans le domaine du traitement des eaux par précipitation. Un second pilote expérimental a été construit. Globalement, le travail réalisé jusqu'à maintenant est essentiellement de type expérimental. Les travaux précédents en régime continu sur le réacteur à lit fluidisé permettent d'envisager aujourd'hui une modélisation du fonctionnement du lit et de l'ensemble du dispositif. L'hydrodynamique, le mélange, la réaction chimique et la précipitation, avec une charge solide conséquente dans le lit doivent être pris en compte dans le modèle. La modélisation doit permettre de prédire et contrôler la qualité des produits obtenus avec différentes conditions opératoires. On pourrait alors s'interroger sur le besoin de construire de nouvelles unités expérimentales et de réaliser des campagnes expérimentales.

La prédiction de la distribution de taille de particules (PSD) est un élément clé pour le contrôle de la qualité des produits. Sa modélisation nécessite l'introduction de l'équation de bilan de population au système d'équations. Néanmoins, en raison des phénomènes qui se déroulent simultanément au sein du réacteur à lit fluidisé (e. g. vitesse de fluidisation, mécanismes de nucléation, croissance et agglomération, séparation des phases solide/liquide), la prédiction analytique de la distribution de taille de particules devient extrêmement difficile. Aujourd'hui, des techniques de calcul rigoureuses comme la CFD (Mécanique des Fluides Numérique) offrent la possibilité de prédire avec une bonne précision les caractéristiques recherchées. La technique consiste à résoudre les équations fondamentales de la mécanique des fluides, couplées éventuellement aux équations de transfert de matière, et de chaleur de manière à caractériser les écoulements. L'équation de bilan de population peut également être couplée au modèle avec cette technique. La CFD est en mesure de caractériser parfaitement le système de cet ensemble.

Ainsi, l'objectif de ce travail de thèse est de réaliser la modélisation d'un procédé de précipitation dans un réacteur à lit fluidisé en utilisant un code de calcul CFD commercial Fluent. Le procédé étudié ici est la précipitation du carbonate de baryum à partir d'une solution aqueuse d'hydroxyde de baryum et d'une solution aqueuse de carbonate de sodium. Le carbonate de baryum est choisi car les cinétiques de nucléation, croissance et agglomération ont été préalablement étudiées dans notre laboratoire par Salvatori et al. (2005) et Doss et al. (2005). Elles sont donc bien connues.

Le présent manuscrit est composé de cinq chapitres. Le chapitre I évoque une introduction à la théorie de base de la précipitation et de la fluidisation. Le chapitre II présente les notions fondamentales de la mécanique des fluides numérique. Ces chapitres ont pour vocation d'introduire au lecteur la problématique et la complexité d'un réacteur à lit fluidisé et de le familiariser avec les termes propres du procédé et de la CFD qui seront utilisés tout au long de l'étude. Le chapitre III comporte l'étude hydrodynamique du réacteur à lit fluidisé en écoulement réactif d'un point de vue expérimental et numérique. La méthode suivie pour construire le maillage qui servira pour les simulations de CFD est

présentée. Ce chapitre est finalisé par la comparaison des simulations avec les expériences, qui permettent de sélectionner le modèle réactionnel le plus adapté pour le système étudié. Le chapitre IV présente l'étude expérimentale de la précipitation du carbonate de baryum en réacteur à lit fluidisé. Différentes conditions opératoires sont testées afin d'examiner les performances du réacteur en terme de qualité de précipité obtenu. Les solides obtenus sont analysés par granulométrie laser et observés au microscope électronique à balayage. De même, des techniques de gravimétrie et des analyses par spectrométrie de masse sont utilisées pour analyser la solution en sortie du réacteur à lit fluidisé. Finalement, les modèles validés dans le chapitre III sont repris pour réaliser la modélisation par CFD de la précipitation du carbonate de baryum en réacteur à lit fluidisé liquide-solide dans le chapitre V. Ici l'équation de bilan de population est ajoutée au modèle numérique afin de prédire la distribution de taille de particules.

CHAPITRE I. INTRODUCTION A LA PRECIPITATION ET AU REACTEUR A LIT FLUIDISE

Ce chapitre a pour objectif principal d'évoquer les généralités de la précipitation et de la fluidisation afin d'introduire le lecteur à la problématique et à la complexité d'un réacteur à lit fluidisé et de le familiariser avec les termes propres du procédé qui seront utilisés dans les chapitres suivants.

1.1. La précipitation en réacteur à lit fluidisé

Les procédés de précipitation sont très employés dans l'industrie. Ils permettent d'obtenir des produits solides dont les propriétés dépendent non seulement de la nature chimique du composé, mais aussi de sa qualité physique (structure cristalline, granulométrie...). La maîtrise de ces paramètres physiques est devenue capitale dans la qualité du précipité, laquelle est le facteur principal pour déterminer sa valeur commerciale. Des nouveaux procédés sont développés pour atteindre la qualité désirée du précipité, entre autre la précipitation en réacteur à lit fluidisé.

La précipitation en réacteur à lit fluidisé est un procédé multifonctionnel dans lequel se déroulent en même temps la précipitation et la séparation fluide/solide. Il est de plus en plus utilisé dans l'industrie chimique grâce à ses avantages : c'est un procédé très compact qui permet de traiter une grande quantité d'effluent par unité de volume ; les produits solides sont obtenus avec une qualité bien contrôlée (pureté, distribution de taille des particules, forme cristalline, filtrabilité et vitesse de sédimentation du précipité) ; il permet d'augmenter la tendance à former des agglomérats et ainsi éviter la production de particules fines et de gels. C'est pourquoi ce réacteur trouve de nombreuses applications en production e.g. (Frances, et al., 1994), (Li et al., 2002), (Huang, et al., 2005) ; et en purification des effluents e.g. (Seckler, et al., 1991), (Seckler, et al., 1996), (Zhou, et al. 1999), (Giesen, 1999), (Chen et Yu 2000), (Kaksonen, et al., 2003). De plus, les réacteurs de précipitation à lit fluidisé permettent de revaloriser des produits chimiques récupérés à partir des effluents industriels, ces produits sont obtenus avec une très bonne qualité et peuvent être recyclés comme des matières premières e.g. (Dandeu, 2006), (Massey et al., 2007), (Aldaco, et al., 2007), (Aldaco, et al., 2008).

Néanmoins la précipitation en réacteur à lit fluidisé est un procédé complexe qui englobe la compréhension des mécanismes de nucléation, de croissance et d'agglomération, ainsi que les mécanismes d'écoulement particule-fluide et de mélange des suspensions. La prise en compte de ces différents phénomènes rend difficile sa modélisation, raison pour laquelle souvent une approche expérimentale est utilisée pour déterminer les conditions de fonctionnement optimales d'un procédé de précipitation en réacteur à lit fluidisé. Nonobstant, il est indispensable de modéliser le réacteur à lit

fluidisé, afin d'en optimiser sa structure, de caractériser parfaitement le système et de le rendre plus performant. Plusieurs auteurs ont abordé la modélisation de la précipitation pour différents types de procédés e.g (Seckler, 1994), (Baldyga, et al., 2001 a) (Montastruc, et al., 2003) (Montastruc, et al., 2004) (Baldyga, et al., 2005), (Aldaco,2007), mais il n'existe pas d'étude où l'hydrodynamique du réacteur à lit fluidisé est couplée aux mécanismes de précipitation (nucléation, croissance et agglomération). La Mécanique des Fluides Numérique (CFD) est actuellement une très bonne alternative, elle sera décrite dans le chapitre II. C'est une technique dans laquelle les équations sont résolues avec des méthodes numériques, car les équations n'ont pas de solutions analytiques. Cette technique est devenue très puissante au cours des années grâce au développement des ordinateurs et des stations de calcul de plus en plus performants. La CFD permettra de modéliser l'ensemble du pilote, de coupler l'hydrodynamique aux mécanismes de précipitation, et ensuite de déterminer en chaque point du réacteur la distribution de tailles des particules et éventuellement d'optimiser la géométrie du réacteur à lit fluidisé. Ce sera donc le sujet abordé dans la présente thèse.

1.2. Généralités sur la précipitation

La définition de la précipitation par rapport au terme plus général « cristallisation », est toujours difficile. Il n'est probablement pas possible de trouver une définition exacte pour le terme précipitation, étant donné qu'il n'existe pas une ligne stricte que sépare la précipitation de la cristallisation. Pourtant il est préférable d'assimiler à la précipitation à une cristallisation rapide (Söhnel, et al., 1992), soit à l'apparition très rapide d'une phase solide.

La précipitation met en jeu la réaction chimique, en générale très rapide, entre deux espèces solubles dans un solvant qui forment un produit avec un écart très élevé entre la solubilité et la concentration des réactifs mis en jeu. Cet écart, appelé la sursaturation, constitue la force motrice de la précipitation, qui conditionne les mécanismes fondamentaux de la précipitation.

1.2.1. Solubilité

Pour une température et pression données, il existe un équilibre thermodynamique entre un cristal de soluté en suspension dans un solvant et une quantité de soluté dissoute dans le solvant. Cette quantité dissoute est la solubilité, notée c_e . Elle est souvent exprimée en moles de soluté par unité de volume de solution.

La matière a tendance à passer spontanément de la phase où son potentiel chimique est le plus élevé vers celle où il est le plus faible. Le potentiel chimique est donc la force motrice de la cristallisation. Toutefois, la thermodynamique ne donne aucun renseignement sur la cinétique d'apparition du cristal. Un état métastable peut ainsi être défini, dans lequel la cristallisation n'apparaît qu'au bout d'un temps

extrêmement long ou suite à une perturbation du système (agitation, chauffage, ajout de germes cristallins...). Sur la limite de métastabilité, la sursaturation devient suffisante pour déclencher rapidement la formation des nucléi (cf. Fig I-1).

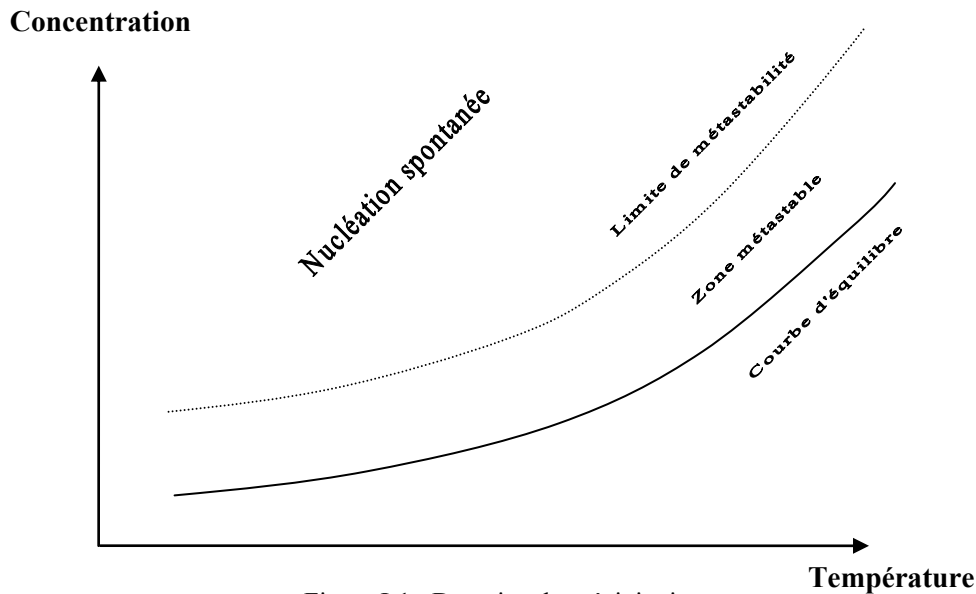
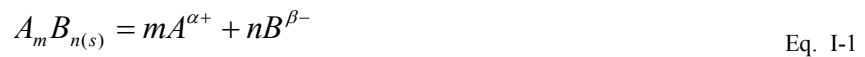


Figure I-1 : Domaine de précipitation

En règle générale, les substances ont une solubilité qui croît avec la température. Cependant, dans certains cas la solubilité peut décroître avec la température. Ceci est lié à l'enthalpie de dissolution du sel. Si la dissolution d'un sel $A_m B_n$ formé de m cations et de n anions, est considérée telle que:



Le produit de solubilité, K_{sp} , s'écrit alors sous la forme :

$$K_{sp} = a_{A_{eq}^{\alpha+}}^m \cdot a_{B_{eq}^{\beta-}}^n = \gamma^{\pm m+n} c_{A_{eq}^{\alpha+}}^m \cdot c_{B_{eq}^{\beta-}}^n \quad \text{Eq. I-2}$$

Avec :

$$\left. \begin{array}{l} a_{A_{eq}^{\alpha+}} = \text{activité de l'espèce A à l'équilibre} \\ a_{B_{eq}^{\beta-}}^n = \text{activité de l'espèce B à l'équilibre} \\ c_{A_{eq}^{\alpha+}}^m = \text{concentration de l'espèce A à l'équilibre} \\ c_{B_{eq}^{\beta-}}^n = \text{concentration de l'espèce B à l'équilibre} \\ \gamma^{\pm} = \text{coefficient d'activité} \end{array} \right\}$$

Et la solubilité du sel, c_e , s'exprime par l'équation I-3:

$$c_e = \frac{C_{A_{eq}^{\alpha+}}^m}{m} = \frac{C_{B_{eq}^{\beta-}}^n}{n} \quad \text{Eq. I-3}$$

La loi de Van't Hoff (I-4) pour la dissolution du sel donne :

$$\frac{d \ln(K_{sp})}{dT} = \frac{\Delta H_{diss}}{RT^2} = \frac{m+n}{c_e} \cdot \frac{dc_e}{dT} \quad \text{Eq. I-4}$$

Par conséquent, on constate d'après éq. I-4 que la solubilité augmente avec la température si la dissolution est endothermique et décroît si elle est exothermique. Il est aussi important de noter que la solubilité dépend de la taille des particules considérées. Ainsi, la relation de Gibbs Thomson permet de relier la solubilité à la taille des particules, L.

$$\ln\left(\frac{C_e(L)}{C_e}\right) = \frac{4\gamma M_s}{\rho_s RTL} \quad \text{Eq. I-5}$$

Où γ correspond à la tension de surface entre la solution et le cristal. L'équation I-5 montre que la solubilité d'une particule augmente lorsque la taille diminue.

1.2.2. Force motrice

L'expérience montre que les cinétiques de cristallisation dépendent de la sursaturation définie par sa force motrice ($\mu_L - \mu_S$). La force motrice de cristallisation par molécule est donnée par l'écart entre le potentiel chimique $\mu_{sursaturé}$ de la solution à l'état sursaturé et celui $\mu_{saturé}$ de la solution à l'état saturé. Soit :

$$\Delta\mu = \mu_{sursaturé} - \mu_{saturé} = (\mu_{s\text{ standard}} + k_B T \ln a) - (\mu_{s\text{ standard}} + k_B T \ln a_{eq}) \quad \text{Eq. I-6}$$

$$\Delta\mu = k_B T \ln\left(\frac{a}{a_{eq}}\right) \quad \text{Eq. I-7}$$

Avec:

$$\left. \begin{array}{l} \mu_{s\text{ standard}} = \text{potentiel chimique dans l'état standard} \\ a = \text{activité de l'espèce en solution sursaturée} \\ a_{eq} = \text{activité de l'espèce dans la solution saturée} \\ k_B = \text{constante de Boltzman} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \end{array} \right\}$$

Il est alors possible de définir la sursaturation de différentes façons en utilisant par exemple des expressions adimensionnelles qui permettent des comparaisons plus faciles entre différents systèmes d'où :

$$\text{Rapport de sursaturation } S = \frac{a}{a_{eq}} \quad \text{Eq. I-8}$$

$$\text{Sursaturation relative } \sigma = \frac{a}{a_{eq}} - 1 = S - 1 \quad \text{Eq. I-9}$$

Nonobstant la définition de la sursaturation la plus communément utilisée reste la sursaturation absolue :

$$s = a - a_{eq} \quad \text{Eq. I-10}$$

L'équation « Espèce i_{liquide} = Espèce i_{solide} » est relative à un équilibre de phases, mais il arrive qu'il faille considérer un équilibre chimique réactionnel en solution. Pour les solutions d'électrolytes, l'espèce inorganique en solution subit toujours une dissociation totale ou partielle en espèces ioniques. S'il est considéré que le cristal $A_m B_n$ est formé de m cations et de n anions, le produit de solubilité K_{sp} est alors défini par le produit des activités des espèces (cf. éq. I-2). Et la force motrice de cristallisation s'exprime par :

$$\Delta\mu = m\Delta\mu_A + n\Delta\mu_B \quad \text{Eq. I-11}$$

$$\Delta\mu = k_B T \cdot \ln \left[\frac{a_{A^{\alpha+}}^m \cdot a_{B^{\beta-}}^n}{a_{A^{\alpha+}}^m \cdot a_{B^{\beta-}}^n} \right] \quad \text{Eq. I-12}$$

Il est alors possible, d'exprimer les sursaturations sous la forme :

$$S = \frac{a_{A^{\alpha+}}^m \cdot a_{B^{\beta-}}^n}{K_{sp}} \quad \text{Eq. I-13}$$

$$\sigma = \frac{a_{A^{\alpha+}}^m \cdot a_{B^{\beta-}}^n}{K_{sp}} - 1 \quad \text{Eq. I-14}$$

$$s = a_{A^{\alpha+}}^m \cdot a_{B^{\beta-}}^n - K_{sp} \quad \text{Eq. I-15}$$

La sursaturation peut aussi se définir par rapport à la variation du potentiel chimique pour chaque ion. Les expressions de la force motrice et des sursaturations suivantes sont alors obtenus:

$$\Delta\mu = (m+n).k_B T. \ln \left[\frac{a_{A^{\alpha+}}^m \cdot a_{B^{\beta-}}^n}{a_{A^{\alpha+}}^{eq} \cdot a_{B^{\beta-}}^{eq}} \right] \quad \text{Eq. I-16}$$

$$S = \left[\frac{a_{A^{\alpha+}}^m \cdot a_{B^{\beta-}}^n}{K_{sp}} \right]^{\frac{1}{m+n}} = \gamma^{\pm} \left(\frac{C_{A^{\alpha+}}^m \cdot C_{B^{\beta-}}^n}{K_{sp}} \right)^{\frac{1}{m+n}} \quad \text{Eq. I-17}$$

$$\sigma = \left[\frac{a_{A^{\alpha+}}^m \cdot a_{B^{\beta-}}^n}{K_{sp}} \right]^{\frac{1}{m+n}} - 1 = \gamma^{\pm} \left(\frac{C_{A^{\alpha+}}^m \cdot C_{B^{\beta-}}^n}{K_{sp}} \right)^{\frac{1}{m+n}} - 1 \quad \text{Eq. I-18}$$

$$s = (a_{A^{\alpha+}}^m \cdot a_{B^{\beta-}}^n)^{\frac{1}{m+n}} - (K_{sp})^{\frac{1}{m+n}} = \gamma^{\pm} (C_{A^{\alpha+}}^m \cdot C_{B^{\beta-}}^n)^{\frac{1}{m+n}} - (K_{sp})^{\frac{1}{m+n}} \quad \text{Eq. I-19}$$

Où γ^{\pm} est le coefficient d'activité qui dans ces travaux est calculé à partir de la méthode de Bromley (1973). La méthode est décrite dans l'Annexe I.

1.2.3. Nucléation

Lorsque la sursaturation est établie, la solution laisse apparaître des cristaux dans un laps de temps plus ou moins long appelé temps d'induction ou temps de latence. Le temps d'induction mesure l'écart entre l'établissement de la sursaturation et l'apparition des nucléi. Sa mesure est délicate et dépend fortement de la sensibilité de l'appareil de détection utilisé (turbidimétrie, calorimétrie, conductimétrie, pH-métrie, diffusion de la lumière, variation de l'indice de réfraction...).

Le temps d'induction dépend aussi directement des cinétiques de nucléation et de croissance qui font apparaître puis croître les nucléi jusqu'à la limite de détection. Le temps d'induction s'exprime comme la somme des temps d'apparition des germes et du temps de croissance jusqu'à atteindre une taille détectable par l'appareil de mesure utilisé :

$$t_{induction} = t_{nucléation} + t_{croissance}$$

Eq. I-20

La nucléation correspond à la formation de ces germes ou nucléi et joue par conséquent un rôle très important au cours de la précipitation. En effet, bien qu'elle ne consomme que très peu de matière, elle détermine le nombre et la taille des cristaux formés. En général, les processus de nucléation sont classés selon le schéma de la figure I-2 :

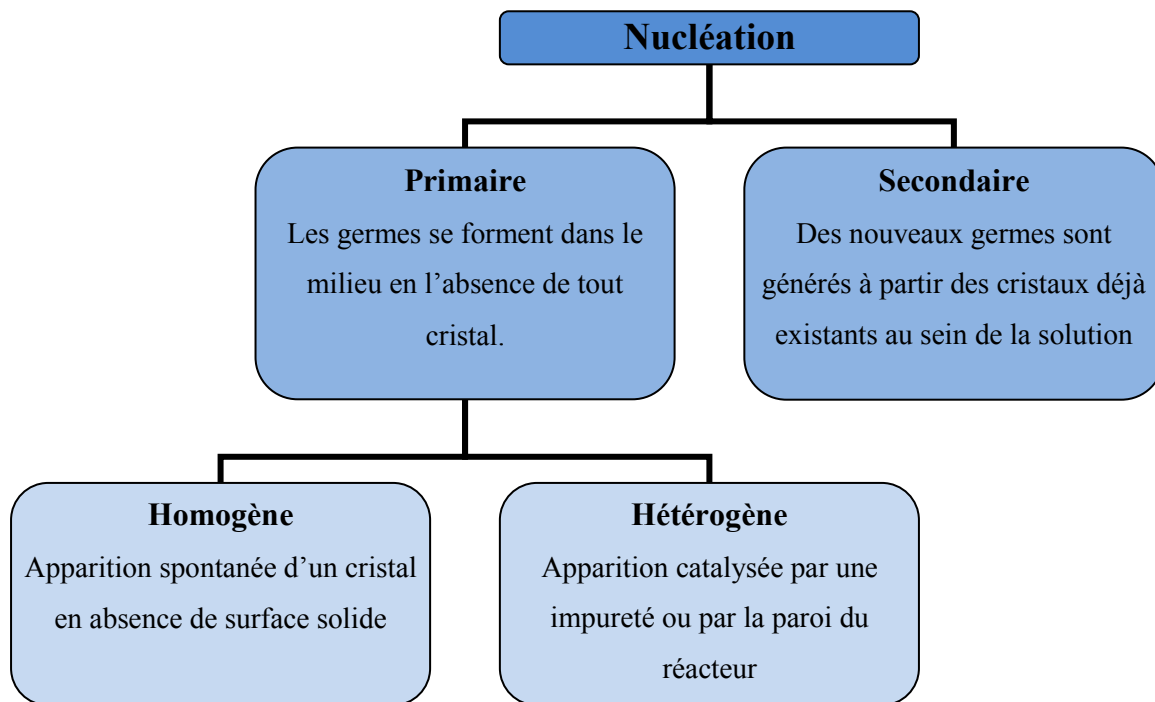
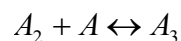
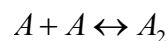


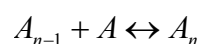
Figure I-2 : Les différents types de nucléation dans un procédé de précipitation

1.2.3.1. Nucléation primaire homogène

Ce type de nucléation est à la base de nombreuses théories. La théorie la plus classique considère la nucléation comme le résultat d'une série de réactions bimoléculaires conduisant à la formation d'amas moléculaires dont la taille atteint une valeur critique à partir de laquelle se forment les nucléi.



...



Eq. I-21

La vitesse de production des noyaux ou vitesse de nucléation, définie comme le nombre de nucléi par unité de volume et de temps, est fournie par une loi de type Arrhénius :

$$r_{N,\text{hom}} = r_{N \text{ max}} \exp \left[\frac{-\Delta G_{\text{critique}}}{k_B T} \right] \quad \text{Eq. I-22}$$

Avec: $r_{N,\text{hom}}$: vitesse de nucléation ($\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$)
 $r_{N \text{ max}}$: vitesse maximale possible de nucléation ($\sim 10^{36} \text{ m}^{-3}\text{s}^{-1}$)
 k_B : constante de Boltzman
 $\Delta G_{\text{critique}}$ Energie libre critique

Créer un germe signifie créer un volume et une surface, l'énergie libre de formation d'un embryon est alors exprimé par :

$$\Delta G = S_e \cdot \gamma + V_e \Delta G_v \quad \text{Eq. I-23}$$

Avec: S_e : surface de l'embryon
 V_e : volume de l'embryon
 γ : tension superficielle entre la solution et l'embryon
 ΔG_v : excès d'énergie libre par unité de volume

$S_e \cdot \gamma$ est l'énergie nécessaire à la création de la surface du germe. C'est une énergie positive qui croît avec la surface et tend donc à limiter la formation du germe. Au contraire, $V \Delta G_v$ est une énergie négative qui correspond à une organisation des molécules dans le réseau cristallin. C'est l'énergie de volume qui correspond au passage de l'état dissout à l'état cristallin.

Dans le cas d'une sphère de diamètre L, l'énergie libre de formation d'un embryon se met sous la forme :

$$\Delta G = \pi \cdot L^2 \gamma + \frac{\pi}{6} L^3 \Delta G_v \quad \text{Eq. I-24}$$

La taille critique L_{critique} de l'embryon à partir de laquelle le cristal devient thermodynamiquement stable correspond à la valeur maximale de ΔG .

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial L} \right)_{L_{critique}} = 0$$

Eq. I-25

L'équation I-25 permet de déterminer la taille critique d'après l'éq. I-24 :

$$L_{critique} = -\frac{4\gamma}{\Delta G_v}$$

Eq. I-26

et

$$\Delta G_{critique} = \frac{1}{3} \pi L_{critique}^2 \gamma$$

Eq. I-27

Pour une taille critique $L_{critique}$ le germe est en équilibre instable. Il croît ou se dissout selon qu'on lui ajoute ($L > L_{critique}$) ou qu'on lui retire ($L < L_{critique}$) une molécule.

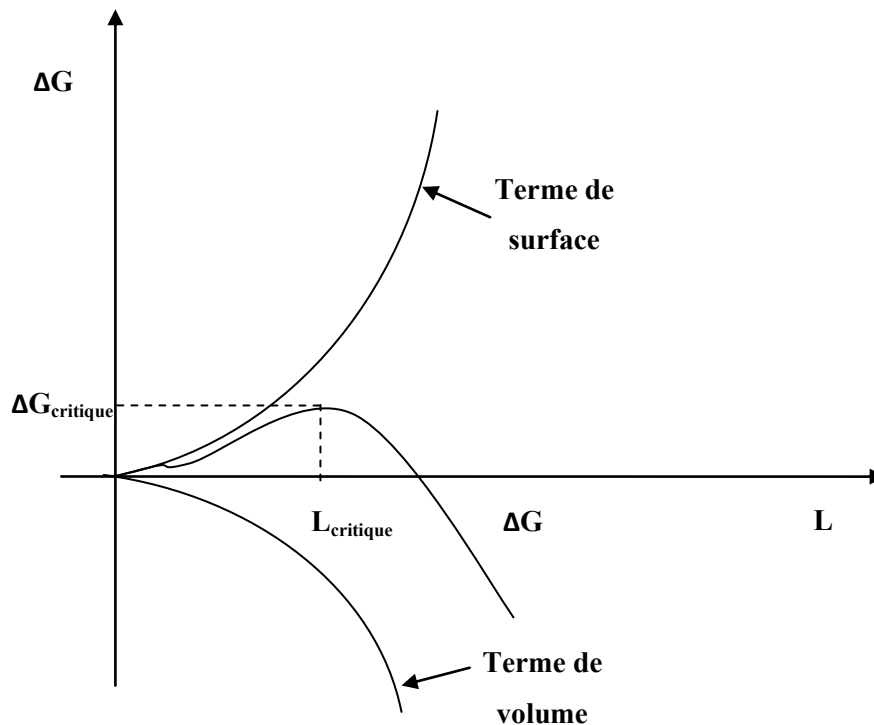


Figure I-3 Energie libre d'activation de nucléation homogène en fonction du rayon
(Boistelle et Astier, 1988)

Des études ont montré que la taille des nucléi est fonction de la nature du produit et de la sursaturation selon :

$$L_{nucléi} = \frac{4\gamma}{RT} \frac{1}{\ln S} = \frac{A_{hom}}{\ln S} \quad \text{Eq. I-28}$$

La vitesse de nucléation primaire homogène peut être déterminée à partir de l'éq. I-22, éq.I-27 et éq.I-28 :

$$r_{hom} = r_{N,max} \exp \left[-\frac{16\pi\gamma^3 v^2}{3(k_B T)^3 (\ln S)^2} \right] = r_{N,max} \exp \left[\frac{-B_{hom}}{(\ln S)^2} \right] \quad \text{Eq. I-29}$$

Avec M_s la masse molaire des cristaux. La tension superficielle peut être estimée à partir de la relation de Mersmann (1990) établie à partir de 58 systèmes solides anhydres en solution aqueuse :

$$\gamma = 0.414 k_B T (c_{cristaux} N_A)^{\frac{2}{3}} \ln \left(\frac{c_{cristaux}}{c_e} \right) \quad \text{Eq. I-30}$$

Avec:

- N_A : nombre d'Avogadro = $6,02 \cdot 10^{23}$
- $c_{cristaux}$: concentration molaire de la substance cristallisée
- c_e : concentration à l'équilibre de la substance en solution
- v : volume moléculaire $v = M_s / (\rho_s N_A)$

En remplaçant γ de l'éq.I-30 dans les éq.I-28 et éq.I-29 il est vérifié ainsi que les paramètres A et B sont faiblement dépendants de la température (terme c_e). La substitution donne :

$$A_{hom} = \frac{1,7}{c_{cristaux} N_A} \ln \left(\frac{c_{cristaux}}{c_e} \right) \quad \text{Eq. I-31}$$

$$B_{hom} = 1,2 \left(\ln \frac{c_{cristaux}}{c_e} \right)^3 \quad \text{Eq. I-32}$$

1.2.3.2. Nucléation primaire hétérogène

La nucléation primaire hétérogène correspond à l'apparition d'un germe sur un support solide (poussière, impureté solide, paroi du réacteur, chicane, agitateur, ...). Ainsi, dans tous les liquides et gaz dits « purs », il reste en réalité un très grand nombre d'impuretés solides (10^{10} à 10^{23} m^{-3})

susceptibles d'être un support de nucléation primaire hétérogène. Cette dernière a donc lieu à un degré de sursaturation plus faible que pour les systèmes homogènes. La diminution de l'enthalpie libre dépend essentiellement de l'angle de contact Θ entre le solide étranger et la solution comme le montre la figure I-4 :

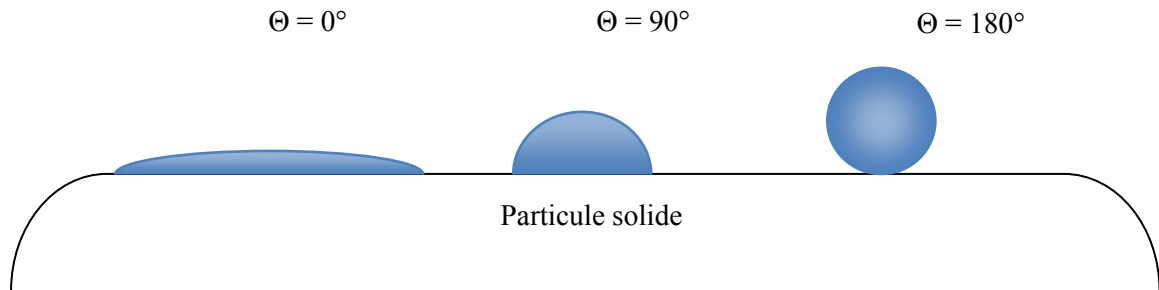


Figure I-4 : Nucléation hétérogène sur une particule étrangère (Mersmann et Kind , 1998)

D'après Söhnel et Garside (1992), la théorie classique de la nucléation peut être étendue à la nucléation primaire hétérogène. La vitesse de nucléation primaire hétérogène est exprimée par la même relation que la vitesse de nucléation primaire homogène, mais les constantes A et B sont modifiées. Le mécanisme de nucléation primaire hétérogène est contrôlé par l'angle de mouillage Θ :

$$\Delta G_{\text{hétérogène}} = \Delta G_{\text{homogène}} f(\Theta) \quad \text{Eq. I-33}$$

et

$$r_{N,\text{hét}} = A_{\text{hét}} \exp \left[\frac{-B_{\text{hét}}}{(\ln S)^2} \right] \quad \text{Eq. I-34}$$

$f(\Theta)$ est un fonction de l'angle de mouillage entre la particule et la solution :

$$f(\Theta) = \frac{(2 + \cos \Theta)(1 - \cos \Theta)}{4} \quad \text{Eq. I-35}$$

D'après la valeur de Θ , plusieurs cas sont distingués :

- Si $\Theta = 180^\circ$, la phase solide n'est pas mouillée par le liquide et on a $f(\Theta) = 1$, d'où, $\Delta G_{\text{hét}} = \Delta G_{\text{hom}}$. Ainsi, la nucléation n'est pas influencée par la présence de la surface étrangère et il est considéré que la nucléation primaire est du type homogène (pas de nucléation primaire hétérogène).
- Si $\Theta = 0^\circ$, c'est la condition de mouillabilité totale, la valeur $f(\Theta) = 0$ est obtenue, la nucléation peut avoir lieu facilement pour des sursaturations très faibles.

Des relations empiriques en loi puissance sont parfois utilisées pour décrire la nucléation primaire (Dirksen et Ring, 1991) :

$$r_{N,prim} = k_N s^n \quad \text{Eq. I-36}$$

Avec: k_N : constante cinétique de nucléation primaire
 s : sursaturation absolue
 n : exposant caractéristique qui prend des valeurs de 3 à 6 dans le cas de nucléation primaire hétérogène et de 6 à 100 dans le cas de nucléation primaire homogène.

Dans la figure I-5 l'équation $\ln(r_{N,prim}) = f(1/(\ln(S))^2)$ est tracée, elle permet de déterminer les deux zones de nucléation primaire.

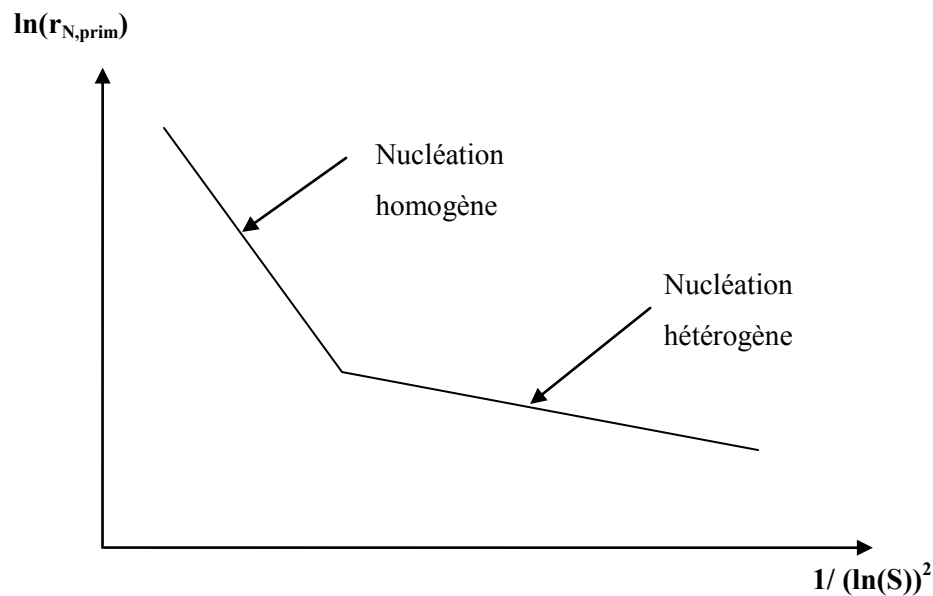


Figure I-5 : Distinction des deux zones de nucléation primaire

La vitesse de nucléation primaire s'exprime donc par la somme des contributions homogène et hétérogène :

$$r_{N,prim} = r_{N,hom} + r_{N,het} \quad \text{Eq. I-37}$$

1.2.3.3. Nucléation secondaire

La nucléation secondaire peut se produire à très faible sursaturation. Dans les suspensions à forte densité de cristaux, c'est de loin le mécanisme de nucléation le plus répandu. Il est possible de

distinguer trois types de nucléation secondaire : apparente, surfacique et de contact. Contrairement à la nucléation primaire, la nucléation secondaire ne requiert pas de sursaturation élevée.

La nucléation secondaire apparente se produit à partir de particules présentes en suspension (c'est le cas lorsqu'il y a ensemencement). Des fragments sont arrachés à la surface des particules et peuvent devenir de nouveaux centres de croissance lorsqu'ils sont de dimension supérieure à la taille critique.

La nucléation secondaire surfacique, $r_{N,sur}$, regroupe les mécanismes où un nucléi est formé par interaction entre un cristal et un élément solide (paroi, mobile...). Cette nucléation n'a lieu que dans des conditions de faible sursaturation et pour des suspensions chargées.

La nucléation secondaire de contact (attrition), $r_{N,attr}$ provient de la collision d'un cristal en phase de croissance avec une surface de même nature que celle qui cristallise.

La vitesse de nucléation secondaire, $r_{N,sec}$, peut être exprimée par :

$$r_{N,sec} = f(geom)s^i C_s^j \varepsilon^k \quad \text{Eq. I-38}$$

où

$f(geom)$: facteur de forme de l'appareil s : sursaturation absolue C_s : Concentration totale des cristaux en milieu ε : Energie spécifique $i \in [0,5 ; 2,5]$, j souvent égal à 1, $k \in [0 ; 2]$	
---	--

1.2.3.4. Nucléation et procédés de cristallisation

La vitesse globale de nucléation est donné par la somme des contributions primaire (homogène et hétérogène) et secondaire (Fig. I-6).

$$r_N = r_{N,hom} + r_{N,hét} + r_{N,sur} + r_{N,attr} + r_{N,app} \quad \text{Eq. I-39}$$

Suivant le domaine de sursaturation, le terme de nucléation prédominant change. Ainsi aux faibles sursaturations, la nucléation primaire hétérogène et secondaire de surface prédominent, alors qu'aux fortes sursaturations, la nucléation primaire homogène l'emporte.

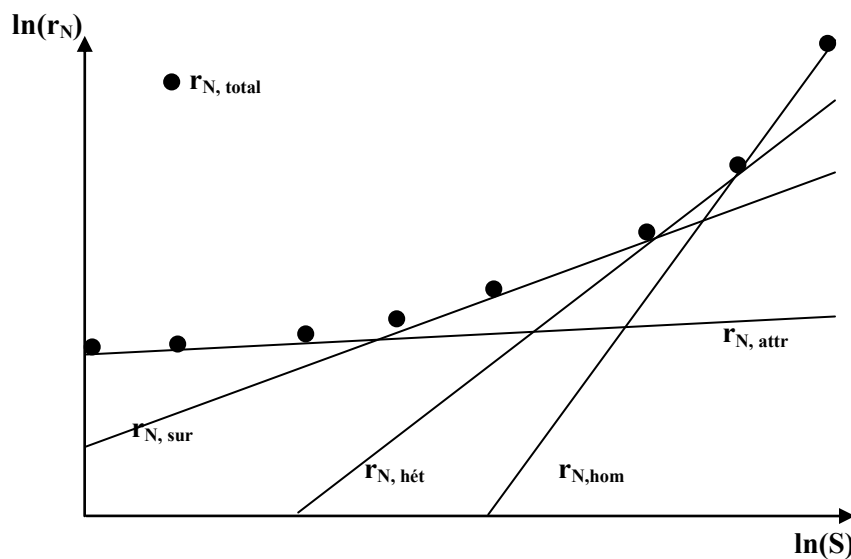


Figure I-6 Variation de la vitesse globale de nucléation en fonction de la sursaturation

Au cours de la nucléation secondaire d'attrition, les cristaux se forment par un processus mécanique sous l'effet des contacts cristal-cristal, cristal-agitateur, cristal-paroi...

Dans le cas de la nucléation secondaire de surface, des agrégats de molécules présents dans la couche de diffusion cristal-soluté et des dendrites à la surface des cristaux se détachent et forment ainsi de nouveaux germes.

1.2.4. Croissance

Une fois les nucléi formés en solution, la croissance prend place tant que le milieu reste sursaturé. L'état de surface des cristaux peut s'avérer déterminant sur la vitesse de croissance cristalline. Ainsi, les surfaces dites rugueuses croissent plus vite que les surfaces dites lisses (Dirksen et Ring (1991)).

1.2.4.1. Intégration dans le réseau cristallin

Sauf cas exceptionnels, le cristal est limité par des faces planes F. Les faces rugueuses en escalier S ou en crans K disparaissent plus rapidement en raison de leur forte vitesse de croissance. Les faces F poussent par extension latérale de couches, soit par un mécanisme de croissance par germination bidimensionnelle, soit par un mécanisme de croissance par dislocation, et les faces présentent alors une spirale de croissance. La face du cristal n'est pas rigoureusement plane à l'échelle atomique du fait de l'existence des gradins de la spirale.

1.2.4.2. Mécanisme de croissance par intégration

Dans le cas où le transfert diffusionnel n'est pas limitant, on parle de régime d'intégration. Dans le cas général, la vitesse d'intégration est directement reliée à la sursaturation par une loi puissance :

$$G = k_g s^g \quad \text{Eq. I-40}$$

avec

s :	sursaturation absolue
k_g :	constante cinétique de croissance
g :	exposant dépendent du mécanisme de croissance, compris entre 1 et 2

Théoriquement, d'après le mécanisme de Burton, Cabrera et Frank (1951) qui s'accorde en général d'une manière assez satisfaisante avec les observations pratiques, $g = 2$ pour les valeurs de sursaturation faibles tandis que $g = 1$ pour les valeurs de sursaturation plus élevées. En supposant la migration vers la surface comme étape limitant, Burton, Cabrera et Frank (1951) ont proposé l'expression suivante pour la croissance:

$$G = \alpha_G s^2 \tanh\left(\frac{\beta_G}{s}\right) \quad \text{Eq. I-41}$$

avec

s :	sursaturation absolue
α_G, β_G :	constantes cinétiques de croissance

Cette relation donne $G \approx \alpha_G s^2$ aux faibles sursaturations et $G \approx \alpha_G \beta_G s$ aux fortes sursaturations.

1.2.4.3. Contrôle du transfert de matière

Le flux de transfert de soluté F_t , par convection et par diffusion s'écrit :

$$F_t = k_d (c_{sol} - c_i) A_s \quad \text{Eq. I-42}$$

où

A_s :	surface des cristaux
c_{sol} :	concentration en soluté dans la solution
c_i :	concentration en soluté à l'interface cristal-solution
k_d :	constante cinétique diffusionnelle

Au niveau d'un cristal, le bilan de matière s'écrit :

$$F_t M_s = \frac{dm_s}{dt} = 3\rho_s K_v L^2 G = 3\rho_s A_s \frac{K_v}{K_s} G$$

Eq. I-43

1.2.4.4. Régime diffusionnel

Lorsque le processus de transfert est limitant, on a $c_i \approx c_e$ et la vitesse de croissance est directement proportionnelle à la sursaturation absolue s .

Eq. I-44

$$G = \frac{K_s}{K_v} \frac{k_d M_s}{3\rho_s} (c_{sol} - c_e)$$

k_d peut être calculé à l'aide de corrélations. Armenante et Kirwan (1989) ont proposé la corrélation suivante pour des particules de taille inférieure à 30 μm :

Eq. I-45

$$\frac{k_d L}{\Gamma_\alpha} = 2 + 0,52 \left(\frac{\rho_l L_e^{4/3} \varepsilon^{1/3}}{\mu_l} \right)^{0,52} \left(\frac{\mu_l}{\rho_l \Gamma_\alpha} \right)^{0,33}$$

où

- L_e : diamètre équivalent du cristal
- Γ_α : diffusivité dans la couche limite
- μ_l : viscosité de la phase liquide (solution)
- ρ_l : masse volumique de la phase liquide
- ε : puissance spécifique

Le régime diffusionnel est facilement identifiable expérimentalement, puisque la constante de croissance dépend de la vitesse d'agitation par l'intermédiaire du coefficient de transfert.

1.2.4.5. Influence simultanée

Les deux processus ont souvent des vitesses du même ordre de grandeur. L'expression $G = k_g s^g$ est utilisée avec des valeurs intermédiaires pour k_g et g . Pour quantifier l'influence de chaque processus, le facteur d'efficacité, η , peut être exprimé comme le rapport de la vitesse réelle de croissance cristalline et de la vitesse de croissance cristalline en l'absence du processus de transfert de matière, d'où :

$$\eta = \left(\frac{c_i - c_e}{c_{sol} - c_e} \right)^g$$

Eq. I-46

Un contrôle par l'intégration dans le réseau donne $\eta \approx 1$, un contrôle par le transfert de matière $\eta \approx 0$. Le facteur d'efficacité peut être exprimé en fonction du nombre de Damköhler, Da défini par le rapport entre la vitesse maximale du processus d'intégration dans le cristal et la vitesse maximale du processus de transfert de matière:

$$Da\eta + \eta^{1/g} = 0$$

Eq. I-47

où

$$Da = \frac{k_g (c_{sol} - c_e)^{g-1}}{\frac{k_d \Phi_S M_s}{3\Phi_V \rho_s}}$$

Le processus d'intégration est ainsi limitant pour de faibles sursaturations, pour une agitation intensive et pour les petits cristaux (fort coefficient de transfert de matière), alors que dans les conditions inverses le transfert de matière devient limitant.

En première approximation, on postule souvent que les cristaux d'une même espèce croissent à la même vitesse quelle que soit leur taille (hypothèse de Mac Cabe, 1929) : « Tous les cristaux, quelque soit leur taille, ont une vitesse de croissance identique, laquelle est mesurée par rapport à une seule dimension caractéristique ». On remarque toutefois que cette hypothèse n'est pas vérifiée dans le cas où la cristallisation est contrôlée par la diffusion. Deux phénomènes peuvent alors se présenter:

- La vitesse de croissance peut dépendre de la taille,
- Des cristaux de même taille peuvent croître avec des vitesses différentes.

1.2.4.6. Les effets de la température

La température influence les étapes de diffusion et d'intégration par l'intermédiaire de l'énergie d'activation. Les coefficients cinétiques suivent des lois de type Arrhénius :

$$k_d = k_{d0} \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right)$$

Eq. I-48

$$k_g = k_{g0} \exp\left(\frac{-E_g}{RT}\right)$$

Eq. I-49

Avec E_d et E_g les énergies d'activation des étapes diffusionnelle et chimique.

1.2.5. Agglomération

L'agglomération est définie comme le processus qui met en jeu plusieurs particules pour donner un édifice unique. Il est généralement sous-estimé quoique très important en précipitation. C'est donc une source d'erreur dans le dimensionnement des cristallisoirs industriels. Ils existent deux types d'agglomération :

L'agglomération primaire est générée par des forces interparticulaires attractives et répulsives telles que les forces d'attraction de London, Van Der Waals, les forces coulombiennes de répulsion et les forces d'interaction électrostatiques. Cette agglomération concerne les microparticules de taille inférieure au micron, elle dépend de 4 mécanismes :

- Collage des cristaux par rapprochement des couches de diffusion,
- Nucléation spontanée sur les faces en croissance,
- Nucléation de plusieurs germes à la même place,
- Croissance anormale des cristaux (dendrites...).

L'agglomération secondaire est provoquée par le mouvement Brownien des particules et par les forces de cisaillement de la suspension liées à l'agitation.

En précipitation, l'agglomération se produit avec des cristaux de faible taille (inférieures à 1-10 μm). Il est ainsi quasi impossible d'obtenir des monocristaux bien développés. Dans le cristallisoir, la cinétique d'agglomération est d'autant plus grande dans les cas où :

- Les concentrations en réactifs sont fortes,
- la charge solide est élevée,
- le milieu est fortement agité,
- il y a des impuretés (surtout organiques) dans le système,

- il arrive aussi que le pH ait une grande importance, car il peut modifier les charges superficielles des particules, les doubles couches électroniques et le potentiel Zêta

1.2.5.1. Agglomération péricinétique

L'agglomération péricinétique est due au mouvement Brownien des particules à l'intérieur des paquets de fluide insensibles aux turbulences du liquide. On considère que les particules sont insensibles aux turbulences du fluide lorsque leur taille est inférieure à l'échelle de Kolmogorov.

$$L_k = \left(\frac{v^3}{\varepsilon} \right)^{1/4} \quad \text{Eq. I-50}$$

avec

$$\left| \begin{array}{l} v = \frac{\mu_l}{\rho_l} : \text{viscosité cinématique} \\ \varepsilon : \text{énergie dissipée} \end{array} \right.$$

La dissipation turbulente locale peut être déduite à partir de la puissance moyenne par la relation :

$$\varepsilon = \chi \bar{\varepsilon} \quad \text{Eq. I-51}$$

où le coefficient χ prend en compte la non-conformité spatiale de la puissance locale dissipée.

Pour un réacteur standard agité par une turbine Rushton, les valeurs de χ sont données sous forme de cartographie dans la littérature (Costes et Courderc, 1988) ; (Wu et Patterson, 1989).

Les particules colloïdales étant plus petites que l'échelle de Kolmogorov, de 10 à 60 μm , (Villermux, 1986), elles sont donc insensibles aux turbulences du fluide et peuvent s'agglomérer à l'intérieur des tourbillons élémentaires. L'agrégation rapide de ces colloïdes n'est fonction que de la fréquence de collision et de la taille des particules qui entrent en contact. La fréquence de collision due au mouvement Brownien des particules est liée à la diffusion suivant l'équation de Stokes-Einstein :

$$\Gamma = \frac{2k_B T}{3\pi\mu r} \quad \text{Eq. I-52}$$

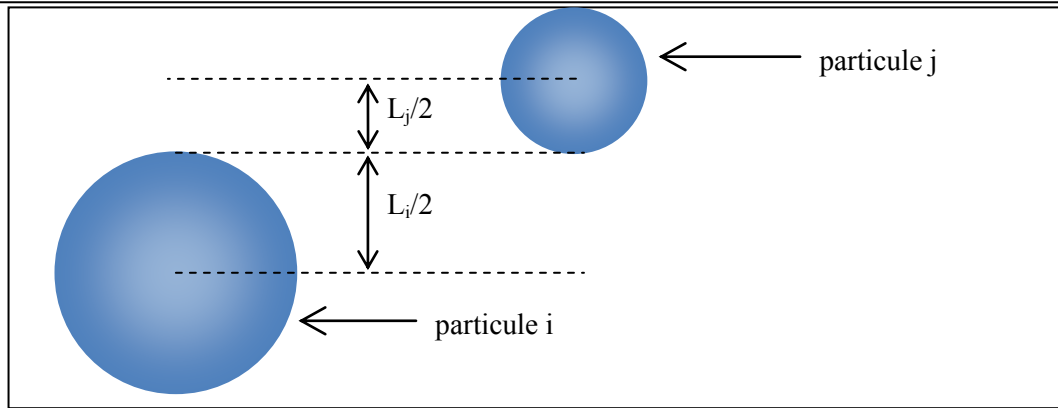


Figure I-7 Collision entre deux particules

Lorsque la distance qui sépare les particules est inférieure à la somme de leur rayon, il y a collision ((Smoluchowski, 1917) – cf. Fig. I-7). Le noyau d'agglomération est alors exprimé par (Elimelech et al., 1995) :

$$\beta_{(i,j)} = \frac{2k_B T (L_i + L_j)^2}{3\pi\mu L_i L_j} \quad \text{Eq. I-53}$$

$\beta_{(i,j)}$ devient constant lorsque $L_i = L_j$. Cependant toutes les collisions ne sont pas efficaces et il faut introduire un facteur d'efficacité β_{eff} .

1.2.5.2. Agglomération orthocinétique

Elle concerne les particules sensibles aux turbulences et dépend donc de l'agitation de la suspension. La fréquence de collision peut alors augmenter avec l'agitation et Smoluchowski a montré en régime laminaire qu'elle dépendait du gradient de vitesse d'agitation $\dot{\gamma}$. Le noyau d'agglomération est alors donné par :

$$\beta_{(i,j)} = \frac{1}{6} \dot{\gamma} \left(\frac{L_i + L_j}{2} \right)^3 \quad \text{Eq. I-54}$$

Pour l'étendre au régime turbulent, (Camp et Stein, 1943) ont exprimé $\dot{\gamma}$ en fonction de la puissance moyenne dissipée $\bar{\varepsilon}$ selon Eq. I-55.

$$\dot{\gamma} = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\nu}} \quad \text{Eq. I-55}$$

(Adachi et al., 1994) ont proposé d'exprimer le noyau d'agglomération comme la somme de ces deux contributions :

$$\beta_{(i,j)} = \beta_{(i,j),p\acute{e}ri} + \beta_{(i,j),ortho} \quad \text{Eq. I-56}$$

1.2.6. Mûrissement d'Ostwald

Lorsque la croissance est presque terminée (concentration presque revenue à la solubilité c_e), de nombreux cristaux de taille très différente sont présents en suspension. Or la solubilité d'un cristal dépend de sa taille d'après l'équation de Gibbs-Thomson (Eq. I-5). Un cristal est donc d'autant plus soluble que sa taille est faible. Il y a sédimentation des petits cristaux dans une solution presque globalement à l'équilibre de concentration et croissance des plus gros cristaux (transfert de matière des petits vers les gros). En théorie, ce processus ne s'arrête que si tous les cristaux ont la même taille. Dans la pratique, en raison de la cinétique du processus, le mûrissement concerne essentiellement les très petits cristaux (taille $< 1 \mu\text{m}$).

1.3. Théorie de la fluidisation

La fluidisation consiste à faire passer une phase fluide (gaz ou liquide) à travers un lit de particules, retenues par une grille, pour les mettre en suspension. En fait, la fluidisation apparaît entre les débits limites correspondant à la fin du lit fixe et au début de l'entraînement des particules. Le terme fluidisation vient du fait que la suspension fluide/solide est amenée dans un état semblable à celui d'un fluide. Par exemple, si l'on inclinait le lit fluidisé, la surface de la suspension reste horizontale et ne suivrait pas l'inclinaison du récipient. On peut aussi plonger un objet dans le lit fluide sans une résistance particulière de la suspension, comme ce serait le cas pour un fluide.

Lors de l'écoulement ascendant d'un fluide à travers un lit de particules, quatre stades peuvent être observés suivant le débit du fluide :

- Le lit reste fixe, le débit n'est pas assez important pour assurer la fluidisation.
- Le lit fixe commence à se fluidiser lorsque le débit atteint une certaine vitesse correspondant au minimum de la fluidisation, u_{mf} , ce point correspond à la limite entre le lit fixe et le lit fluidisé : c'est le minimum de fluidisation

- Les particules sont mises en suspension. La vitesse de la phase fluide devient plus importante que la vitesse au minimum de fluidisation, u_{mf} , la hauteur du lit et la distance moyenne entre chaque particule augmentent avec le débit.
- Les particules sont entraînées par le liquide hors de la colonne de fluidisation lorsque le débit devient très important et que la vitesse du liquide devient supérieure à la vitesse terminale de chute des particules.

1.3.1. Vitesse minimale de fluidisation

La vitesse du fluide à partir de laquelle le lit fluidisé s'établit est la vitesse minimale de fluidisation, u_{mf} . L'équation d'Ergun est l'une des plus utilisées pour obtenir la vitesse au minimum de fluidisation :

$$(1 - \varepsilon_{mf})(\rho_s - \rho_l) = 150 \frac{(1 - \varepsilon_{mf})^2}{\varepsilon_{mf}^3} \frac{\mu_l}{\phi^2 L^2} u_{omf} + 1,75 \frac{(1 - \varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3} \frac{\rho_l}{L \phi} u_{omf}^2 \quad \text{Eq. I-57}$$

Ou sous la forme adimensionnelle :

$$\frac{Ar}{Re_{mf}} = 150 \frac{(1 - \varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3 \phi^2} + 1,75 \frac{Re_{mf}}{\varepsilon_{mf}^3 \phi} \quad \text{Eq. I-58}$$

Où	Re_{mf}	Nombre de Reynolds, $Re_{mf} = (\rho_l u_{omf} L) / \mu_l$
	Ar	Nombre d'Archimède, $Ar = ((\rho_s - \rho_l) \rho_l L^3 g_i) / \mu_l^2$
	ε_{mf}	Porosité du lit au minimum de fluidisation
	ρ_s, ρ_l	Masse volumique de la phase solide et de la phase liquide respectivement
	ϕ	Facteur de sphéricité des particules
	L	Taille caractéristique des particules de particule
	u_{omf}	Vitesse superficielle au minimum de la fluidisation
	μ_l	Viscosité de la phase liquide
	g_i	Accélération de la pesanteur

Néanmoins, l'utilisation de ce genre de relation implique de connaître parfaitement la porosité au minimum de fluidisation pour éviter une imprécision dans les calculs.

1.3.2. Vitesse terminale de chute d'une particule

La vitesse terminale de chute d'une particule correspond à la vitesse acquise par la particule en milieu tranquille, lorsque la force de frottement est égale à son poids apparent. Ainsi, la vitesse terminale de chute d'une particule isolée résulte de l'équilibre entre la force de pesanteur due au poids de la particule, F_g , et la traînée introduite par sa chute, T_x :

$$F_g = T_x \quad \text{Eq. I-59}$$

Le poids d'une sphère immergée dans un liquide s'écrit :

$$F_g = \frac{(\rho_s - \rho_l)\pi L^3 g_i}{6} \quad \text{Eq. I-60}$$

La force de traînée est souvent exprimée sous forme adimensionnelle en définissant un coefficient de traînée C_x . La vitesse des particules est rendue adimensionnelle par le nombre de Reynolds Re_p . Les deux nombres s'écrivent de la façon suivante dans le cas d'une sphère isolée :

$$C_x = \frac{8T_x}{\pi d_s^2 \rho_l u_l^2} \quad \text{Eq. I-61}$$

$$Re_p = \frac{\rho_l u L}{\mu_l} \quad \text{Eq. I-62}$$

L'expression du coefficient de traînée d'une sphère dépend du régime d'écoulement.

Pour de faibles nombres de Reynolds, l'écoulement est rampant. C'est le régime de Stokes et le coefficient de traînée est donné par :

$$C_x(Stokes) = \frac{24}{Re_p} \quad \text{pour} \quad 10^{-4} < Re_p < 1 \quad \text{Eq. I-63}$$

Pour des diamètres plus élevés, on se trouve en régime intermédiaire ou de Van Allen. Le coefficient de traînée peut être évalué par la relation de Schiller et Naumann :

$$C_x(\text{van Allen}) = \frac{24}{\text{Re}_p} (1 + 0,15 \text{Re}_p^{0,687}) \quad \text{pour} \quad 1 < \text{Re}_p < 10^3 \quad \text{Eq. I-64}$$

Pour de grands diamètres, on se trouve en régime de sillages ou de Newton. Le coefficient de traînée devient constant et s'écrit :

$$C_x(\text{Newton}) = 0,44 \quad \text{pour} \quad 10^3 < \text{Re}_p < 10^5 \quad \text{Eq. I-65}$$

Une sphère est en équilibre avec le fluide qui l'entoure lorsque la force de gravité équilibre la traînée. L'équilibre est indiqué par l'indice t. En substituant les forces par leur expression et en insérant les expressions des nombres adimensionnels de Reynolds et d'Archimède, le coefficient de traînée à l'équilibre peut être exprimé par :

$$C_t = \frac{4Ar}{3\text{Re}_t^2} \quad \text{Eq. I-66}$$

$$Ar \approx C_t \text{Re}_t^2 \quad \text{Eq. I-67}$$

En égalant l'équation I-66 et les expressions du coefficient de traînée I-63, I-64 et I-65, des expressions de la vitesse terminale de chute u_t d'une sphère sont obtenues en fonction de son diamètre, des caractéristiques physico-chimiques du milieu et du régime d'écoulement :

Tableau I-1 Détermination de la vitesse terminale de chute u_t en fonction du régime d'écoulement

Domaine	Limites	Formules précises	Approximatives
Stokes	$Ar < 27,6$		$\text{Re}_t = \frac{Ar}{18}$
Van Allen	$27,6 < Ar < 4,4 \cdot 10^5$	$\text{Re}_t = \frac{Ar}{18} (1 + 0,15 \text{Re}_t^{0,687})^{-1}$	$\text{Re}_t = 0,15 Ar^{0,714}$
Newton	$4,4 \cdot 10^5 < Ar < 1,1 \cdot 10^5$		$\text{Re}_t = (3Ar)^{0,5}$

Où Re_t | Nombre de Reynolds, $\text{Re}_t = (\rho_l L u_t) / \mu_l$

Ar | Nombre d'Archimède, $Ar = ((\rho_s - \rho_l) \rho_l L^3 g_i) / \mu_l^2$

Ces relations sont applicables à des particules sphériques. Pour des particules non sphériques, il est possible d'évaluer expérimentalement u_t , de reporter ces valeurs dans les relations qui précèdent et d'en déduire le diamètre de la sphère qui présente la même vitesse de sédimentation que la particule considérée. Ce diamètre est appelé diamètre de Stokes ou diamètre aérodynamique.

Lorsque les particules sont en essaim avec un taux de rétention (densité volumique α_s), les effets d'interaction modifient la vitesse terminale de chute. Cette vitesse de chute relative en essaim est appelé u_e . Elle peut être généralement représentée par la loi empirique de Richardson et Zaki (1954), en fonction de la vitesse de sédimentation correspondante et de la densité volumique :

$$\frac{u_e}{u_t} = \frac{u_{se}}{(1 - \alpha_s)u_t} = (1 - \alpha_s)^{n-1} \quad \text{Eq. I-68}$$

Les valeurs de n sont fournies dans le tableau I-2. Elles sont fonction du nombre de Reynolds terminal de chute :

Tableau I-2 Expression de n en fonction du Re_t

n	Limites
$n = 4,65$	$0 < Re_t < 0,2$
$n = 4,4 Re_t^{-0,03}$	$0,2 < Re_t < 1$
$n = 4,4 Re_t^{-0,1}$	$1 < Re_t < 500$
$n = 2,4$	$Re_t > 500$

1.3.3. Dimensionnement du décanteur

Le décanteur retient les particules quand la vitesse de fluidisation dans le décanteur est inférieure à la vitesse terminale de chute de particules. Le calcul du nombre d'Archimède permet de déterminer la zone d'écoulement. Selon la zone d'écoulement, le nombre de Re_t est calculé à partir du tableau I-1. A partir de Re_b , la vitesse terminale de chute d'une particule isolée u_t peut être calculée puis celle d'une particule en essaim u_e . Connaissant la vitesse terminale de chute en fonction du débit et de la taille des particules à séparer, le diamètre du décanteur nécessaire pour séparer se calcule grâce à l'expression :

$$u_f = u_e \quad \text{avec} \quad u_f = \frac{4Q_T}{\pi \cdot D_{\text{décanteur}}^2} \quad \text{Eq. I-69}$$

D'où l'expression du diamètre du décanteur $D_{\text{décanteur}}$

$$D_{d\acute{e}c\grave{a}n\acute{e}u\grave{e}} = \sqrt{\frac{4Q_T}{\pi \cdot u_e}}$$

Eq. I-70

Plus le débit est important, plus le diamètre du décanteur doit être grand pour retenir les particules. Inversement à débit constant, plus les particules sont petites, plus le diamètre du décanteur doit être grand pour qu'elles soient retenues.

Ces paramètres seront utilises dans les prochains chapitres et serviront à déterminer les intervalles d'opération du lit fluidisé dans la partie expérimentale et à analyser les résultats obtenus.

1.4. Conclusions

La précipitation en lit fluidisé est un procédé complexe où différents phénomènes ont lieu en même temps. C'est pourquoi la plupart des études existantes sont expérimentales. Aujourd'hui, l'intérêt de modéliser ces procédés complexes est rendu possible par une augmentation de la puissance de calcul ces dernières années. Le manque d'études où l'hydrodynamique est couplée aux mécanismes de précipitation est la motivation principale de cette étude. Ainsi l'objectif général de cette thèse est de trouver et valider un modèle de précipitation en réacteur à lit fluidisé par mécanique des fluides numérique (CFD). La substance modèle choisie est le carbonate de baryum. Ce modèle pourrait ensuite être utilise pour optimiser les conditions opératoires et la géométrie des réacteurs à lit fluidisé afin de rendre le procédé plus performant.

Dans ce chapitre, les termes de base de la précipitation et de la fluidisation sont evoques, ayant pour objectif d'introduire la problématique et la complexité du système de façon générale avant de détailler des modèles plus complexes. Ils serviront ensuite à interpréter les résultats expérimentaux dans le chapitre IV et à concevoir le modèle de précipitation en réacteur à lit fluidisé dans le chapitre V.

CHAPITRE II.

LA MECANIQUE DES FLUIDES NUMERIQUE (CFD)

Ce chapitre a pour objectif principal d'évoquer les notions fondamentales de la mécanique des fluides numérique. Cette méthode est couramment nommée par l'acronyme CFD provenant de l'anglais « Computational Fluid Dynamics » qui sera utilisé par la suite dans ce manuscrit. Cette partie servira aussi à familiariser le lecteur non spécialiste à la terminologie propre de la CFD. Dans un premier temps, les équations fondamentales des écoulements monophasiques seront évoquées. Par la suite, la modification des équations de Navier-Stokes pour modéliser des écoulements polyphasiques sera montrée. Finalement, la méthode de discrétisation pour résoudre ce système d'équations sera présentée.

2.1. Introduction à la CFD

Le terme CFD désigne le calcul numérique appliqué à la mécanique des fluides. Cette technique consiste à résoudre dans un domaine les équations fondamentales de la mécanique des fluides, couplées éventuellement aux équations de transfert de matière, et de chaleur de manière à caractériser les écoulements. Historiquement, la CFD a ses origines avec la publication des équations de Navier-Stokes, présentées de manière indépendante par Claude-Louis Navier (1822) et complétées par Georges Gabriel Stokes (1845). Néanmoins, le développement de la Mécanique des Fluides Numérique, CFD, n'a commencé qu'au début des années 1950 avec le développement des méthodes de calcul numérique intensif promu par l'apparition des machines de calcul. Ces équations n'ont de solution analytique que pour des cas d'études simples. Pour des géométries complexes, seules des solutions numériques sont envisageables à l'heure actuelle. Avec la naissance des machines de calcul numérique, la CFD s'établit comme discipline dans les années 60, plus de cent années après sa publication originale, mais la puissance de calcul n'était pas encore suffisante pour exploiter au maximum la technique. Néanmoins, la puissance numérique nécessaire pour sa résolution est très importante ce qui a entraîné son développement tardif. Les technologies disponibles dans les années 90 ont permis la résolution de ces équations dans des délais raisonnables. Initialement, la CFD a trouvé des applications en génie mécanique, pour étudier les écoulements autour d'un objet afin de mieux les profiler (ailes d'avions, automobiles). Au jour d'aujourd'hui, la CFD est de plus en plus utilisée dans différentes industries comme l'aéronautique, l'automobile, l'électrique, la chimie, l'automobilistique, etc.

En ce qui concerne le domaine du génie chimique, les problèmes sont, en général, beaucoup plus complexes de par, en particulier, le fort couplage entre les phénomènes de transfert de matière, de chaleur et de quantité de mouvement (i.e. moulage de pièces) ainsi que la présence dans certains cas

des écoulements polyphasiques (i.e. extraction liquide-liquide, distillation, cristallisation). De plus, l'existence de termes sources fortement non linéaires dans les équations, telles les réactions chimiques, et le comportement rhéologique complexe des fluides tels les polymères, donnent à la CFD des domaines en continuelle expansion.

2.2. Les équations de Navier-Stokes incompressibles

Les équations de Navier-Stokes, qui expriment des lois physiques de conservation, se déduisent des lois newtoniennes du mouvement. Elles relient la vitesse et la pression en chaque point de l'écoulement. Quatre grandeurs inconnues doivent être déterminées pour caractériser un écoulement monophasique, isotherme et homogène: les trois composantes de la vitesse et la pression. A l'ensemble de ces équations doivent être ajoutées les conditions aux frontières de manière à garantir l'existence et l'unicité de la solution. Pour permettre une résolution numérique, une discrétisation spatiale et temporelle est nécessaire. Le schéma numérique où *maillage*, donne les points dans l'espace et dans le temps pour lesquels on souhaite déterminer les inconnues du système. Il est à noter enfin que le choix des conditions initiales et des conditions aux limites est extrêmement important.

Si un écoulement de densité constante, tridimensionnel, instationnaire et en présence des scalaires passifs est considéré, l'équation de conservation de la quantité de mouvement (équation de Navier-Stokes) s'exprime par l'Eq. II-1 (en notation d'Einstein où chaque indice représente une somme) :

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} + u_j \frac{\partial u_i}{\partial x_j} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_j} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial x_i} + g_i \quad \text{Eq. II-1}$$

Où P est la pression, ρ la masse volumique de l'écoulement, u_i la vitesse dans la direction i , g_i l'accélération de la pesanteur et τ_{ij} est le tenseur des contraintes visqueuses, défini par :

$$\tau_{ij} = \mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad \text{avec} \quad \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_j} = \mu \frac{\partial^2 u_i}{\partial x_j \partial x_j} \quad \text{Eq. II-2}$$

Où μ représente la viscosité dynamique du fluide.

L'équation de continuité est représentée par l'Eq. II-3 :

$$\frac{\partial u_i}{\partial x_i} = 0 \quad \text{Eq. II-3}$$

Finalement, l'éq. II-4 représente la conservation d'un scalaire ϕ_α (e.g. concentration des réactifs, moments de distribution des tailles de particules, etc.) :

$$\frac{\partial \phi_\alpha}{\partial t} + u_j \frac{\partial \phi_\alpha}{\partial x_j} = \Gamma_\alpha \nabla^2 \phi_\alpha + S_\alpha(\phi)$$
Eq. II-4

avec Γ_α le coefficient de diffusion moléculaire de ϕ_α et $S_\alpha(\phi)$ son terme source.

Il faut noter que ces équations présentent de fortes non-linéarités (e. g. 2^{ème} terme à gauche de l'Eq. II-1) ainsi que des forts couplages (e. g. terme source $S_\alpha(\phi)$), ce qui rend difficile l'obtention d'une solution analytique. Le comportement d'un écoulement dépend du rapport vitesse/viscosité (forces inertielles / forces visqueuses). Le nombre adimensionnel reliant ces deux phénomènes est le nombre de Reynolds qui permet de qualifier l'écoulement, Eq. II-5:

$$\text{Re} = \frac{u L_{car}}{\nu}$$
Eq. II-5

Où L_{car} est la dimension caractéristique de l'écoulement, et ν la viscosité cinématique du fluide ($\nu = \mu/\rho$). Pour de faibles valeurs du nombre de Reynolds, les phénomènes associés aux forces visqueuses sont prépondérants par rapport aux forces inertielles, l'écoulement est dit laminaire. Si ce nombre est grand, les forces inertielles sont prépondérantes et l'écoulement est dit turbulent.

Pour l'équation de transport, il existe le nombre de Schmidt, permettant de comparer le transport visqueux au transport diffusif :

$$Sc = \frac{\nu}{\Gamma_\alpha}$$
Eq. II-6

2.3. La Turbulence

La Turbulence est un phénomène naturel qui a lieu au sein des fluides lorsque les gradients de vitesse sont importants, cela dérive en une perturbation dans le domaine de l'écoulement comme une fonction d'espace et de temps. (e. g. la fumée dans l'air, la condensation de l'eau sur une paroi, les vagues, entre autres). Un écoulement turbulent est caractérisé par :

- son *irrégularité dans le temps et dans l'espace*. L'écoulement est très sensible aux perturbations, même faibles, celles-ci ayant tendance à s'amplifier pour de faible viscosité. Ainsi, l'état turbulent n'est connu qu'à travers des grandeurs moyennes et fluctuantes. L'analyse de tels écoulements se fait ainsi de manière statistique. Sa modélisation est donc très délicate ;

- la *présence des structures de tailles très différentes qui interagissent entre elles*. Plus le nombre de Reynolds est important, plus la différence de taille entre les plus petites structures et les plus grandes présentées dans l'écoulement est importante ;
- son *caractère dissipatif*. La viscosité du fluide est à l'origine de la dissipation de l'énergie cinétique turbulente produite aux grandes échelles. Cette énergie se transforme en chaleur ;
- son *caractère diffusif*. La turbulence augmente le taux de mélange et de diffusion des espèces chimiques.

La turbulence a été activement étudiée au cours des derniers siècles, nonobstant, au jour d'aujourd'hui il existe des difficultés non résolues, particulièrement pour des Reynolds très importants. Afin de prendre en compte la turbulence, chaque variable est décomposée en deux termes, un terme qui représente la moyenne et un terme fluctuant. Par exemple, une composante de la vitesse $u_i = (u, v, w)$ s'écrit à un instant donné sous la forme suivante :

$$u_i = \langle u_i \rangle + u_i' \quad \text{Eq. II-7}$$

D'où $\langle u_i \rangle$ est la vitesse moyenne dans la direction i (aussi appelée *moyenne de Reynolds*) de u_i et u_i' est le terme fluctuant.

La vitesse moyenne est donnée par l'équation II-8 :

$$\langle u_i(x_i, t) \rangle = \frac{1}{\Delta t} \int_t^{t+\Delta t} u_i(x_i, t) dt \quad \text{Eq. II-8}$$

Par définition, le second terme de l'équation II-7, qui est le terme fluctuant, lié aux petites échelles, a une valeur moyenne nulle :

$$\langle u_i' \rangle = \frac{1}{\Delta t} \int_t^{t+\Delta t} u_i' dt = 0 \quad \text{Eq. II-9}$$

Il est alors possible de quantifier localement l'intensité en énergie turbulente par l'Eq. II-10:

$$I_e = \frac{\sqrt{\langle u'^2 + v'^2 + w'^2 \rangle}}{\langle u \rangle^2 + \langle v \rangle^2 + \langle w \rangle^2} \quad \text{Eq. II-10}$$

Ce ratio permet de classer les champs turbulents. Ils sont considérés faibles pour des valeurs de $I_e \sim 1\%$, moyens si $I_e \sim 10\%$ et forts pour $I_e \sim 20\%$ et au-delà. L'intensité de l'énergie turbulente correspond au rapport du transport diffusif / transport convectif.

La résolution des équations de Navier-Stokes ne peut se faire que pour des cas simples à très faible nombre de Reynolds, et nécessite une puissance de calcul considérable. Si l'opérateur « moyenne de Reynolds » est appliqué aux équations Eq. II-1 et Eq. II-3, les équations RANS, i. e. *Reynolds Averaged Navier-Stokes*, éq. II-11 et II-12 sont obtenues :

$$\frac{\partial \langle u_i \rangle}{\partial t} + \langle u_j \rangle \frac{\partial \langle u_i \rangle}{\partial x_j} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial x_i} (\langle \tau_{ij} \rangle + R_{ij}) - \frac{1}{\rho} \frac{\partial \langle P \rangle}{\partial x_i} \quad \text{Eq. II-11}$$

$$\frac{\partial \langle u_i \rangle}{\partial x_i} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial u'_i}{\partial x_i} = 0 \quad \text{Eq. II-12}$$

Les composantes R_{ij} (Eq. II-13) sont appelées *contraintes de Reynolds ou tenseurs de Reynolds* :

$$R_{ij} = -\rho \langle u'_i u'_j \rangle = -\rho \begin{bmatrix} \langle u' u' \rangle & \langle u' v' \rangle & \langle u' w' \rangle \\ \langle u' v' \rangle & \langle v' v' \rangle & \langle v' w' \rangle \\ \langle u' w' \rangle & \langle u' w' \rangle & \langle w' w' \rangle \end{bmatrix} \quad \text{Eq. II-13}$$

Elles sont analogues à des contraintes supplémentaires issues du mouvement de l'écoulement. L'Eq. II-11 diffère de l'Eq. II-1 par la présence de ce terme qui représente l'effet du champ fluctuant sur le champ moyen. Ce tenseur introduit six équations supplémentaires, pour lesquelles il est nécessaire d'introduire des équations supplémentaires pour déterminer les inconnues. Il est possible alors d'écrire une équation de transport pour les tenseurs de Reynolds en introduisant la décomposition de Reynolds dans les équations instantanées et en soustrayant les équations moyennes correspondantes :

$$\frac{\partial \langle u'_i u'_j \rangle}{\partial t} + \langle u_k \rangle \frac{\partial \langle u'_i u'_j \rangle}{\partial x_k} = P_{ij} + T_{ij} + \Pi_{ij} + D_{ij} - \varepsilon_{ij} \quad \text{Eq. II-14}$$

Où P_{ij} , T_{ij} , Π_{ij} , D_{ij} et ε_{ij} sont respectivement les termes de production, de transport turbulent, de gradient pression-vitesse, de diffusion visqueuse et de tenseur de dissipation.

Le terme P_{ij} caractérise les échanges d'énergie par interaction avec le mouvement moyen et apparaît sous forme fermée (Eq. II-15). Le terme T_{ij} correspond à une diffusion par effet de fluctuation de la vitesse ; ce terme n'est pas fermé (Eq. II-16). Le terme Π_{ij} représente le transfert d'énergie cinétique par l'interaction des champs fluctuants de vitesse et de pression ; ce terme n'est pas fermé. Le terme de diffusion turbulente est négligé à fort Reynolds. Le dernier terme de l'équation II-14 est la dissipation turbulente, correspondant à la dissipation de l'énergie cinétique sous forme de chaleur à l'échelle de Kolmogorov.

$$P_{ij} = -\langle u'_i u'_k \rangle \frac{\partial \langle u_j \rangle}{\partial x_k} - \langle u'_j u'_k \rangle \frac{\partial \langle u_i \rangle}{\partial x_k} \quad \text{Eq. II-15}$$

$$T_{ij} = -\left\langle \frac{\partial u'_i u'_j u'_k}{\partial x_k} \right\rangle \quad \text{Eq. II-16}$$

$$\Pi_{ij} = -\frac{1}{\rho} \left\langle u'_i \frac{\partial P}{\partial x_j} + u'_j \frac{\partial P}{\partial x_i} \right\rangle \quad \text{Eq. II-17}$$

$$\varepsilon_{ij} = 2\nu \left\langle \frac{\partial u'_i}{\partial x_k} \frac{\partial u'_j}{\partial x_k} \right\rangle \quad \text{Eq. II-18}$$

Ainsi, le problème de la représentation de toutes les échelles de la turbulence est déplacé : il s'agit maintenant d'être capable de modéliser les termes de contraintes de Reynolds. Le nombre d'inconnues est supérieur au nombre d'équations : 10 équations et 35 inconnues. Dans les sections suivantes, des modèles de turbulence seront décrits, afin de « fermer » le système d'équations.

Plusieurs méthodes ont été développées pour « fermer » le système d'équations de transport qui sont utilisés dans les cas de fluides incompressibles. Pour ce travail le modèle k- ε du première ordre à deux équations de transport supplémentaires est utilisé. Ce modèle est choisi en raison de sa robustesse, sa rapidité à converger et ses résultats fiables pour des nombreux écoulements plus ou moins complexes. Il apparaît suffisant pour les objectifs de ces travaux. Il sera donc le seul décrit ci-dessous. Une brève description d'autres modèles de turbulence se trouve dans l'annexe II.

2.4. Le modèle de turbulence k-ε standard

Le modèle k-ε standard, proposé par Launder et Spalding (1972), est l'un des plus utilisés dans l'industrie dans les cas des écoulements incompressibles à faible vitesse. Il s'agit d'un modèle semi-empirique, basé sur les hauts nombres de Reynolds. Deux équations de conservation doivent être résolues : l'énergie cinétique turbulente, k, et la dissipation de l'énergie cinétique turbulente, ε.

$$\frac{\partial k}{\partial t} + \langle u_j \rangle \frac{\partial k}{\partial x_j} = \nu_t \left(\frac{\partial \langle u_i \rangle}{\partial x_j} + \frac{\partial \langle u_j \rangle}{\partial x_i} \right) \frac{\partial \langle u_i \rangle}{\partial x_j} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\nu_t}{\sigma_k} \frac{\partial k}{\partial x_j} \right) + \nu \frac{\partial^2 k}{\partial x_i \partial x_j} - \varepsilon \quad \text{Eq. II-19}$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \langle u_j \rangle \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} = C_{\varepsilon 1} \nu_t \left(\frac{\partial \langle u_i \rangle}{\partial x_j} + \frac{\partial \langle u_j \rangle}{\partial x_i} \right) \frac{\partial \langle u_i \rangle}{\partial x_j} \frac{\varepsilon}{k} - C_{\varepsilon 2} \frac{\varepsilon^2}{k} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\nu_t}{\sigma_\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right) \quad \text{Eq. II-20}$$

Avec

$$\nu_t = \frac{\mu_t}{\rho} \quad \text{et} \quad \mu_t = \rho C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon}$$

Les grandeurs $C_{\varepsilon 1}$, $C_{\varepsilon 2}$, σ_k , σ_ε et C_μ sont des constantes empiriques déterminées d'écoulements simples en air et eau, à très haut nombre de Reynolds. Leurs valeurs sont rassemblées dans le tableau II-1.

Tableau II-1 Constantes empiriques du modèle k-ε standard

$C_{\varepsilon 1}$	$C_{\varepsilon 2}$	σ_k	σ_ε	C_μ
1,44	1,92	1	1,3	0,09

Une variante de ce modèle, appelée modèle k-ε à bas nombre de Reynolds, peut être utilisée pour estimer les détails de l'écoulement à proximité des parois, mais il nécessite un maillage extrêmement fin et les équations à résoudre sont très raides, la convergence est donc difficile.

Une autre variante est le modèle RNG k-ε (Re-Normalization Group) dans lequel la constante $C_{\varepsilon 2}$ est fonction du rapport k/ε et de la vitesse de déformation locale. Ce modèle peut être préconisé pour les écoulements présentant des zones où le gradient de vitesse est très élevé et ce modèle peut estimer des structures que la diffusivité du modèle standard empêche de calculer.

2.5. Les écoulements réactifs

Dans les écoulements réactifs, les équations de conservation des espèces chimiques sont additionnées au système des équations de Navier-Stokes. Dans l'industrie, il est très courant que l'écoulement réactif ait lieu dans un environnement turbulent. L'équation de transport d'un scalaire réactif est introduite dans la section 2.2 (Eq. II-4). Dans le cadre d'un calcul turbulent par l'approche RANS, l'équation II-4 devient :

$$\frac{\partial \langle \phi_\alpha \rangle}{\partial t} + \langle u_j \rangle \frac{\partial \langle \phi_\alpha \rangle}{\partial x_j} = (\Gamma_\alpha + \Gamma_T) \left(\frac{\partial^2 \langle \phi_\alpha \rangle}{\partial x_j^2} \right) + \langle R_\alpha(\phi) \rangle \quad \text{Eq. II-21}$$

Où ϕ_α représente le vecteur composition des α scalaires réactifs. L'expression standard d'une réaction élémentaire a pour expression (Hill,1977):



pour K espèces chimiques de coefficient stœchiométrique entier respectif ν_i^1 et ν_i^2 . Le vecteur composition ϕ_α est composé des concentrations des K espèces chimiques et de la température (i. e. $\alpha = K + 1$):

$$\phi_\alpha = \begin{pmatrix} c_K \\ T \end{pmatrix} \quad \text{Eq. II-23}$$

La vitesse de réaction de la réaction élémentaire de l'Eq. II-22 s'écrit :

$$R(\phi) = k_1(T) \prod_{i=1}^K c_i^{\nu_i^1} - k_2(T) \prod_{i=1}^K c_i^{\nu_i^2} \quad \text{Eq. II-24}$$

Si k_1 est exprimé en loi d'Arrhenius: $k_1 = A_r T^{\beta_r} e^{-\left(\frac{E_r}{RT}\right)}$.

A partir de l'équation II-24, le terme source chimique moyenné des α scalaires est de la forme :

$$\langle R(\phi) \rangle = (\nu_\alpha^1 - \nu_\alpha^2) \left(\left\langle k_1(T) \prod_{i=1}^K c_i^{\nu_i^1} \right\rangle - \left\langle k_2(T) \prod_{i=1}^K c_i^{\nu_i^2} \right\rangle \right) \quad \text{Eq. II-25}$$

2.5.1. Problème de fermeture du terme source chimique

Prenons une réaction isotherme irréversible d'ordre 2 (Eq II-35) à titre d'exemple:



Le terme source s'écrit avec C_A et C_B les concentrations des espèces chimiques A et B :

$$S(C_A, C_B) = kC_A C_B \tag{Eq. II-27}$$

En appliquant la décomposition de Reynolds à l'équation II-24, il vient :

$$\langle S(C_A, C_B) \rangle = k \langle C_A C_B \rangle = k \langle C_A \rangle \langle C_B \rangle + k \langle C'_A C'_B \rangle \tag{Eq. II-28}$$

Où $\langle C'_A C'_B \rangle$ est le terme fluctuant de composition qui dépend des conditions hydrodynamiques et chimiques ; il n'est absolument pas fermé. Le problème de fermeture du terme source chimique dépend de la comparaison des temps caractéristiques de réaction aux échelles de temps de l'écoulement turbulent.

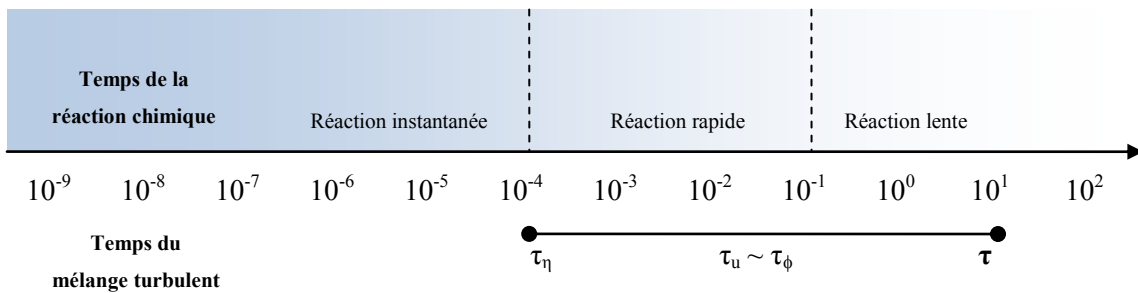


Figure II-1 Comparaison du temps de mélange turbulent au temps de la réaction

Trois cas sont possibles :

- *réaction lente* : pour un temps de réaction supérieure à un temps de réaction scalaire, τ_ϕ ;
- *réaction instantanée* : pour un temps de réaction inférieur au temps de micromélange (i. e. échelle de Kolmogorov), τ_η ;
- *réaction rapide* : pour une réaction contrôlée par la cinétique.

Villermaux (1986) a défini un nombre adimensionnel, Vi qui permet de déterminer dans quel domaine se situe la réaction chimique étudiée :

$$Vi = \frac{t_\mu}{t_r} \tag{Eq. II-29}$$

avec t_r le temps de réaction et t_μ le temps de micromélange. Si $Vi \ll I$, le réacteur peut être considéré homogène car la réaction chimique est l'étape limitante. A l'inverse, si $Vi \geq I$, il y a compétition entre le mélange et la réaction chimique, le réacteur ne peut donc être considéré homogène et il faut s'intéresser au problème du micromélange.

2.5.2. Chimie lente : Modèle Laminar-Finite Rate (Modèle taux précis de réaction)

Le modèle laminaire avec vitesse de réaction finie « Laminar-Finite Rate, » calcule le terme source chimique avec l'équation d'Arrhénius, il néglige les effets des fluctuations turbulentes. Ce modèle peut être néanmoins accepté pour de faibles fluctuations turbulentes si la réaction chimique est lente. Ici, les cinétiques de la réaction sont limitantes, les concentrations locales instantanées peuvent être approximées par leur valeur moyenne. Aussi la fluctuation de concentration est-elle nulle : e.g. pour une réaction isotherme irréversible d'ordre 2, le terme de fluctuation de composition $\langle C'_A C'_B \rangle$ dépend des conditions hydrodynamiques et chimiques, donc :

$$\langle C'_A C'_B \rangle = 0 \quad \Rightarrow \quad \langle R(C_A, C_B) \rangle = R(\langle C_A \rangle, \langle C_B \rangle) \quad \text{Eq. II-30}$$

Pourtant, si localement, le temps de réaction est plus faible que celui du mélange, l'hypothèse précédente est erronée, et le réacteur ne peut être considéré homogène : la réaction devient limitée par le mélange en sous-maille. Les deux espèces A et B ne peuvent pas coexister dans une même cellule. Ainsi, en tout point du réacteur (i.e. dans chaque cellule ou maille), $C_A = 0$ ou $C_B = 0$. Leur produit est donc toujours nul $\langle C_A C_B \rangle = 0$:

2.5.3. Modèle de dissipation des tourbillons (Eddy Dissipation Model, EDM)

Le modèle de dissipation des tourbillons (EDM) a été créé pour modéliser des réactions instantanées, la réaction est donc contrôlée par le mélange turbulent. Souvent les cinétiques sont méconnues. Dans le cas présent, la vitesse de réaction chimique peut être négligée. Dans l'EDM, une réaction irréversible simple avec une vitesse de réaction finie est supposée. (Magnussen et Hjertager, 1976). Ce schéma simple de réaction donne une composition de mélange qui peut être déterminée avec seulement la résolution de deux équations : l'équation de fraction massique de l'espèce i , Y_i , et la fraction de mélange, ξ .

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_i) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i Y_i) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\frac{\mu_T}{Sc_T} \frac{\partial Y_i}{\partial x_i} \right] + R_i \quad \text{Eq. II-31}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \xi) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i \xi) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\frac{\mu_T}{Sc_T} \frac{\partial \xi}{\partial x_i} \right] \quad \text{Eq. II-32}$$

Où R_i est la vitesse moyenne de réaction et $Sc_T = \nu/\Gamma$ est le nombre de Schmidt turbulent. Les nombres de Schmidt sont égaux pour toutes les espèces. Hjertager et al (2002) proposent des approximations $Sc_T \gg 1$ pour des réactions en phase liquide en écoulements turbulentes. La valeur utilisée dans ces travaux est de 500.

La fraction de mélange, ξ , est exprimée par l'équation II-33 :

$$\xi = \frac{\Psi - \Psi_\infty}{\Psi_0 - \Psi_\infty} \quad \text{Eq. II-33}$$

Où Ψ est la variable combinée conservée de, par exemple, la fraction massique du composant A, Y_A , et la fraction massique du composant B, Y_B .

$$\Psi = Y_A - \frac{Y_B}{s} \quad \text{Eq. II-34}$$

Ψ_∞ est la valeur de Ψ à l'entrée riche en B et Ψ_0 est la valeur de Ψ à l'entrée riche en A. La vitesse de réaction de l'Eq II-35 pour l'espèce A est :

$$R_A = -A_T \rho \frac{\varepsilon}{k} \min\left(Y_A, \frac{Y_B}{s}, \frac{Y_P}{1+s}\right) \quad \text{Eq. II-35}$$

La valeur de la constante A_T est de 1 pour des réactions chimiques en phase liquide (Hjertager et al., 2002)

2.5.4. Le modèle de mélange turbulent (EDM-MTS)

L'équation générale de transport des fluctuations de la fraction de mélange est (Fox, 1998):

$$\frac{\partial \langle \xi'^2 \rangle}{\partial t} + \frac{\partial \langle \xi'^2 \rangle}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[(\Gamma + \Gamma_T) \frac{\partial \langle \xi'^2 \rangle}{\partial x_i} \right] + 2\Gamma_T \frac{\partial \langle \xi \rangle}{\partial x_i} \frac{\partial \langle \xi \rangle}{\partial x_i} - 2\varepsilon_\xi \quad \text{Eq. II-36}$$

Pour des mélanges en phase liquide ($Sc_T \gg 1$), la valeur locale de la fluctuation de concentration σ_s^2 , peut être divisée en trois parties en accord avec l'échelle de ségrégation et le mécanisme de mélange (Baldyga, 1989) :

$$\langle \xi'^2 \rangle = \sigma_s^2 = \sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2 \quad \text{Eq. II-37}$$

avec :

Variance inertielle convective (σ_1^2) : la variance inertielle convective est générée par l'inhomogénéité macroscopique de la fraction de mélange, ξ , comme le résultat des fluctuations de la vitesse de l'écoulement. Elle est déterminée à partir de l'équation de transport suivante (Baldyga, 1989) :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\sigma_1^2) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i \sigma_1^2) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\rho(\Gamma + \Gamma_T) \frac{\partial \sigma_1^2}{\partial x_i} \right] + 2\rho\Gamma_T \left(\frac{\partial \xi}{\partial x_i} \right)^2 - \sigma_1^2 R_T \rho \frac{\varepsilon}{k} \quad \text{Eq. II-38}$$

La diffusivité turbulente s'exprime par :

$$\Gamma_T = \frac{\nu_T}{Sc_T}; \quad \nu_T = \frac{\mu_T}{\rho} \quad \text{Eq. II-39}$$

R_T est le ratio de l'échelle du temps pour la chute des fluctuations de concentrations, avec une valeur constante égale à 2,0.

Variance visqueuse convective σ_2^2 : La variance visqueuse convective est la formation des structures laminées à l'intérieur des vortex qui dissipent l'énergie. Elle est exprimée par l'équation de transport ci-dessous (Baldyga, 1989):

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\sigma_2^2) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i \sigma_2^2) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\rho(\Gamma + \Gamma_T) \frac{\partial \sigma_2^2}{\partial x_i} \right] + \sigma_1^2 R \rho \frac{\varepsilon}{k} - \rho E \sigma_2^2 \quad \text{Eq. II-40}$$

Où E est le paramètre d'engouffrement exprimé par :

$$E = 0,058 \left(\frac{\varepsilon}{\nu} \right)^{1/2} \quad \text{Eq. II-41}$$

Variance Visqueuse Diffusive σ_3^2 : La variance visqueuse diffusive correspond à la diffusion moléculaire à l'intérieur des structures laminées déformées. Elle s'exprime par (Baldyga, 1989) :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\sigma_3^2) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i \sigma_3^2) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\rho(\Gamma + \Gamma_T) \frac{\partial \sigma_3^2}{\partial x_i} \right] + \rho E \sigma_2^2 - \rho G_T \sigma_3^2 \quad \text{Eq. II-42}$$

où le terme de génération de turbulence, G_T , est exprimé par :

$$G_T \approx \left(0,303 + \frac{17050}{Sc_T} \right) E \quad \text{Eq. II-43}$$

L'évolution de variance net σ_s^2 est donc obtenue par l'addition des équations II-38, II-40 et II-42 (Baldyga, 1989):

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\sigma_s^2) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i \sigma_s^2) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\rho(\Gamma + \Gamma_T) \frac{\partial \sigma_s^2}{\partial x_i} \right] + 2\rho\Gamma_T \left(\frac{\partial \xi}{\partial x_i} \right)^2 - \rho G_T \sigma_s^2 \quad \text{Eq. II-44}$$

Ainsi, l'équation finale de transport d'un scalaire est donné par:

$$\frac{\partial \langle \xi'^2 \rangle}{\partial t} + \frac{\partial \langle \xi'^2 \rangle}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[(\Gamma + \Gamma_T) \frac{\partial \langle \xi'^2 \rangle}{\partial x_i} \right] + 2\Gamma_T \frac{\partial \langle \xi \rangle}{\partial x_i} \frac{\partial \langle \xi \rangle}{\partial x_i} - G_T \sigma_s^2 \quad \text{Eq. II-45}$$

La vitesse de dissipation scalaire, r_ξ , est exprimée par Eq. II-46 (Fox, 1997) (Fox, 1999):

$$r_\xi = \frac{\varepsilon_\xi}{\langle \xi'^2 \rangle} \quad \text{Eq. II-46}$$

Pour une réaction instantané de la forme $A + s B \rightarrow C$, la vitesse de dissipation scalaire est déduite à partir des équations II-36, II-37, II-45 et II-46, $r_\xi = \frac{G_T \sigma_s^2}{2\sigma_s^2}$. Hjertager et al. (2002) ont proposé de remplacer l'échelle de temps de la dissipation dynamique du fluide (k/ε) dans le modèle d'EDM par l'échelle de temps de la dissipation scalaire $\langle \xi'^2 \rangle / \varepsilon_\xi$. La vitesse de réaction s'exprime donc par:

$$R_A = -\frac{A_T \rho G_T \sigma_s^2}{2\sigma_s^2} \min\left(Y_A, \frac{Y_B}{s}\right) \quad \text{Eq. II-47}$$

D'où A_T est une constante égale à 1 pour des réactions chimiques en phase liquide. (Hjertager et al. 2002)

2.5.5. Eddy Dissipation Concept (EDC)

Le modèle EDC considère l'interaction turbulence-réaction. Dans ce modèle, le mélange à l'échelle moléculaire et les réactions chimiques prennent place dans des zones concentrées et isolées qui occupent une petite fraction du volume total de l'écoulement. Ces zones sont composées de structures fines de l'ordre de grandeur de la microéchelle de Kolmogorov. Ce modèle chimique, développé par Gran et Magnussen (1996), est une extension du modèle EDM. Le modèle considère que la réaction chimique a lieu dans des structures fines qui sont modélisées comme des réacteurs parfaitement agités dans l'échelle de temps τ^* . Les réactions sont gouvernées par des vitesses de réaction du type

Arrhénius. Les structures fines échangent de la matière et de l'énergie avec l'écoulement inerte environnant. Afin de calculer la vitesse de réaction, il est nécessaire de connaître la fraction volumique réactive et le transfert de matière. Ces quantités sont déterminées à l'aide de la théorie de la turbulence. La fraction volumique, qui est occupé par les structures fines (i.e. le volume réactif), est exprimée par l'équation II-48:

$$\gamma^{*3} = \left(C_\gamma \left(\frac{\nu \varepsilon}{k^2} \right)^{0,25} \right)^3 \quad \text{Eq. II-48}$$

Où γ^{*3} est la quantité de structures fines, ν est la viscosité cinématique et C_γ est une constante avec la valeur de 2,1377. On considère que les espèces réagissent dans les structures fines avec l'échelle de temps τ^* donnée par l'équation II-49

$$\tau^* = C_\tau \left(\frac{\nu}{\varepsilon} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Eq. II-49}$$

Où C_τ est la constante de temps scalaire égale à 0,4082. Le transfert de matière par unité de fluide et de temps, entre les structures fines et le volume environnant peut être exprimé par :

$$\dot{m} = \frac{\gamma^{*3}}{\tau^*} = \frac{C_\tau}{C_\gamma} \left(\frac{\nu \varepsilon}{k} \right)^{\frac{1}{4}} \frac{\varepsilon}{k} \quad \text{Eq. II-50}$$

Les réactions se déroulent dans l'échelle de temps τ^* et le terme source dans l'équation de transport II-21 pour l'espèce i est exprimé par l'équation II-51:

$$R_i = \frac{\rho (\gamma^*)^2}{\tau^* [1 - (\gamma^*)^3]} (Y_i^* - Y) \quad \text{Eq. II-51}$$

Y_i^* est la fraction massique de la structure fine. Cette méthode rajoute un certain nombre d'équation qui incrémentent l'effort nécessaire pour une intégration numérique. Elle utilise un algorithme de résolution dit « ISAT » qui a été développé par Pope (1997).

2.6. Repères tournant de référence (Multiple Reference Frame, MRF)

En génie chimique, il est souvent nécessaire d'utiliser des réacteurs agités mécaniquement, ou des réacteurs tournants. La simulation numérique des procédés de ce type se fait en deux ou trois dimensions. Si le procédé à modéliser est symétrique par rapport à la géométrie ou à l'écoulement, il

est possible de simplifier le problème en 2D et d'inclure la prédiction de la vitesse circulaire. Il faut remarquer que la considération d'un problème présentant une symétrie implique de supposer l'absence de gradients circulaires dans l'écoulement, mais les vitesses de rotation ne seront pas nulles. En 3D, la géométrie exacte des composants internes est utilisée pour la modélisation.

Le modèle *repères tournant de référence* (Luo et. al, 1994) ou « Multiple Reference Frame » (MRF) est l'un des plus simples des approches pour modéliser des éléments en mouvement avec un maillage de zones multiples. Il s'agit d'une approximation stationnaire dans laquelle l'écoulement se déplace à des vitesses différentes (rotationnelles ou translationnelles) dans différents zones du maillage. Pour modéliser les zones en mouvement, il est nécessaire de rajouter des équations supplémentaires dans le modèle. Une des options est d'utiliser des équations rapportées à un MRF. La méthode consiste à rendre stationnaire la zone en mouvement par rapport au repère tournant. Les équations de mouvement sont modifiées en ajoutant des termes d'accélération associés à ce changement de repère. Aucune modification n'est nécessaire pour les zones stationnaires. Aux interfaces entre une zone en mouvement et une zone stationnaire, une transformation locale est faite pour permettre le calcul des flux entre les zones.

Si on considère un système de coordonnées rotationnelles en régime stationnaire à une vitesse angulaire, ω_i relative au repère stationnaire de référence (fixe), voir figure II-2. L'origine du système en rotation s'identifie par un vecteur de position $r_{0,i}$.

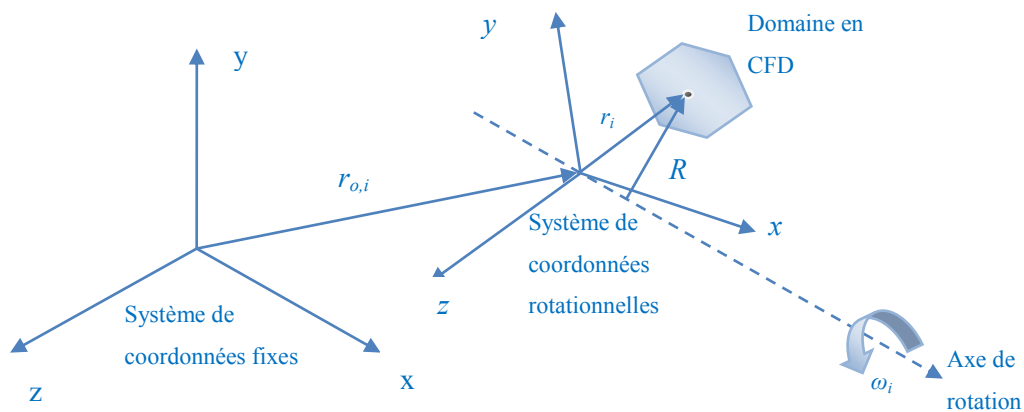


Figure II-2 Cadres de référence fixe et rotationnel

L'axe de rotation s'exprime par le vecteur unitaire de direction a_i de la façon suivante :

$$\omega_i = \omega \alpha_i \quad \text{Eq. II-52}$$

Le domaine numérique pour le problème en CFD est exprimé par rapport au repère de référence rotationnel de la façon suivante : un point arbitraire dans le domaine de la CFD est localisé par le vecteur de position r_i (de l'origine du cadre en mouvement au point arbitraire du domaine de CFD). Les vitesses des écoulements sont transformées du repère stationnaire au repère en mouvement avec les expressions II-53 et II-54 :

$$u_{r,i} = u_i - v_{r,i} \quad \text{Eq. II-53}$$

où

$$v_{r,i} = \omega_i \cdot r_i \quad \text{Eq. II-54}$$

Avec

$u_{r,i}$: vitesse relative (vitesse vue du MRF) ; u_i : la vitesse absolue (vitesse vue du repère stationnaire) ; $v_{r,i}$: la vitesse de « tourbillon » (vitesse résultant du repère en mouvement).
--

Lorsque les équations de mouvement sont résolues selon cette méthode, l'accélération de l'écoulement permet le changement de repère. Les équations peuvent être formulées en utilisant des vitesses absolues ou relatives.

A l'interface, la formulation appliquée dépendra du type de vitesse employée. Il est recommandé d'utiliser la formulation de vitesse absolue dans les cas où l'écoulement est stationnaire dans la majorité du domaine. En revanche, la formulation de vitesse relative est préférée quand la majorité du domaine est en rotation. Dans le cas intermédiaire, les deux méthodes peuvent être utilisées indifféremment. Ce changement de repères n'a une influence que sur les vitesses, aucun changement n'est réalisé sur des les espèces réactifs.

2.6.1. Formulation de la vitesse relative

Dans la formulation de la vitesse relative, l'équation d'écoulement du fluide pour une vitesse de rotation constante peut être exprimée par les équations :

$$\frac{\partial u_{r,i}}{\partial t} + u_{r,j} \frac{\partial u_{r,i}}{\partial x_j} + (2\omega_i \cdot u_{r,i} + \omega_i \cdot \omega_i \cdot r_i) = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_i} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial x_i}$$

Eq. II-55

avec

$$\frac{\partial u_{r,i}}{\partial x_i} = 0$$

Eq. II-56

Les équations de conservation de mouvement ont deux termes supplémentaires d'accélération : l'accélération de Coriolis ($2\omega_i \cdot u_{r,i}$) et l'accélération centripète ($\omega_i \cdot \omega_i \cdot r_i$). Le tenseur des contraintes visqueuses est le même que l'éq. II-2, mais les dérivées de la vitesse relative sont utilisées.

En ce qui concerne l'interface, la vitesse et le gradient de vitesse seront transposés d'un repère de référence relative à un repère inertiel absolu avec l'éq. II-57 :

$$u_i = u_{r,i} + (\omega_i \times r_i)$$

Eq. II-57

Le vecteur du gradient de la vitesse absolue peut s'obtenir à partir de l'éq II-58 :

$$\nabla u_i = \nabla u_{r,i} + \nabla(\omega_i \times r_i)$$

Eq. II-58

2.6.2. Formulation de la vitesse absolue

Dans la formulation de vitesse absolue, l'équation d'écoulement du fluide pour une vitesse de rotation constante peut être exprimée par les équations :

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} + u_{r,i} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + (\omega_i \cdot u_i) = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_i} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial x_i}$$

Eq. II-59

$$\frac{\partial u_{r,i}}{\partial x_i} = 0$$

Eq. II-60

Ici, l'accélération de Coriolis et l'accélération centripète sont réduites à un seul terme ($\omega_i \cdot u_i$). Quand la formulation de la vitesse absolue est utilisée, les équations dans chaque sous domaine sont écrites par rapport au repère de référence, mais les vitesses sont enregistrées dans le repère absolu. En conséquence, aucune transformation n'est nécessaire à l'interface entre les deux sous domaines.

2.7. Écoulements polyphasiques

Un écoulement polyphasiques contient soit au moins deux états thermodynamiques différents (i. e. mélange gaz-liquide), ou bien un état thermodynamique avec des propriétés chimiques différentes (i. e. huile dans l'eau), où des états de mêmes caractéristiques physiques et chimiques mais différentes tailles de particules. Les écoulements polyphasiques sont fréquents dans beaucoup d'applications industrielles (i. e. chimie, pétrochimie, pharmacie, agriculture, biochimie, alimentation, etc.). Des systèmes d'équations supplémentaires doivent donc être introduits pour modéliser les écoulements polyphasiques. Ainsi, l'ensemble des équations présentées préalablement doit être modifié. Etant donné le caractère complexe du point de vue physique et numérique de ce type d'écoulements, il n'existe pas un modèle « général ». Il existe deux approches pour modéliser des fluides polyphasiques en CFD : les approches Eulérienne-Lagrangienne et les approches Eulérienne-Eulérienne. Le choix de l'approche dépend du type de modélisation envisagé.

L'approche Eulérienne-Lagrangienne considère la phase primaire continue. En revanche, les équations de mouvement sont résolues pour chaque particule, goutte ou bulle individuelle, en suivant sa trajectoire dans la phase primaire. De plus il est possible d'ajouter des modèles de collisions entre les particules. Ce type de modèle est souvent utilisé quand la/les phase/s secondaire/s ont une fraction volumique faible étant donné l'importante puissance numérique nécessaire pour sa résolution. Un inconvénient que présente ce type d'approche est la différence d'échelles entre la phase continue et la phase dispersée. Actuellement, des simulations dites « vraies » simulations numériques directes (DNS, Direct Numerical Simulation) sont utilisées pour résoudre les champs vectoriels autour de chaque particule, mais la puissance nécessaire pour le calcul numérique est très importante.

Une alternative pour modéliser les écoulements polyphasiques est l'approche Eulérienne-Eulérienne. Ici la phase continue et la phase dispersée sont considérées toutes les deux comme un milieu continu. La moyenne locale instantanée dans l'espace et le temps doit être obtenue. Ce qui permet de travailler avec des maillages larges et des pas de temps plus importants. Néanmoins ces procédures introduisent plus d'inconnues que d'équations dans le système. Ainsi, des modèles empiriques sont utilisés pour « fermer » l'ensemble des équations différentielles. Les types de loi de fermeture peuvent être : topologiques, constitutives ou de transfert et décrivent la distribution spatiale des quantités spécifiques de la phase, les propriétés physiques des phases et l'interaction entre les phases respectivement.

Les deux approches sont détaillées dans le travail de van Wachem et Almstedt (2003). Les applications en fluidisation du modèle Eulérien sont décrites par Enwald, et. al. (1997) et une révision de l'approche Lagrangienne est réalisé par Deen, et al. (2007). Pour un fluide continu avec une

concentration faible de particules, l'approche Lagrangienne est la plus recommandée. Néanmoins, si la distribution de particules est dense, les deux phases sont fortement couplées et le flux est plus efficacement simulé avec l'approche Eulérienne (Farmer, et al. 2005). Ce sera donc le modèle retenu pour nos travaux, il est détaillé dans la section suivante :

2.7.1. Modèle Eulérien-Eulérien

Le modèle Eulérien-Eulérien considère toutes les phases comme une interpénétration continue. De même, la pression est considérée identique pour chacune des phases. L'incorporation du terme de fractions volumiques $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_q$ est nécessaire pour modifier les équations de Navier-Stokes. Les fractions volumiques représentent l'espace occupé par chaque phase. Elles seront déterminées à l'aide de l'équation II.61.

$$\alpha_q = \frac{V_F}{V_C} \quad \text{Eq. II-61}$$

Où V_F est le volume de la phase, et V_C le volume total. La condition (éq. II-62) doit être satisfaite :

$$\sum_{q=1}^n \alpha_q = 1 \quad \text{Eq. II-62}$$

Les équations de continuité et de quantité de mouvement sont donc résolues pour chaque phase. Le couplage entre les phases est assuré par la pression et les coefficients d'échange entre les phases. La manière de traiter ce couplage dépend du type de phase en présence. Il existe deux types de couplage : fluide-fluide et fluide-solide dit « granulaire ».

Pour des écoulements fluide-fluide, les équations pour toutes les phases peuvent être obtenues à partir d'un volume fixe (Ishii, 1975). Le bilan de quantité de mouvement est identique pour les deux phases.

Le couplage fluide-solide a été développé par Anderson et Jackson (1967) et Jackson (1997,1998). Il consiste à considérer la phase solide comme une phase en suspension qui peut être compressée ou décompressée. Ce modèle utilise une définition mathématique formelle de la moyenne locale des variables pour traduire les équations instantanées de Navier-Stokes pour le fluide et l'équation de mouvement de Newton pour une particule seule directement en équations continues qui représentent les bilans de quantité de mouvement pour les phases solide et liquide. La fermeture de l'équation de mouvement a besoin d'une description des contraintes fluide-solide. Dans le cas où les collisions entre les particules jouent un rôle très important dans le mouvement des particules, la théorie cinétique granulaire, qui fait analogie à la théorie cinétique des gaz (Chapman et Cowling, 1970), peut être

utilisée pour décrire les contraintes effectives des phases solides dues aux contributions cinétiques et aux collisions. Ce type d'approche a été utilisé par plusieurs auteurs pour modéliser des lits fluidisés liquide-solide (e.g. Roy et Dudukovic (2001), Cheng et Zhu, (2005) , Cornelissen et al. (2007)). Ils ont trouvé de bonnes concordances avec les résultats expérimentaux. Cette théorie cinétique granulaire sera donc utilisée dans ces travaux, elle est abordée dans la section 2.7.1.2.

La forme décomposée des équations peut être dérivée en appliquant la décomposition de Reynolds et en réécrivant les équations moyennes. L'équation de conservation pour chaque phase (q) est donc donnée par l'éq II-63 :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_q \rho_q) + \nabla \cdot (\alpha_q \rho_q \mathbf{u}_{i,q}) = \sum_{p=1}^n (\bar{m}_{pq} - \bar{m}_{qp}) \quad \text{Eq. II-63}$$

Ou α_q et ρ_q , $\mathbf{u}_{i,q}$ sont la fraction volumique, la masse volumique et la vitesse de la phase solide ou secondaire, respectivement. Le flux \bar{m}_{pq} et \bar{m}_{qp} sont les transferts de matière de la phase p à la phase q ; et de la phase q à la phase p , respectivement.

La fraction volumique pour la phase primaire (l) sera calculée d'après la condition de l'éq II-62. Les équations de quantité de mouvement pour la phase primaire (l) et la phase secondaire (s), sont données respectivement par les équations par II-64 et II-65 :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\alpha_l \rho_l \mathbf{u}_{i,l}) + \nabla \cdot (\alpha_l \rho_l \mathbf{u}_{i,l} \mathbf{u}_{i,l}) = & -\alpha_l \nabla p + \nabla \cdot \bar{\boldsymbol{\tau}}_l + \alpha_l \rho_l \mathbf{g}_i \\ & + \sum_{s=1}^n (K_{ls} (\mathbf{u}_{i,s} - \mathbf{u}_{i,l}) + \bar{m}_{ls} \mathbf{u}_{i,ls} - \bar{m}_{sl} \mathbf{u}_{i,sl}) \end{aligned} \quad \text{Eq. II-64}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\alpha_s \rho_s \mathbf{u}_{i,s}) + \nabla \cdot (\alpha_s \rho_s \mathbf{u}_{i,s} \mathbf{u}_{i,s}) = & -\alpha_s \nabla p - \nabla p_s + \nabla \cdot \bar{\boldsymbol{\tau}}_s + \alpha_s \rho_s \mathbf{g}_i \\ & + \sum_{s=1}^n (K_{ls} (\mathbf{u}_{i,s} - \mathbf{u}_{i,s}) + \bar{m}_{sl} \mathbf{u}_{i,sl} - \bar{m}_{ls} \mathbf{u}_{i,ls}) + (F_{i,s} + F_{i,lift,s} + F_{i,vm,s}) \end{aligned} \quad \text{Eq. II-65}$$

n est le nombre total de phases, \mathbf{g}_i est l'accélération due à la pesanteur, K_{ls} est le coefficient d'échange de *momentum* à l'interphase qui sera décrit dans la section 2.7.1.1, $F_{i,s}$, $F_{i,lift,s}$ et $F_{i,vm,s}$ sont les forces externes, de portance (lift) et de masse virtuelle respectivement. Elles seront toutes les trois négligées pour les cas en étude du fait qu'il n'y a pas de forces externes, la force $F_{i,lift,s}$ est seulement utilisée avec des particules de taille importante (Drew et Lahey, 1993) (*a priori* les

particules en étude seront de l'ordre de quelques micromètres) et la force $F_{i,vm,s}$ n'est significative que dans le cas où la densité de la phase primaire est beaucoup plus importante que la densité de la phase secondaire. ∇p_s est la pression des solides qui s'obtient à partir de la théorie cinétique granulaire présentée dans la section 2.7.1.2. Finalement, $\bar{\tau}_q$ est le tenseur de contraintes-déformation (stress-strain) de la $q^{\text{ème}}$ phase, donné par l'eq II-66.

$$\bar{\tau}_q = \alpha_q \mu_q (\nabla u_{i,q} \nabla u_{i,q}^T) + \alpha_q \left(\lambda_q - \frac{2}{3} \mu_q \right) \nabla \cdot u_{i,q} \bar{I} \quad \text{Eq. II-66}$$

μ_q et λ_q sont les viscosités de cisaillement et de volume de la phase q respectivement. Elles dépendent de la température granulaire et seront donc mentionnées dans la section 2.7.1.2. Finalement \bar{I} est l'invariant du tenseur des contraintes.

2.7.1.1. Coefficient d'échange fluide-solide

Le coefficient d'échange fluide-solide utilisé dans le présent travail est celui de Gidaspow et al. (1992). Il s'agit d'une combinaison du modèle de Wen et Yu (1966) et de l'équation d'Ergun (1952). Il est fortement recommandé de l'utiliser quand des lits fluidisés denses sont modélisés. Pour les cas où $\alpha_l > 0,8$, le coefficient d'échange prend la forme de l'équation II-67 :

$$K_{ls} = \frac{3}{4} C_x \frac{\alpha_s \alpha_l \rho_l |u_{i,s} - u_{i,l}|}{L} \alpha_l^{-2.65} \quad \text{Eq. II-67}$$

où

$$C_x = 24(1 + 0,15(\alpha_l \text{Re}_s)^{0,687}) / (\alpha_l \text{Re}_s) \quad \text{Eq. II-68}$$

Re_s , est le nombre de Reynolds relatif calculé d'après l'équation II-69 :

$$\text{Re}_s = \frac{\rho_l |u_{i,s} - u_{i,l}| L}{\mu_l} \quad \text{Eq. II-69}$$

Dans le cas où $\alpha_l < 0,8$, le coefficient d'échange prend la forme de l'équation II-70 :

$$K_{ls} = 150 \frac{\alpha_s (1 - \alpha_l) \mu_l}{\alpha_l d_s^2} + 1.75 \frac{\rho_l \alpha_s |u_{i,s} - u_{i,l}|}{L} \quad \text{Eq. II-70}$$

2.7.1.2. Théorie cinétique granulaire

La théorie cinétique granulaire assimile les interactions solides-solides à des collisions binaires, en analogie à celles produites entre des molécules dans la théorie des gaz, en prenant en compte la non-élasticité de la phase granulaire. L'énergie cinétique associée aux fluctuations de la vitesse des particules est représenté pour un terme dit « pseudo thermal » ou température granulaire qui est proportionnel à la racine carrée des mouvements aléatoires des particules. L'équation de transport dérivée de la théorie cinétique prend la forme de l'éq. II-71 (Ding et Gidaspow, 1990) :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_s \rho_s \Theta_s) + \nabla \cdot (\alpha_s \rho_s u_{i,s} \Theta_s) = (-p_s \bar{I} + \bar{\tau}_s) : \nabla u_{i,s} + \nabla \cdot (k_{\Theta_s} \nabla \Theta_s) - \gamma_{\Theta_s} + \phi_{ls} \quad \text{Eq. II-71}$$

Un nouveau terme dit « pression des solides » apparaît. Il est calculé indépendamment. L'expression de la pression des solides utilisée dans ces travaux est celle de Lun et al. (1984). Elle est composée d'un premier terme cinétique et d'un second terme dû aux collisions entre les particules, selon l'équation II-72 :

$$p_s = \alpha_s \rho_s \Theta_s + 2\rho_s (1 + e_{ss}) \alpha_s^2 g_{0,ss} \Theta_s \quad \text{Eq. II-72}$$

e_{ss} est le coefficient de restitution des collisions entre particules avec une valeur constante de 0,9 et $g_{0,ss}$ est la fonction de distribution radiale d'une phase solide donnée par l'équation II-73 (Ogawa et al., 1980) :

$$g_{0,ss} = \left[1 - \left(\frac{\alpha_s}{\alpha_{s,\max}} \right)^{\frac{1}{3}} \right]^{-1} \quad \text{Eq. II-73}$$

$\alpha_{s,\max}$ est la valeur maximale de concentration en pourcentage volumique de la phase solide, égale à 0,80. Le coefficient de diffusion de l'énergie granulaire de l'équation II-71 est donné par Syamlal et al. (1993) :

$$k_{\Theta_s} = \frac{15L\rho_s \alpha_s \sqrt{\Theta_s \pi}}{4(41 - 33\eta_s)} \left[1 + \frac{12}{5} \eta_s^2 (4\eta_s - 3) \alpha_s g_{0,ss} + \frac{16}{15\pi} (41 - 33\eta_s) \eta_s \alpha_s g_{0,ss} \right] \quad \text{Eq. II-74}$$

Où

$$\eta_s = \frac{1}{2}(1 + e_{ss}) \quad \text{Eq. II-75}$$

Le terme γ_{Θ_m} représente la vitesse de dissipation de l'énergie dans la $s^{\text{ème}}$ phase solide due aux collisions entre particules. Ce terme est donné par l'équation II-76 (Lun et al.1984) :

$$\gamma_{\Theta_m} = \frac{12(1 - e_{ss}^2)g_{0,ss}}{L\sqrt{\pi}} \rho_s \alpha_s^2 \Theta_s^{3/2} \quad \text{Eq. II-76}$$

Le transfert de l'énergie cinétique des fluctuations aléatoires de la vitesse de particules de la phase solide par rapport à la phase liquide est représenté par l'éq II-77 (Gidaspow et al., 1992):

$$\phi_{ls} = -3K_{ls}\Theta_s \quad \text{Eq. II-77}$$

2.7.1.3. Contraintes de cisaillement des solides (Solids shear stresses)

Le tenseur des contraintes de cisaillement des solides et la viscosité de volumen λ_s sont obtenus à partir de l'échange de moment dû à la translation et aux collisions des particules. Une composante frictionnelle de la viscosité peut être aussi introduite pour prendre en compte la transition visco-plastique qui a lieu quand les particules d'une phase solide atteignent à la fraction volumique maximale du solide $\alpha_{s,\max}$. La somme des contributions des collisions, $\mu_{s,col}$, cinétique $\mu_{s,cin}$ et frictionnelle $\mu_{s,fr}$ donne la viscosité de cisaillement du solide, μ_s (éq. II-78) :

$$\mu_s = \mu_{s,col} + \mu_{s,cin} + \mu_{s,fr} \quad \text{Eq. II-78}$$

La contribution due aux collisions de la viscosité de cisaillement est définie par Gidaspow et al. (1992) et Syamlal et al. (1993), selon l'éq. II-79 :

$$\mu_{s,col} = \frac{4}{5} \alpha_s \rho_s L g_{0,ss} (1 + e_{ss}) \left(\frac{\Theta_s}{\pi} \right)^{1/2} \quad \text{Eq. II-79}$$

La contribution cinétique est donnée par Syamlal et al. (1993) selon l'éq. II-80:

$$\mu_{s,cin} = \frac{\alpha_s L \rho_s \sqrt{\Theta_s \pi}}{6(3 - e_{ss})} \left[1 + \frac{2}{5} (1 - e_{ss})(3e_{ss} - 1) \alpha_s g_{0,ss} \right] \quad \text{Eq. II-80}$$

La proposition de Schaffer (1987) est utilisée dans ces travaux (éq. II-81) pour modéliser la contribution frictionnelle :

$$\mu_{s,fr} = \frac{p_s \sin \phi}{2\sqrt{I_{2D}}} \quad \text{Eq. II-81}$$

Où p_s , ϕ et I_{2D} sont la pression du solide, l'angle interne de friction et le deuxième invariant du tenseur de contraintes respectivement.

2.7.1.4. Viscosité de volume

La viscosité de volume est la résistance des particules granulaires en suspension à la compression ou à l'expansion. Elle est donnée par l'équation II-82 (Lun et al,1984):

$$\lambda_s = \frac{4}{3} \alpha_s \rho_s L g_{0,ss} (1 + e_{ss}) \left(\frac{\Theta_s}{\pi} \right)^{1/2} \quad \text{Eq. II-82}$$

2.7.2. Modèle de turbulence de mélange (Mixture turbulence model)

Pour modéliser la turbulence avec le modèle Eulerien, il faut modifier le modèle original pour le rendre adéquat aux deux phases. Le modèle de mélange de turbulence est une extension du modèle standard k-ε. Ce modèle utilise les propriétés et vitesse de mélange qui sont suffisants pour représenter la turbulence dans l'écoulement. Les équations pour k et ε modifiées sont donc II-83 et II-84

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_m k) + \frac{\partial k}{\partial x_j} (\rho_m k u_{i,m}) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\mu_{t,m}}{\sigma_k} \frac{\partial k}{\partial x_j} \right) + G_{k,m} - \rho_m \varepsilon \quad \text{Eq. II-83}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \varepsilon) + \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} (\rho \varepsilon u_{i,m}) = \frac{\varepsilon}{k} (C_{\varepsilon 1} G_{k,m} - C_{\varepsilon 2} \rho_m \varepsilon) + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\mu_{t,m}}{\sigma_\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right) \quad \text{Eq. II-84}$$

Où la densité moyenne ρ_m et la vitesse moyenne $u_{i,m}$ sont calculées à partir des éq II-85 et II-86 :

$$\rho_m = \sum_{i=1}^N \alpha_i \rho_i \quad \text{Eq. II-85}$$

$$u_{i,m} = \frac{\sum_{i=1}^N \alpha_i \rho_i \langle u_i \rangle}{\sum_{i=1}^N \alpha_i \rho_i} \quad \text{Eq. II-86}$$

La viscosité turbulente $\mu_{t,m}$ est calculée à partir de l'éq II-87 :

$$\mu_{t,m} = \rho_m C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} \quad \text{Eq. II-87}$$

Finalement, la production de l'énergie turbulente $G_{k,m}$ est calculée à partir de l'éq II-88 :

$$G_{k,m} = \mu_{t,m} (\nabla \langle u_{i,m} \rangle + (\nabla \langle u_{i,m} \rangle)^T) : \nabla \langle u_{i,m} \rangle \quad \text{Eq. II-88}$$

Les constantes de ces équations sont les mêmes que celles utilisés pour le modèle monophasique (section 2.4).

2.8. Méthodes de discrétisation

Dans le cas d'étude qui sera traité par la suite, les équations décrites dans les sections précédentes n'ont pas de solution analytique. Pour résoudre ces équations, il faut choisir une méthode de discrétisation adaptée au problème. Les méthodes de discrétisation approchent la solution des équations différentielles avec une série d'équations algébriques, qui seront résolues en chaque point d'un ensemble de positions dans l'espace et le temps. Les positions où les équations sont résolues sont définies par le maillage numérique qui est exposé dans la section 2.8.1. Il existe une grande variété de méthodes de discrétisation, mais les plus souvent utilisées en CFD sont : les méthodes des différences finies, les méthodes des volumes finis et les méthodes des éléments finis. Dans le cas de logiciel commercial Fluent 6.3.26, la méthode des volumes finis est utilisée. Afin de comprendre le principe des volumes finis, une brève description de ces méthodes numériques sera donnée, et une description plus précise de la méthode des volumes finis figure dans l'annexe III. Ses différences ainsi que ses avantages et inconvénients sont mentionnés.

2.8.1. Discrétisation du domaine

La première démarche à suivre dans la résolution du problème numérique est la création du maillage numérique. C’est une étape extrêmement importante qui consiste à diviser le domaine géométrique du problème en un nombre précis de sous-domaines ou volumes de contrôle (VC pour la suite). L’ensemble des VC forme le maillage. Les VC qui forment un maillage en 2D ou 3D sont schématisés sur la figure II-3 :

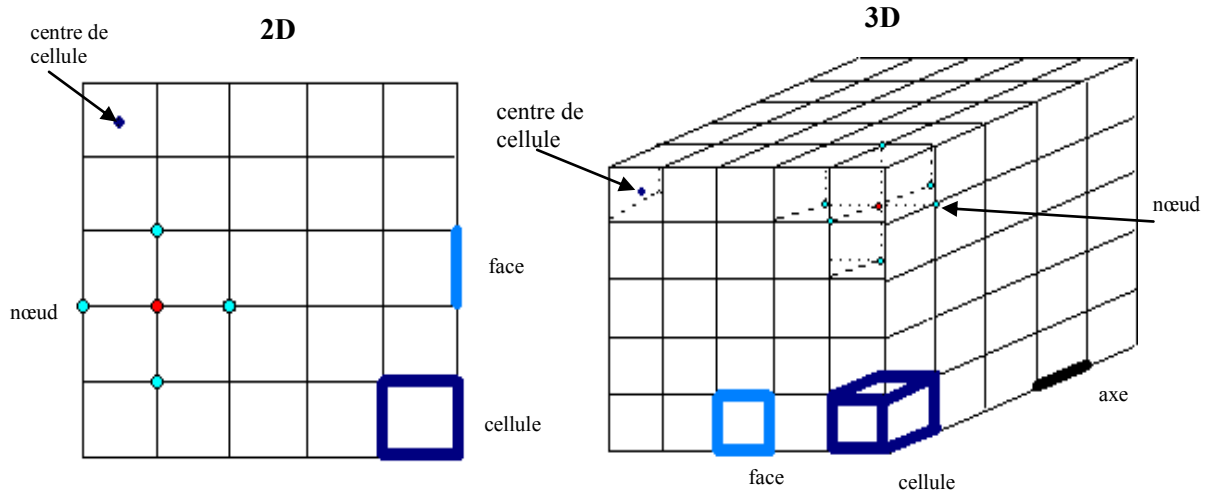


Figure II-3 Éléments du maillage

Un maillage peut être structuré ou non-structuré, en fonction des types de cellules qui le composent (voir figure II-4). Chaque VC a un nombre précis de faces (4 pour les tétraèdres, 6 pour les hexaèdres et 5 pour les pyramides et les prismes) ainsi qu’un nombre précis de nœuds (3 pour les faces triangulaires et 4 pour les faces quadrilatères).

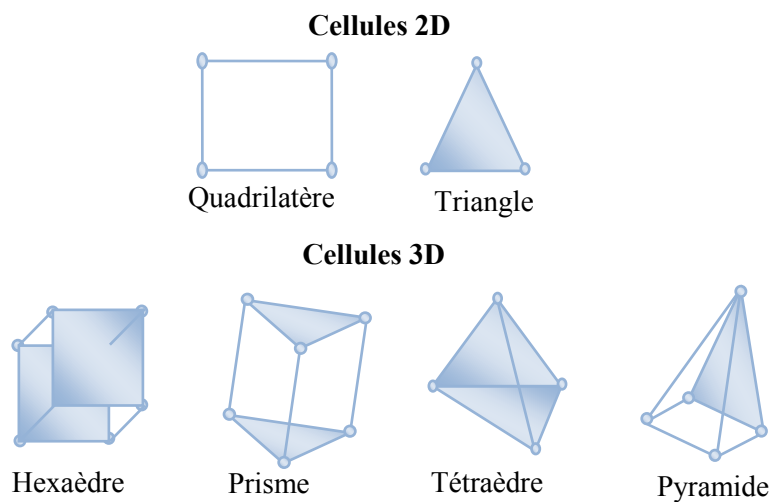


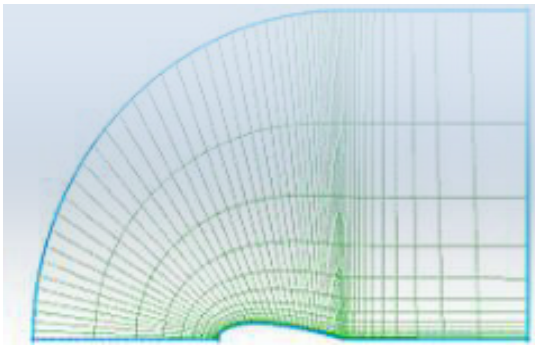
Figure II-4 types de cellules

Les maillages structurés sont constitués par des VC avec une forme de quadrilatère en configuration 2D et d’hexaèdre ou prisme en configuration 3D. Les nœuds intérieurs au sein du maillage, (voir

figure II-3, nœud en rouge) ont au plus quatre nœuds voisins en 2D et six en 3D. L'intérêt principal est de créer une structure qui puisse être alignée avec l'écoulement, de manière à minimiser la diffusion numérique. Néanmoins, les maillages structurés ne sont utilisables que pour des structures géométriques simples.

Une alternative pour des géométries très complexes est d'utiliser des maillages non-structurés. Ils n'ont pas de restriction dans les nombres d'éléments voisins et peuvent avoir en théorie n'importe quelle forme. En pratique, les maillages non-structurés sont formés de VC triangulaires pour les géométries en 2D, et tétraédriques ou pyramidaux en 3D. Le principal inconvénient dans ce type de maillage est l'irrégularité de la structure des données.

Un exemple de maillage structuré (gauche) et non-structuré (droite) en 2D est présenté dans la figure II-5. Un nombre important d'algorithmes existent permettant la création de maillages structurés, non-structurés et mixtes.



Où θ_e est l'angle d'élongation idéale : $\theta_e = 90^\circ$ Quad/Hex et $\theta_e = 60^\circ$ Tri/Tet (voir figure II-6). La grandeur Ξ varie de 0 à 1, zéro correspond à un maillage de très bonne qualité et 1 correspond à un maillage de mauvaise qualité. La valeur limite recommandée est $\Xi = 0,9$. Des VC de bonne qualité permettront une convergence plus rapide en réduisant les erreurs de calcul numérique.

2.8.2. Discrétisation des équations

2.8.2.1. Méthode des différences finis (DF)

C'est la méthode la plus ancienne pour la résolution numérique des équations aux dérivées partielles. Elle est supposée avoir été introduite par Euler au XVII^{ème} siècle. Cette technique est couramment utilisée pour des géométries simples avec des maillages structurés. Pour chaque nœud, les équations différentielles sont approximées en remplaçant les dérivées partielles par la valeur de la fonction. Le résultat est une équation algébrique par nœud et par variable. Cette variable apparaît comme une inconnue dans le nœud courant et dans les nœuds voisins. La méthode la plus souvent utilisée pour obtenir l'approximation des dérivées des variables par rapport aux coordonnées est le développement limité en séries de Taylor. Ils existent aussi des autres méthodes d'ajustement polynomial.

2.8.2.2. Méthode des volumes finis (VF)

Cette méthode est très appréciée par les ingénieurs grâce à la signification physique de tous les termes et le respect des équations de bilan. A la différence de la méthode précédente, la méthode des volumes finis permet de résoudre les équations différentielles pour des géométries complexes. C'est la méthode la plus facile à comprendre et à programmer, et c'est donc la méthode utilisée dans le code commercial FLUENT 6.3.26. La différence entre la méthode des DF et la méthode des VF est que dans la méthode des VF, le domaine est divisé en éléments de volumes de contrôle contigus (VC) (section 2.8.1). Les équations de conservation sont résolues dans chaque VC. Le centre de la cellule contient le nœud où les équations seront résolues (voir figure II-3). Il est nécessaire d'utiliser des méthodes d'interpolation pour relier les nœuds. Pour cela, des équations algébriques sont obtenues pour chaque VC.

2.8.2.3. Méthode des éléments finis (EF)

La méthode des éléments finis est similaire à la méthode des volumes finis, la différence des EF par rapport au VF est que les équations sont multipliées par une fonction (facteur) de poids (weight function) avant d'être intégrées sur l'ensemble du domaine. Le domaine est à nouveau divisé en un ensemble de volumes de contrôle où éléments finis qui sont habituellement non-structurés. La plus simple des méthodes des EF consiste à approximer la solution par une fonction linéaire dans chaque élément afin d'assurer la continuité de la solution à travers la condition limite de l'élément. Cette fonction peut être construite à partir des valeurs aux nœuds des éléments. La fonction de poids a

habituellement la même forme. Cette approximation est donc substituée dans l'intégrale multipliée par la fonction de poids de la loi de conservation. L'équation à résoudre est dérivée en imposant la nullité de la dérivée de l'intégral pour chaque valeur de nœud. Il s'agit de choisir la meilleure solution dans l'ensemble des équations (minimisant le résidu). Le résultat est une série d'équations non-linéaires. L'avantage de cette méthode est de pouvoir être appliquée à des géométries très complexes. L'inconvénient principal est dû au potentiel mauvais conditionnement des matrices du système linéaire subjacent à résoudre par rapport aux maillages structurés. Il est en conséquence plus difficile de trouver des méthodes de résolution efficaces.

2.9. Conclusions

Ce chapitre a permis d'énoncer quelques concepts de base de la CFD tant pour des fluides monophasiques que pour des fluides polyphasiques granulaires. Une présentation détaillée des modèles ainsi que les hypothèses correspondantes est réalisée. De plus, les différents modèles de réaction qui seront testés dans la suite de ces travaux ont été explicités. Finalement, une brève description des méthodes de discrétisation qui permettront de résoudre l'ensemble des systèmes d'équations ont été présentées. La méthode des volumes finis est retenue pour la résolution du système d'équations aux dérivées partielles. En aucun cas, ce chapitre ne prétend être exhaustif, il est uniquement destiné à rendre plus compréhensible la mise en œuvre numérique des chapitres III et V.

CHAPITRE III.

ETUDE HYDRODYNAMIQUE D'UN PRECIPITEUR A LIT FLUIDISE

Ce chapitre a pour objectif principal d'étudier l'hydrodynamique d'un réacteur en lit fluidisé à écoulement réactif. Dans un premier temps, la partie expérimentale de l'étude hydrodynamique sera présentée, avec notamment une description détaillée du pilote expérimental utilisé pour ces travaux, le mode opératoire sera aussi décrit. Par la suite, la méthodologie suivie pour construire le maillage qui servira pour les simulations en CFD sera présentée. Dans ces travaux, les fluides seront considérés newtoniens, incompressibles et isothermes. De plus, la turbulence sera supposée homogène. La dernière partie de ce chapitre aura pour but de comparer les résultats obtenus par simulation avec les expériences réalisées sur l'unité pilote, de manière à valider les modèles utilisés. Différents modèles réactionnels ont été testés pour les écoulements monophasiques et le choix du modèle le plus approprié aux conditions de travail de l'étude a été réalisé pour être utilisé tant pour les écoulements diphasiques que pour l'étude de précipitation en lit fluidisé.

3.1. Mise en œuvre expérimentale

Il existe différentes méthodes permettant de valider expérimentalement les modèles de réaction présentés dans la section 2.4 :

- L'approche classique en génie de la réaction chimique consiste, soit à mesurer directement des longueurs de zone de réaction par des méthodes colorimétriques (réaction simple instantanée, i.e. neutralisation acide-base forts), soit à mesurer localement des degrés de ségrégation pour des réactions parallèles-concurrentes (i.e. les réactions de diazotation ou réaction iodure-iodate), ou par des réactions consécutives-concurrentes.
- Une technique expérimentale non-intrusive (Houcine, 1996) la Fluorescence Laser Induite, permettant de déterminer les distributions de concentrations et de variances de concentrations de scalaire (réactif ou passif) en tout point d'un écoulement liquide ou gazeux.

La réaction de neutralisation d'un acide fort par une base forte a été choisie pour valider les modèles de réaction. Cette technique avait été utilisée par Sellami et al. (2005) pour identifier les zones de mélange dans un réacteur à lit fluidisé et par Sommer de Gélécourt (2004) pour valider le modèle de réaction dans un réacteur Vortex. Cette méthode est choisie pour les raisons suivantes :

- Sa cinétique instantanée, comparable à la cinétique d'une réaction de précipitation.

- Sa facilité et rapidité de mise en œuvre.
- Elle est non-intrusive, évitant ainsi de perturber les écoulements.
- Elle permet de visualiser les zones d'écoulements caractéristiques du réacteur à lit fluidisé.

3.1.1. Description du réacteur pilote

Le pilote expérimental qui sera utilisé pour l'ensemble des expériences de cette étude a été monté par Dandea et al. (2006). L'objectif initial de l'installation était la purification de saumures industrielles par précipitation. Dans la présente étude, le réacteur sera utilisé pour produire du carbonate de baryum à partir des solutions de Na_2CO_3 et $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Il consiste en un réacteur à lit fluidisé liquide-solide. Le schéma du réacteur est présenté dans la figure III-1. Les solutions réactives provenant des cuves A et B sont pompées au réacteur. Elles sont introduites à l'aide de deux tubes symétriques de diamètre interne de 4,3 mm qui traversent le réacteur. Les solutions sont finalement injectées au fond du réacteur de manière à assurer la fluidisation. Le réacteur pilote est constitué de deux zones :

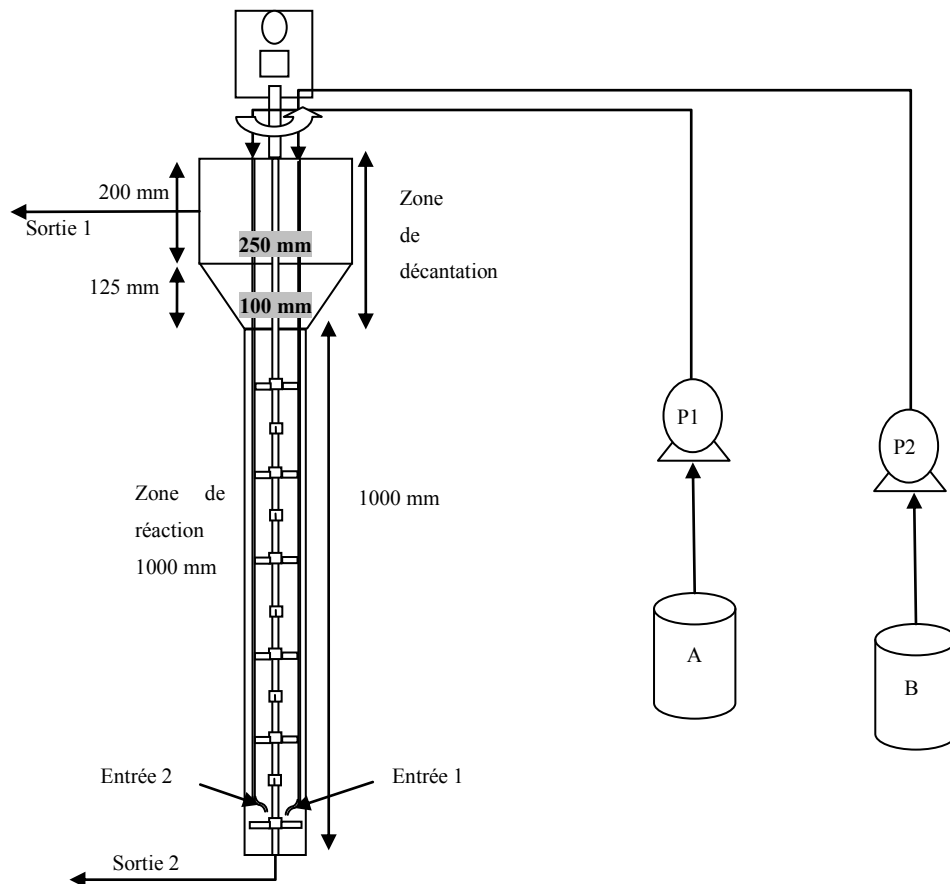


Figure III-1 Schéma du réacteur à lit fluidisé

Une zone de fluidisation de volume environ 8 L. Cette zone est initialement une colonne en verre cylindrique avec une paroi en double enveloppe, utilisée pour les études de mélange de ce chapitre. La colonne sera remplacée par une colonne en plexiglass lors de la réalisation des expériences de précipitation (voir chapitre IV). Dans cette zone, la sursaturation doit être entièrement consommée par

croissance et agglomération des cristaux formés. Plus la hauteur du réacteur est importante, plus le temps de passage de la phase liquide dans le lit est important, et plus proches de la solubilité seront les concentrations de la substance précipitée en sortie de réacteur. Mais, plus la hauteur du réacteur est importante, plus le volume et le coût sont importants. De plus, le temps d'expérimentation et le volume d'effluent nécessaire pour la mise en régime permanent sont importants entraînant des coûts opératoires et des stockages conséquents. Le diamètre de 10 cm permet d'obtenir des vitesses de fluidisation comprises entre 0,35 mm/s à 2,83 mm/s pour des débits compris entre 10 L/h et 80 L/h. Ces vitesses sont du même ordre de grandeur que celles rencontrées dans les réacteurs industriels. La colonne de fluidisation a un rapport hauteur/diamètre égal à 10. La zone de fluidisation est agitée au moyen de 10 pales droites décalées de 90° l'une de l'autre, voir figure III-2. Cette agitation évite la formation des chemins préférentiels dans l'écoulement (Sellami et al., 2005). Le fond plat du réacteur est équipé d'un racleur afin de faciliter l'écoulement des cristaux. Le moteur d'agitation est associé à un réducteur de couple pour limiter la vitesse d'agitation à 40 tours par minute et assurer un minimum de brisure des cristaux.

Une zone de clarification/décantation de volume 10 L. Le décanteur de forme cylindro-conique, en plexiglass, permet de retenir dans le réacteur les particules de petite taille dites « fines » de la surverse. La partie conique, qui présente un angle de 60° par rapport à l'horizontale, permet de réduire la vitesse de fluidisation, et donc de retenir les petits cristaux pour alimenter la zone de fluidisation. Ce décanteur est équipé d'un système de déversement. L'efficacité d'un décanteur dépend essentiellement de son diamètre. Plus le débit est important, plus le diamètre du décanteur doit être grand pour permettre la sédimentation des particules. D'après les eq. I-69 et I-70, un diamètre de 25 cm permet, dans le cas du carbonate de baryum, de retenir les particules de taille supérieure à 24 µm au débit maximal de 80 L/h et les particules de taille supérieure à 8 µm au débit minimal de 10L/h. Avec ce diamètre de décanteur, plus le débit sera faible, plus le décanteur permettra de retenir des petites particules. La hauteur du décanteur doit être suffisante pour permettre la clarification, et donc la séparation liquide-solide avant la sortie du réacteur. Le pourcentage en volume de solide est d'environ 16-20% dans l'ensemble de la colonne.

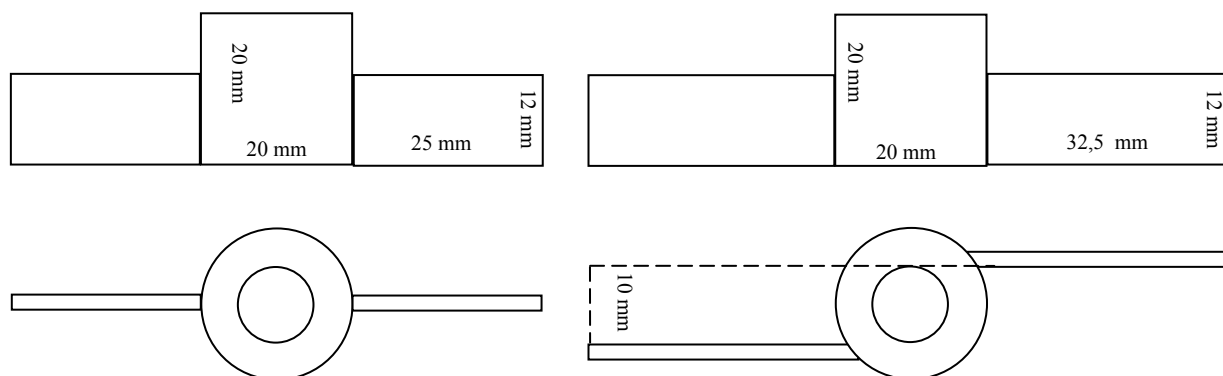


Figure III-2 Schéma des 10 mélangeurs identiques (gauche) , du racleur (droite)

3.1.2. Préparation des réactifs

L'acide sulfurique, H_2SO_4 , et l'hydroxyde de sodium, $NaOH$ sont l'acide fort et la base forte choisis respectivement pour étudier l'hydrodynamique et valider l'approche des écoulements réactifs turbulents dans le réacteur à lit fluidisé. L'indicateur coloré est la phénolphtaléine, $\phi\phi$, (acide faible de $pK_a = 9,7$). La réaction étudiée est donc la suivante (éq.III-1) :



Figure III-3 Solutions réactives

La zone de réaction visualisée correspond en fait à la dissociation de l'indicateur coloré : $H^+ + I^- \rightarrow HI$, d'où l'appellation de test de décoloration. La couleur rose de la phénolphtaléine correspond en effet à sa forme basique : I^- .

A fin d'observer un changement de couleur bien marqué, les concentrations d'acide et de base doivent être supérieures à 10^{-3} mol L^{-1} . Les concentrations avant mélange utilisées sont $c_{H_2SO_4}^0 = 0,042$ mol L^{-1} et $c_{NaOH}^0 = 0,040$ mol L^{-1} , soit un excès d'acide de 5% pour assurer la conversion totale de la base. Un volume de 300 L de chaque solution réactive est préparé la veille des expériences, de manière à garantir l'homogénéité des solutions (voir figure III-3). La concentration des solutions est vérifiée par dosage et le cas échéant corrigé. La phénolphtaléine est ensuite ajoutée à la solution basique.

3.1.3. Mode opératoire

Le réacteur est initialement rempli d'eau, voir figure III-4. L'agitation est fixée à 40 min^{-1} . La température de la double enveloppe est fixée à $25^\circ C$. Les solutions d'acide (A) et de base (B) sont pompées en continu au même débit ($Q_A = Q_B$), jusqu'à atteindre le régime stationnaire, qui s'obtient environ après 4 temps de passage de la zone de fluidisation, (4τ). Les débits de travail sont indiqués dans le tableau III-1.

Tableau III-1 Débits et temps de passage

$Q_A = Q_B$ (L/h)	τ (min)	4τ (min)
10	24	94
20	12	47
30	8	31
40	6	24



Figure III-4 Photographie du réacteur pilote

Pour les expériences en diphasique, il faut ajouter des particules inertes qui puissent être fluidisées. Des particules de verre ($\rho=2500 \text{ kg/m}^3$) sont choisies pour réaliser ces expériences. La granulométrie des particules est choisie à l'aide de la théorie de la fluidisation, qui utilise l'équation empirique de Richardson-Zaki (1954) présentée préalablement dans la section 1.3. Le tableau III-2 a été calculé pour une fraction volumique de solide constante de 30% dans la zone de réaction. Ce tableau montre que la fluidisation dans la gamme des débits $Q_A = Q_B = 10\text{-}40 \text{ L/h}$ est assurée avec des particules de verre de diamètre compris entre 60-110 μm . Ainsi, des particules de verre calibrées 50-105 μm sont choisies pour les expériences.

Tableau III-2 Vitesses de fluidisation

Regime	L (μm)	$u_t(\text{mm/s})$	Ar	Re_t	n	$u_c(\text{mm/s})$	$Q_T(\text{L/h})$
Stokes	60	3	3,18	0,18	4,65	0,8	11,3
Stokes	70	4	5,05	0,28	4,57	1,1	15,8
Stokes	80	5	7,53	0,42	4,52	1,5	21,1
Stokes	90	7	10,73	0,60	4,47	1,9	27,2
Stokes	100	8	14,72	0,82	4,43	2,4	34,0
Stokes	110	10	19,59	1,09	4,36	3,0	42,2

Le mode opératoire pour cette deuxième série d'expériences consiste à démarrer le réacteur rempli d'eau et de particules de verre (5,89 kg). Ensuite, la fluidisation est démarrée en pompant les solutions d'acide (A) et de base (B) au même débit. Finalement, l'agitation de 40 min^{-1} est démarrée. L'ordre fluidisation-agitation est très important à respecter, dans le cas contraire le moteur utilisé pour l'agitation pourrait chauffer et être endommagé. Ces expériences ont été faites avec les mêmes conditions opératoires et débits de travail (tableau III-1) que les expériences en monophasique jusqu'à atteindre le régime stationnaire. Les résultats de ces expériences seront comparés aux résultats des simulations dans la section 3.3.2.

3.2. Modélisation en CFD

La modélisation en CFD est réalisée avec le logiciel commercial FLUENT 6.3.26. La première étape lors de l'implémentation d'une méthode numérique pour l'intégration d'un système d'équations aux dérivées partielles est la discrétisation du domaine. Une étape clé pour faire la modélisation en CFD est la création du maillage. Elle est bien connue pour avoir une influence non négligeable sur les résultats. Ensuite la résolution numérique sera envisagée et les résultats expérimentaux seront comparés aux résultats numériques pour les différents modèles de réaction présentés précédemment.

3.2.1. Création du maillage

Dans cette partie, le maillage est créé à l'aide du logiciel commercial GAMBIT 2.3.16. Dans un premier temps, un maillage non-structuré de 424 484 cellules est tenté (voir figure III-3), ayant comme

principal avantage un effort relativement faible pour son obtention. Ce maillage, comportant un nombre relativement faible d'éléments s'avère être de mauvaise qualité pour la convergence, même pour des problèmes de complexité simple.

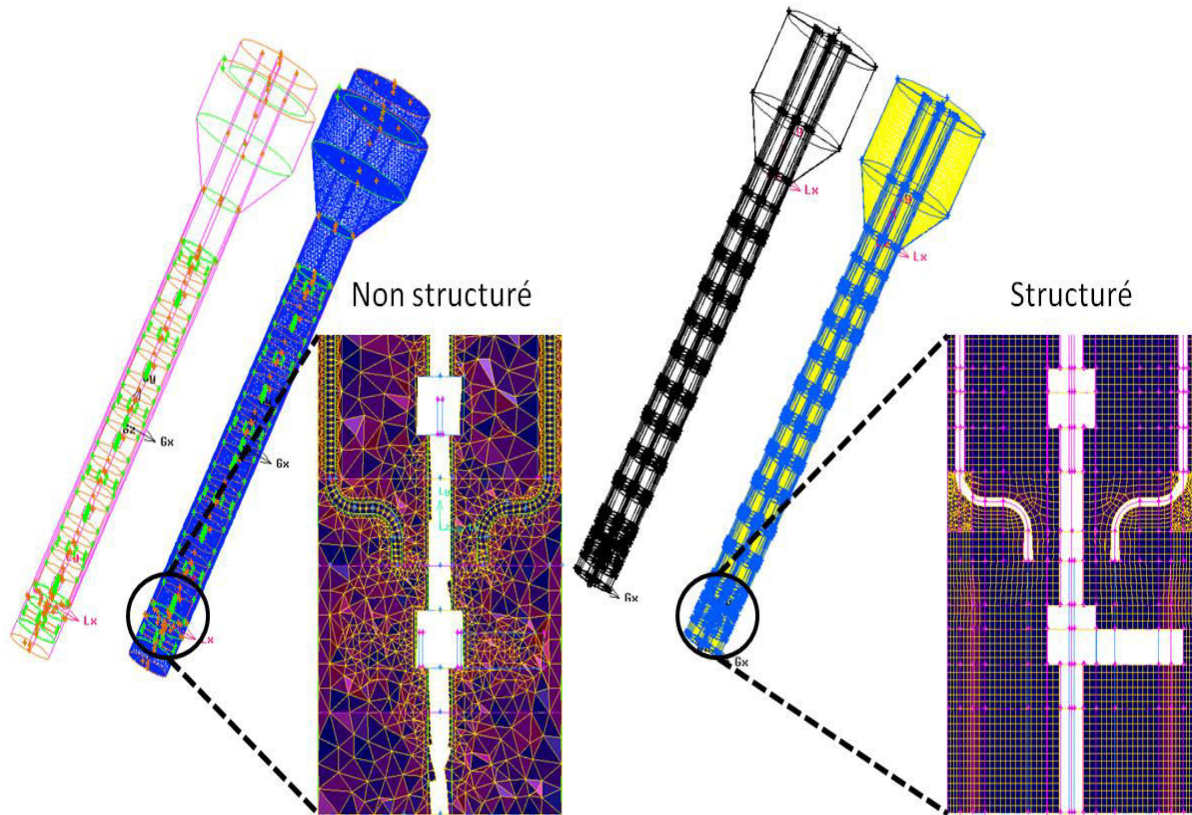


Figure III-5 : Maillages non structuré et structuré

Pour résoudre ce souci de convergence, des maillages structurés ont été envisagés. Un effort conséquent a été réalisé de manière à obtenir des maillages de bonne qualité (coefficient de déformation géométrique, $\Xi < 0,95$). Dans cette première partie concernant l'hydrodynamique avec réaction chimique, un seul maillage structuré a été testé. Ce maillage comporte 1 161 180 éléments d'une taille caractéristique de 2,5 mm. Dans la dernière partie de ce chapitre, une comparaison de trois maillages structurés similaires est réalisée de manière à valider l'échelle du maillage. La comparaison des caractéristiques des maillages structuré / non structuré est montré dans le tableau III-3 :

Tableau III-3 Caractéristiques du maillage structuré et non-structuré

	Non structuré	Structuré
Nombre total des éléments	424484	1161180
Ξ maximal (équiangle)	0,962	0,8504
$\Xi < 0,8$	97,24%	99,997%
$0,8 < \Xi < 0,9$	1,23%	0,003%
$0,9 < \Xi < 0,95$	1,24%	0,00%
$\Xi < 0,95$	0,29%	0,00%

3.2.2. Présentation de la stratégie de maillage

La création du maillage est un des piliers de la CFD et la qualité des résultats de simulation en dépend fortement voire l'obtention même des résultats peut être compromise si le maillage n'a pas une qualité minimale. La réalisation d'un maillage structuré est une tâche complexe pour la géométrie du lit fluidisé étudié, raison pour laquelle on a considéré intéressant de présenter la stratégie utilisée.

Lors de la création d'un maillage, il faut cibler les parties dont la géométrie est la plus complexe dans un premier temps. Dans le cas présent, on considère en première lieu les courbures des conduites d'alimentation juste avant le point d'alimentation dans le réacteur. Cette section de réacteur est découpée en différentes zones (voir figure III-6), en visant d'obtenir la géométrie des mélangeurs en balayant le réacteur avec les faces supérieure et inférieure.

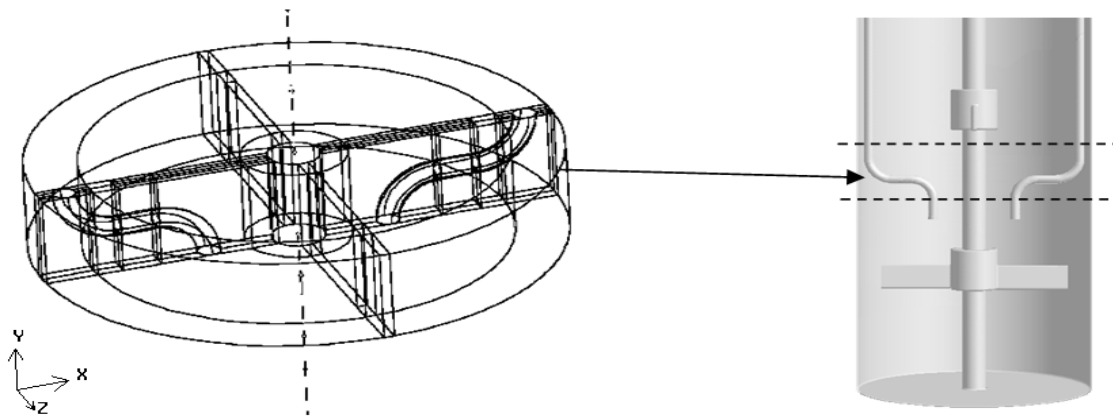


Figure III-6 Géométrie des entrées de réactif dans le réacteur à lit fluidisé

Les faces supérieure et inférieure (plane XZ) sont discrétisées en premier. Le maillage est optimisé de manière à obtenir le maximum d'éléments quadratiques (voir figure III-7), avec comme contrainte le maillage ultérieur des géométries courbées des tubes d'alimentation.

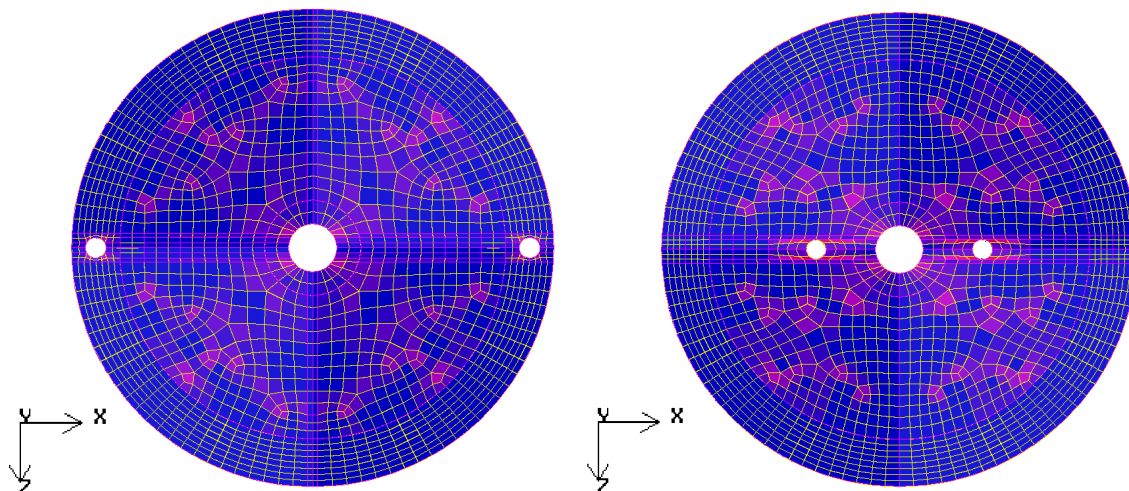


Figure III-7 : Facés optimisées dans le plan XZ (de gauche à droite) : face supérieure, face inférieure

Les zones près des géométries courbées doivent être discrétisées en gardant une qualité des Volumes de contrôle (VC) raisonnable ($\Xi < 0,95$). Le reste de cette section sera maillé en utilisant un maillage hybride. En conséquence, les seuls éléments non-structurés se trouveront dans cette zone (voir figure III-8). L'ensemble du réacteur est balayé par les faces supérieure et inférieure (figure III-9, haut), afin d'obtenir la structure complète du maillage (figure III-9, bas) :

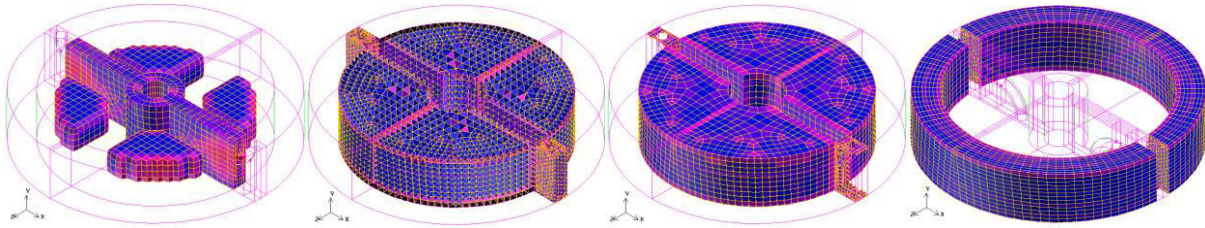
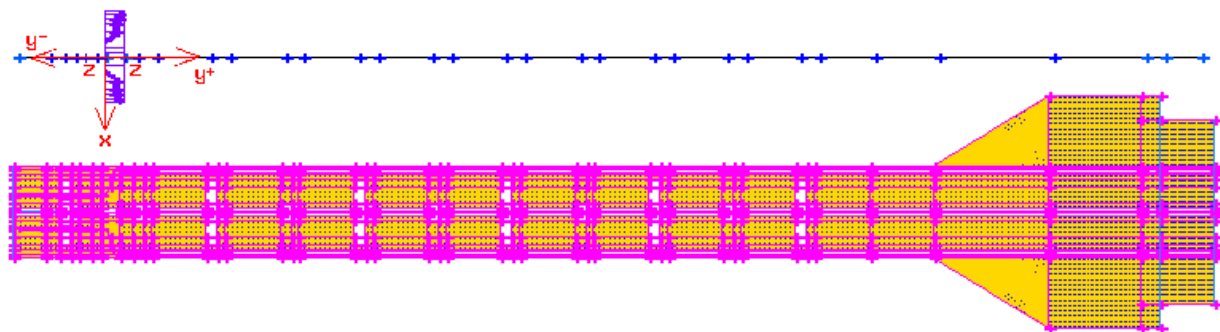


Figure III-8 : VC de la zone plus complexe de la géométrie (de gauche à droite) :
VC hexa, VC tetra, VC pyramide, VC prisme



III-9 : Axe de balayage (haut) et maillage final (bas)

L'étape suivante est le découpage du domaine de manière à spécifier les conditions aux frontières du réacteur, ceci d'un point de vue volumique et surfacique. De manière à implémenter la méthode Multiple Reference Frame (MRF) pour modéliser l'agitation, le réacteur est divisé en deux parties : les zones statiques et les zones dites « tournantes ». Dans le réacteur deux zones tournantes ont été définies ; la première pour modéliser le racleur dans la zone de sédimentation et la seconde pour modéliser l'agitation dans la zone fluidisée du réacteur. Ces deux zones ont la même vitesse de rotation, car les pales sont solidaires du même axe (voir figure III-6). En ce qui concerne le découpage des surfaces, il faut noter les entrées de fluide, ces deux sections ont été appelées « Entrée1 » et « Entrée2 » dans lesquelles on spécifie la vitesse d'entrée du fluide, ainsi que la « sortie » pour laquelle on demande la symétrie aux grandeurs d'intérêt (nullité des dérivées par rapport à l'axe vertical) étant donné les faibles gradients de vitesse et de concentration présents. La figure III-10 montre les différentes conditions de frontière.

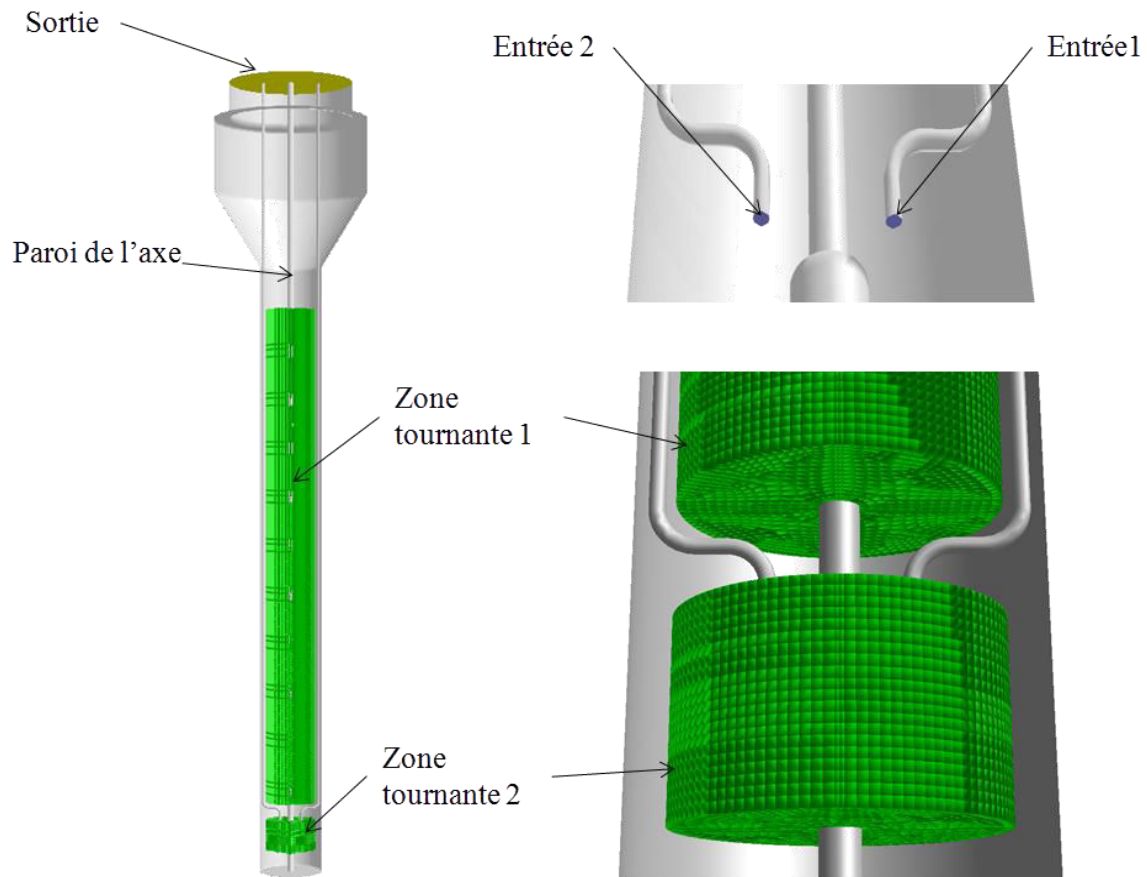


Figure III-10 : Conditions de frontière du maillage

3.2.3. Mise en œuvre numérique

3.2.3.1. Système monophasique

Le modèle à résoudre contient les équations de conservation de moment et de matière. Dans ces travaux, l'équation de conservation de l'énergie n'a pas été résolue. Le système est considéré monophasique, c'est-à-dire une seule phase aqueuse de masse volumique 1000 kg/m^3 , dans laquelle les espèces réactives sont dissoutes. La température est considérée constante et égale à 25°C . La résolution a été réalisée pour l'état stationnaire. La version 6.3.26 du logiciel commercial Fluent est utilisée dans ces travaux. L'interpolation de pression standard (Annexe III), est celle choisie pour ce travail. L'algorithme qui permet de relier les champs de vitesse et de pression satisfaisant les équations du mouvement en chaque point est l'algorithme dit « SIMPLE » (Annexe III). La méthode MRF, présentée dans la section 2.6, est utilisée pour simuler la rotation des mélangeurs. Elle est activée pour les zones tournantes 1 et 2, où la formulation de vitesse relative est choisie pour relier les vitesses à l'interphase entre les zones tournantes et la zone fixe. Elle est choisie car sa formulation est préférée lorsque la part de zone tournante du domaine est prépondérante par rapport à la zone fixe, ce qui est le cas dans notre réacteur. La vitesse de rotation par rapport à l'axe vertical ω_i est fixée à 40 min^{-1} . Le modèle de turbulence k- ϵ standard, présenté dans la section 2.4, est utilisé pour modéliser la

turbulence et le traitement employé pour les écoulements près des parois est le «*enhanced wall treatment*» proposé par Kader (1981). Les conditions de frontière concernant les équations de quantité de mouvement pour les entrées se trouvent dans le tableau III-4 :

Tableau III-4 Conditions de frontière des entrées

Qa=Qb	10 l/h	20 l/h	30 l/h	40 l/h
Vitesse d'entrée (m/s)	0,207	0,415	0,622	0,829
Intensité turbulente (%)	6,9	6,3	6,0	5,8
Diamètre hydraulique (m)	0,00413			
Température (°C)	25			

L'intensité turbulente est le rapport entre la racine carré moyenne de la fluctuation de la vitesse u' et la vitesse moyenne de l'écoulement, u_{moy} , (éq. III-2) :

$$I \equiv \frac{u'}{u_{moy}} = 0,16(\text{Re}_{D_H})^{-1/8} \tag{Eq. III-2}$$

D'où Re_{D_H} est le nombre de Reynolds ($\text{Re}_{D_H} = D_H u \rho / \mu$) pour le diamètre hydraulique D_H .

Les conditions opératoires dans tout le domaine sont une pression de 101325 Pa (pression atmosphérique) et l'accélération due à la pesanteur est de 9.81 m/s^2 dans le sens vertical. Pour représenter la réaction chimique, il faut définir les propriétés des espèces qu'y participent à la réaction (i.e. Masse molaire (M) et Enthalpie standard de formation, (ΔH_f°)) ainsi que la stœchiométrie de la réaction. Les tableaux III-5 et III-6 montrent respectivement les conditions de frontière concernant l'équation de conservation de matière définies aux entrées et les propriétés des composants extraites du Perry et al. (1999) :

Tableau III-5 Conditions aux frontière des entrées pour le modèle de réaction

	Entrée 1	Entrée 2
% en masse de NaOH	0,0016	0
% en masse de H ₂ SO ₄	0	0,00216
% en masse de Na ₂ SO ₄	0	0

Tableau III-6 Propriétés des espèces utilisées pour la réaction chimique

	H ₂ SO ₄	NaOH	Na ₂ SO ₄	H ₂ O
M (kg/mol)	98,08	40	142,05	18,016
ΔH_f° à 25 °C (kJ/mol)	-810,39	-469,42	-1384,15	-285,84

Trois différents modèles de réaction décrits dans la section 2.5 sont testés et comparés aux résultats expérimentaux :

- Le Modèle de Dissipation des Tourbillons (EDM) (Magnussen et Hjertager, 1976)
- Le modèle *Eddy Dissipation Concept* (EDC) (Gran et Magnussen, 1996)

- Le modèle modifié *Eddy Dissipation-Multiple-Time-Scale Turbulent Mixer Model* (EDM-MTS) (Baldyga, 1989) (Hjertager et al., 2002). Ce modèle n'étant pas disponible dans la bibliothèque de fonctions de Fluent, il a dû être implémenté à travers une Fonction Définie par l'Utilisateur (de l'anglais User Defined Function UDF). Ce modèle demande des informations supplémentaires pour les conditions aux frontières en entrée : la fraction de mélange qui est considérée égale à 1 pour l'Entrée 1 (Alimentation en NaOH), à 0 pour l'Entrée 2 (Alimentation en H₂SO₄) et la nullité de toutes les variances (convective inertielle, visqueuse convective et visqueuse diffusive).

3.2.3.2. Système diphasique

Le système diphasique est résolu à l'aide du modèle multiphasique Eulérien-Eulérien granulaire, décrit dans la section 2.7.1. L'algorithme qui permet de relier les champs de vitesse et de pression satisfaisant les équations du mouvement en chaque point est intitulé « phase coupled SIMPLE » (Annexe III). Quand le modèle Eulérien est utilisé, il faut définir chacune des phases séparément. Dans le cas présent, une phase continue ou primaire dite « solution » et une deuxième phase dispersée ou secondaire dite « solide » avec une taille des particules constante de 75 µm et une masse volumique de 2500 kg/m³ sont utilisées. Le modèle de turbulence k-ε sera utilisé pour le mélange, ce qui permettra de définir l'intensité turbulente et le diamètre hydraulique. Le MRF sera également défini pour le mélange, de la même façon que pour le système monophasique. Le modèle de réaction de la phase « solution » sera celui choisi pour les résultats des écoulements monophasiques. Un récapitulatif des conditions aux frontières des entrées 1 et 2 se trouve dans le tableau III-7. Les conditions aux frontières de la phase dite « solution » des espèces réactives sont similaires à celles définies dans le modèle monophasique (tableau III-5).

Tableau III-7 Conditions aux frontières du modèle diphasique

		Q _A =Q _B	10 l/h	20 l/h	30 l/h	40 l/h
Phase « solution »	Vitesse d'entrée (m/s)	0,207	0,415	0,622	0,829	
	Espèces réactives	Voir tableau III-5				
Phase « solide »	Vitesse d'entrée (m/s)	0	0	0	0	
	% volumique des solides	0	0	0	0	
Mélange	Intensité turbulente (%)	6,9	6,3	6,0	5,8	
	Diamètre hydraulique (m)	0,00413				
	Température (°C)	25				

Finalement, pour fermer le système des équations du modèle Eulérien-Eulérien granulaire, il faut définir certains paramètres de la phase dite « solide ». Le tableau III-8 ressemble les propriétés choisies qui ont été présentées dans la section 2.7.1.

Tableau III-8 Tableau récapitulatif des paramètres du modèle Eulérien-Eulérien

Paramètre	symbole	Modèle/valeur
Coefficient d'échange fluide-solide	K_{ls}	Gidaspow et al. (1992).
Pression des solides	p_s	Lun et al. (1984)
Coefficient de restitution des collisions entre particules	e_{ss}	0,9
Distribution radiale d'une phase solide	$g_{0,ss}$	Ogawa et al. (1980)
Valeur maximale de concentration en pourcentage volumique de la phase solide	$\alpha_{s,max}$	0,80
Coefficient de diffusion de l'énergie granulaire	k_{Θ_s}	Syamlal et al (1993)
Vitesse de la dissipation de l'énergie dans la s ^{eme} phase solide due aux collisions entre particules.	γ_{Θ_m}	Lun et al.(1984)
Viscosité des collisions	$\mu_{s,col}$	Gidaspow et al (1992) et Syamlal et al. (1993)
Viscosité cinétique	$\mu_{s,kin}$	Syamlal et al. (1993)
Viscosité frictionnelle	$\mu_{s,fr}$	Schaffer's, (1987)
Viscosité de volume	λ_s	Lun et al. (1984)

3.3. Résultats

3.3.1. Choix de la taille du maillage

Le choix de la taille des VC du maillage est toujours un compromis entre la qualité des résultats et le nombre final des éléments qui pénalise le temps de calcul. Dans le cas idéal, il faut trouver un maillage où les résultats ne dépendent pas de la taille des cellules. Dans le cas contraire, il faut réduire la taille des éléments pour arriver à un maillage dont les résultats ne varient que peu par rapport à l'échelle, mais qui soit solvable dans des délais raisonnables. Pour un maillage structuré en 3D comme celui retenu ici, réduire la taille de VC de moitié représente une augmentation du nombre d'éléments d'un facteur huit. Ci-dessous, une étude comparative de trois maillages est réalisée de manière à valider le maillage présenté précédemment. L'étude est réalisée pour les conditions présentées ci-dessus. Il faut noter que les deux nouveaux maillages présentés ne pourraient pas être utilisés par la suite en raison du nombre important de cellules. Un premier essai consiste à réduire la taille caractéristique des éléments passant de 2,5 mm à 1 mm, et un deuxième essai consiste à combiner des éléments de ces deux tailles (voir figures III-11 et III-12). Pour cela, le maillage est affiné près des parois et la taille de 2,5 mm est gardée pour le reste des éléments. Pour la direction verticale la taille de 2,5 mm est conservée. Il s'agit d'affiner les VC dans les directions X et Z, où les gradients de vitesse sont plus élevés en raison de la turbulence des mélangeurs. Une fois les trois maillages obtenus, il s'agit de réaliser l'étude de dépendance des résultats par rapport à la taille des VC.

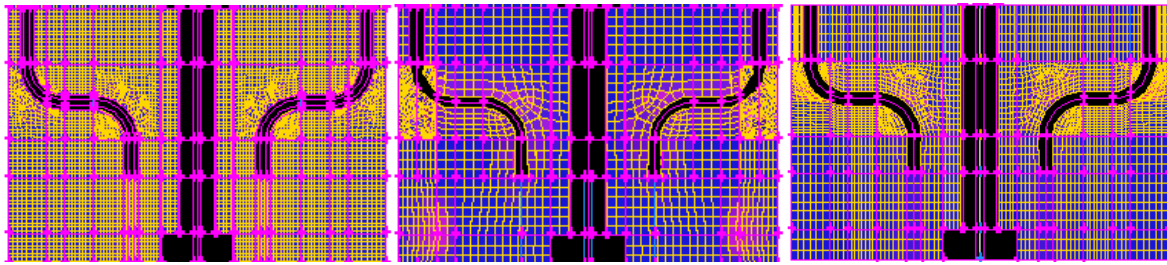


Figure III-11 Mailles proposées dans le plan XY (de gauche à droite) :
1 mm, 2,5 mm et Combiné (1 mm et 2,5 mm)

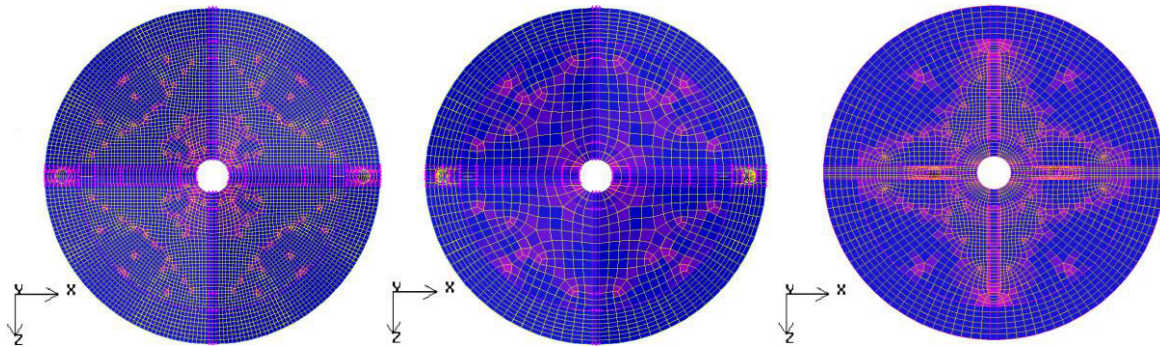


Figure III-12 Faces optimisées à balayer

Etant donné l'impossibilité de simuler l'ensemble du réacteur en raison du nombre trop important de cellules (pour des VC de 1 mm, on aurait plus de 8 millions de VC), on ne simule que la zone réactive (les 30 cm en bas du réacteur). Les caractéristiques des trois maillages pour ces 30 cm de réacteur sont données dans le tableau III-9.

Tableau III-9 : Caractéristiques de 3 maillages étudiés

	Structuré 1mm	Structuré 2,5 mm	Combiné
Nombre total des éléments	2'212'896	258'612	568'288
Ξ maximal	0,8820	0,8504	0,9328
$\Xi < 0,8$	99,999%	99,99%	99,43%
$0,8 < \Xi < 0,9$	0,001%	0,01%	0,56%
$0,9 < \Xi < 0,95$	0,00%	0,00%	0,10%
$\Xi < 0,95$	0,00%	0,00%	0,00%

Les trois maillages créés sont utilisés pour résoudre un problème donné et les résultats obtenus comparés entre eux. A titre d'exemple, la figure III-13 montre la comparaison des résultats, en haut pour la vitesse de l'écoulement et en bas pour la concentration de NaOH (exprimée en terme de pH) dans le plan $Y=0,15$ m et $Z=0$ pour les trois différents maillages. De faibles écarts apparaissent entre les différents maillages, néanmoins on peut noter des difficultés près de la paroi pour le maillage dit combiné, cela s'explique par la moindre qualité des VC (voir tableau III-9). Globalement on peut considérer, d'une part, que la finesse du maillage de départ n'a pas permis d'améliorer les résultats et, d'autre part, que la réduction d'échelle produit des résultats proches du maillage de départ. Pour la

suite, le maillage structuré de l'ensemble du réacteur qui comporte 1 161 180 éléments d'une taille caractéristique de 2,5 mm sera conservé pour l'ensemble des calculs, car il comporte un bon compromis entre la qualité des résultats et l'effort de calcul demandé.

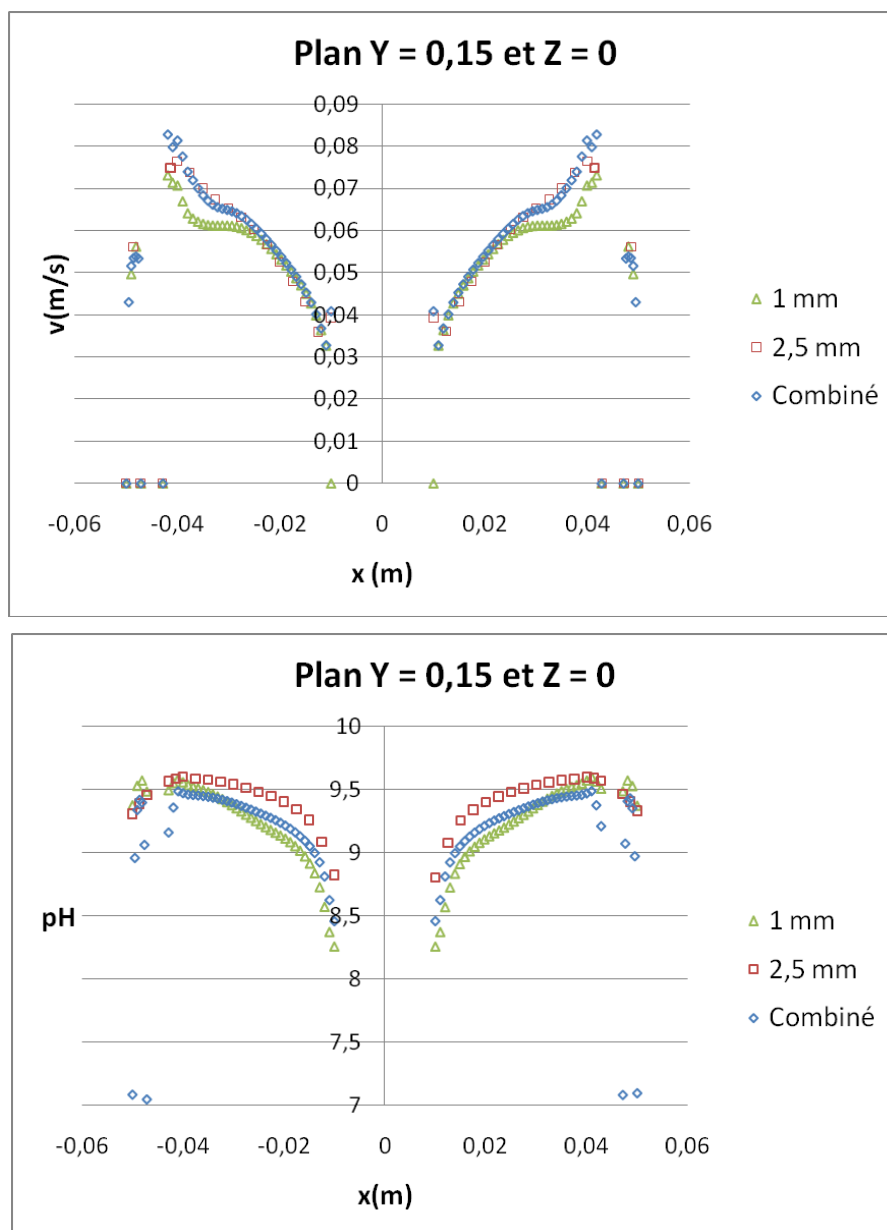


Figure III-13 Résultats de la dépendance du maillage sur (haut) : les champs de vitesse et (bas) : le pH

3.3.2. Comparaison des modèles de réaction avec les expériences

Une fois le maillage retenu, l'étape suivante consiste à comparer les résultats numériques à ceux obtenus par l'expérience. Les trois modèles cités précédemment sont testés pour l'écoulement monophasique de manière à trouver celui qui représente au mieux les phénomènes à l'intérieur du réacteur. Le modèle qui donne les meilleurs résultats sera ensuite utilisé pour le modèle diphasique.

3.3.2.1. Ecoulement monophasique

Résultats expérimentaux

Une fois le régime permanent atteint, le mélange est globalement incolore dans la partie dédiée à la fluidisation et à la décantation du fait du léger excès de solution acide. La zone de pH encore basique qui correspond à la zone réactionnelle est colorée (pH supérieur à 8,6). Cette zone du réacteur est donc photographiée. Les résultats de cette série d'expériences à quatre débits différents sont illustrés sur la figure III-14. Ces photographies montrent qu'il y a une zone de réaction bien définie pour tous les débits. De même la figure III-14 montre que la hauteur de la zone de mélange a tendance à augmenter lorsque le débit d'alimentation augmente. Dans tous les cas, la neutralisation a lieu au fond du réacteur, au voisinage des points d'alimentation.

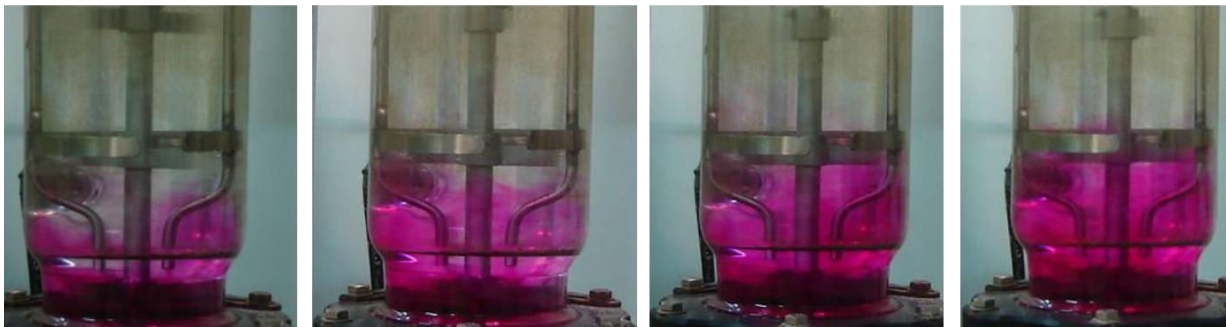


Figure III-14 Influence du débit dans la zone de mélange du lit fluidisé (de gauche à droite) :
 $Q_A = Q_B = 10 \text{ L/h}$, $Q_A = Q_B = 20 \text{ L/h}$, $Q_A = Q_B = 30 \text{ L/h}$, $Q_A = Q_B = 40 \text{ L/h}$

Comparaison avec la CFD

A titre d'exemple, la figure III-15 montre la comparaison d'une des expériences ($Q_A=Q_B=20\text{L/h}$) avec les résultats des simulations pour les trois modèles de réaction (EDM, EDC, EDC-MTS). Dans cette figure, la concentration en NaOH est transformée en échelle pH. Les régions colorées correspondent aux zones où le pH est supérieur à 9,7. Sur les résultats de simulation, la coloration a été choisie de manière à correspondre avec ce principe. L'échelle du pH va de 8,6 (transparent) à 12,6 (rouge foncé), qui correspond à la zone du pH visible avec le colorant (phénolphtaléine) utilisé. Le modèle *Eddy Dissipation (EDM)* est celui qui présente les résultats les plus éloignés de l'expérience. Les modèles *Eddy Dissipation Concept(EDC)* et *Eddy Dissipation-MTS (EDM-MTS)* sont ceux qui prédisent le mieux la zone de réaction (figure III-15). Néanmoins, la puissance de calcul demandée par le modèle EDC est bien plus importante. Par contre, le modèle EDM-MTS donne une bonne prédiction de la zone réactionnelle avec un besoin en calcul moindre. Ce dernier point est très important étant donné que ce modèle sera utilisé par la suite pour un écoulement diphasique, et avec des équations de bilan de population dans le chapitre V.

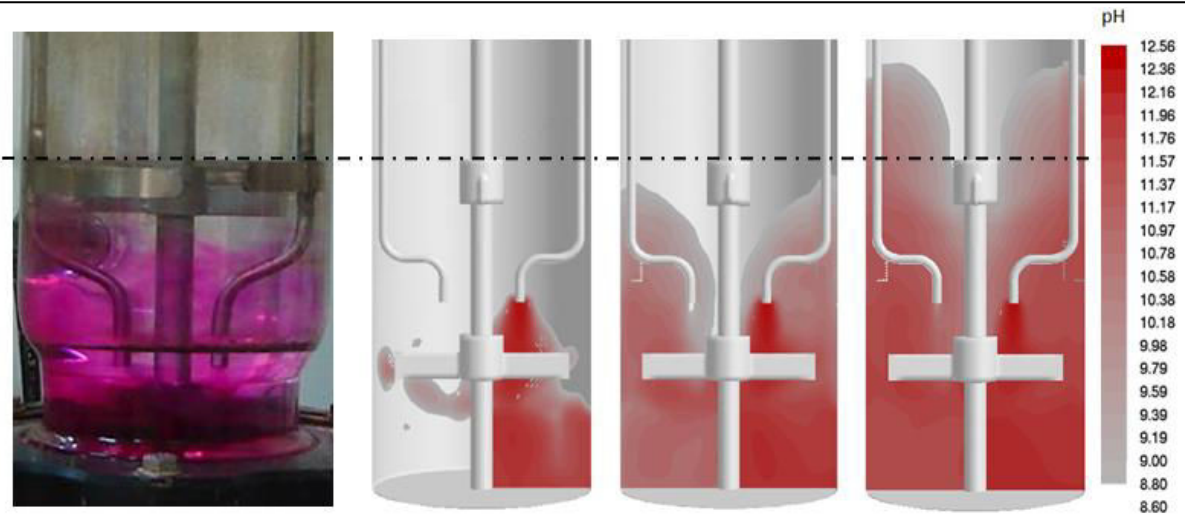


Figure III-15: Comparaison de la zone de réaction calculée par CFD et obtenue par l'expérience à $Q_A=Q_B=20L/h$ (de gauche a droite) : Expérimentale, EDM, EDM-MTS, EDC

La figure III-16 montre les résultats des simulations avec le modèle EDM-MTS pour les différents débits. Il est à noter que le modèle EDM-MTS prédit correctement la zone de réaction pour tous les débits testés. De même, la légère augmentation de la longueur de réaction est bien prédite par le modèle. En conséquence, ce modèle EDM-MTS sera retenu pour la suite. Il est importante noter que le réacteur est double enveloppe, d'où l'impression de taille plus importante que pour les simulations ; la double enveloppe donne aussi un effet "loupe" supplémentaire.

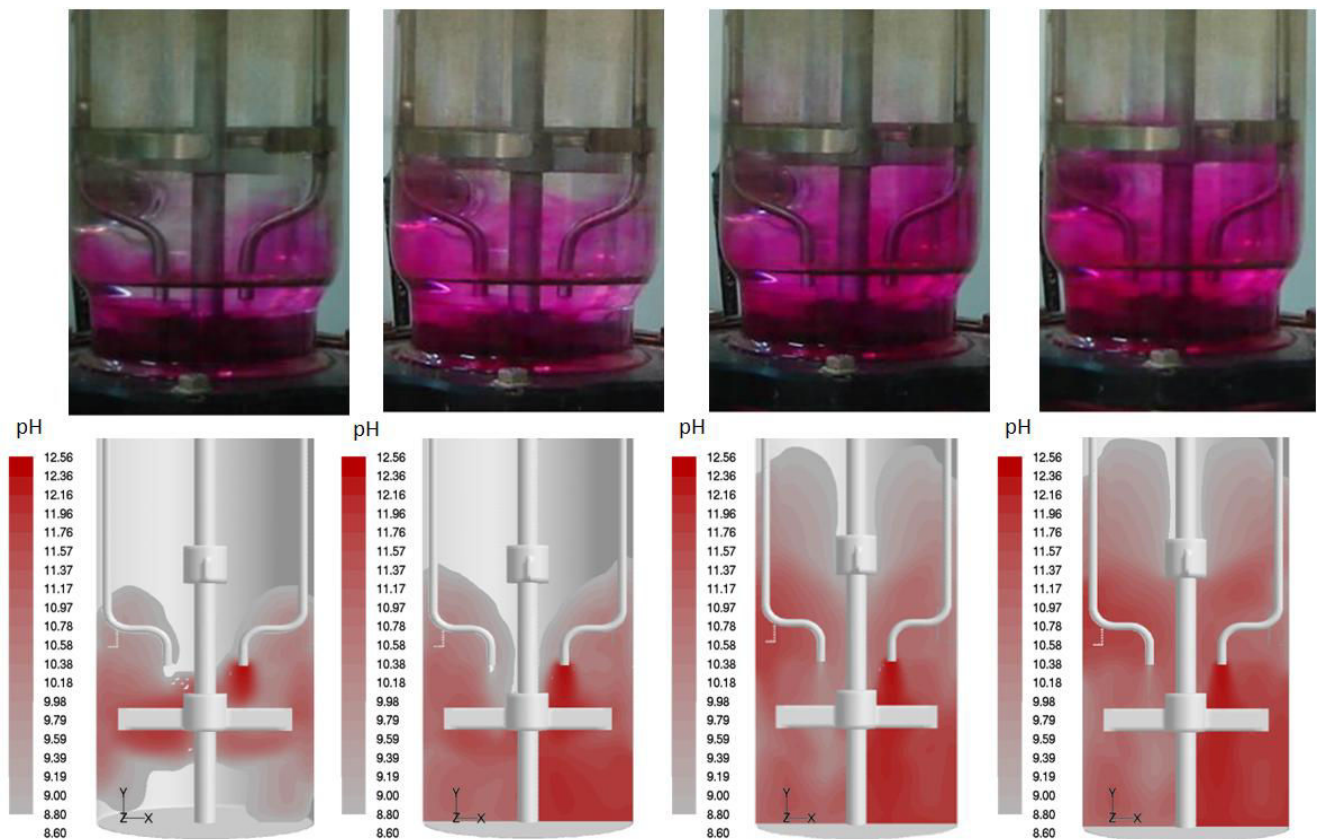


Figure III-16: Résultats des simulations avec le modèle EDM-MTS à (de gauche a droite) : $Q_A=Q_B= 10, 20, 30$ et $40 L/h$

3.3.2.2. Ecoulement diphasique

Résultats expérimentaux

Une fois le régime permanent atteint, le niveau du solide en suspension se stabilise et une nette séparation des phases solide et liquide est obtenue. De même, le mélange est globalement incolore du fait du léger excès de solution acide. La zone de pH encore basique qui correspond à la zone réactionnelle est colorée (pH supérieur à 8,6). Cette zone du réacteur est donc photographiée. Les résultats des expériences à quatre différents débits sont présentés dans les figures III-17 et III-18. La figure III-17 montre comme attendu une très bonne séparation solide- liquide. Il est aussi observé que le niveau de la zone de fluidisation augmente lorsque le débit augmente. La figure III-18 montre un agrandissement de la zone réactionnelle du réacteur à lit fluidisé. Pour des débits $Q_A = Q_B = 10$ et 20 L/h, la zone de réaction bien définie peut s'apprécier au fond de la colonne. Néanmoins, la zone réactionnelle pour les débits $Q_A = Q_B = 30$ et 40 L/h est moins marquée.

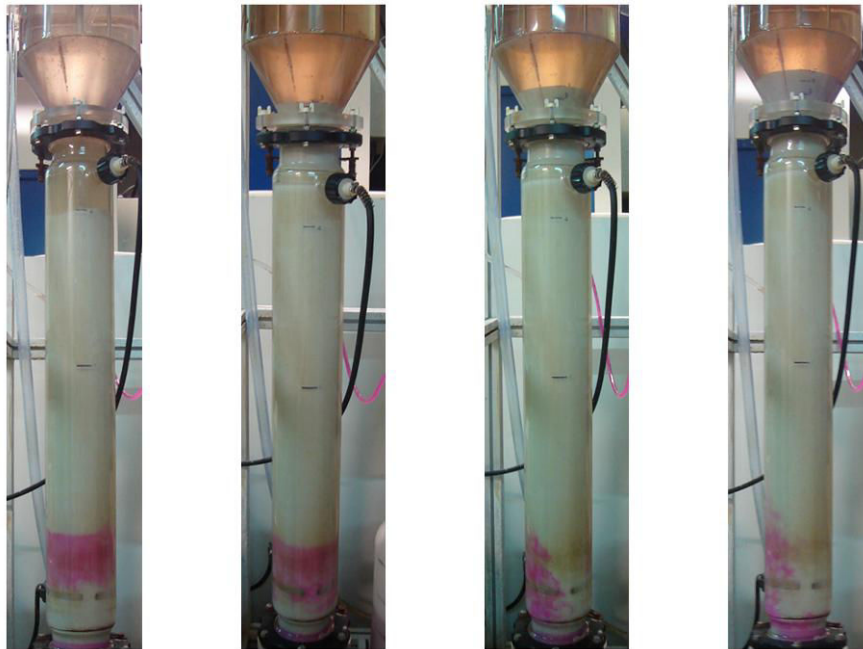


Figure III-17: Aperçu de réacteur à lit fluidisé dans sa globalité en écoulement diphasique et de l'interphase liquide-solide à (de gauche à droite) : $Q_A = Q_B = 10, 20, 30$ et 40 L/h

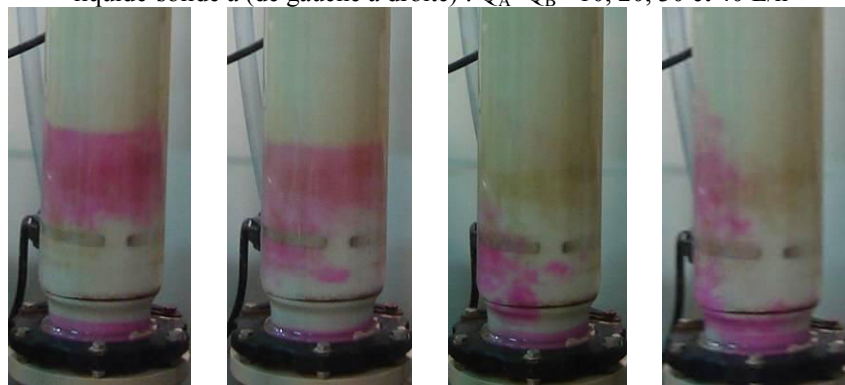


Figure III-18 Influence du débit dans la zone de mélange en présence du solide (de gauche à droite) : $Q_A = Q_B = 10$ L/h, $Q_A = Q_B = 20$ L/h, $Q_A = Q_B = 30$ L/h, $Q_A = Q_B = 40$ L/h

Comparaison avec la CFD

Les simulations en écoulement diphasique ont présenté des difficultés de convergence en état stationnaire. Pour atteindre la convergence, les équations sont résolues en état transitoire et différents paramètres (e. g. vitesse, concentration en solide, pH) sont suivis en différents points du réacteur jusqu'à atteindre le régime stationnaire (les différents paramètres ne varient plus au cours du temps). La figure III-19 montre une comparaison de la hauteur de la zone de fluidisation obtenue expérimentalement et par CFD aux quatre différents débits étudiés. La zone verte (fraction solide à environ 30% en volume) correspond à la zone de fluidisation, la zone rouge correspond aux particules solides qui ont sédimenté (fraction solide à environ 80% en volume), et la zone bleu correspond à l'absence de solide. Les résultats obtenus par la CFD sont en bonne concordance avec les observations expérimentales. La hauteur de la zone fluidisée est bien prédite par le modèle Eulérien-Eulérien granulaire.

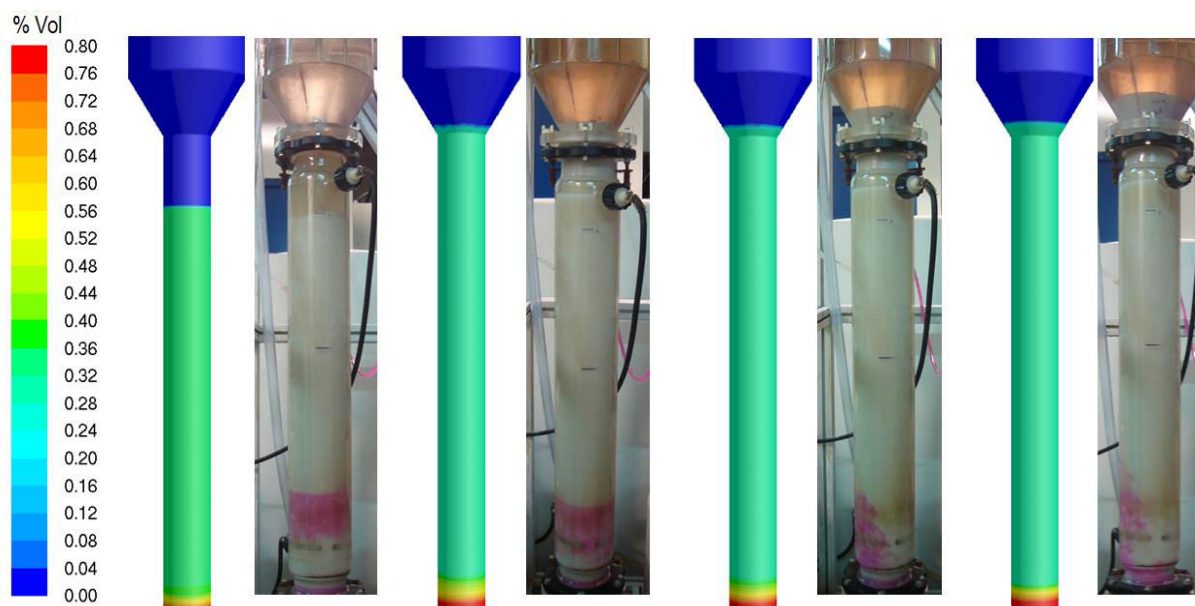


Figure III-19 : Comparaison de la zone de fluidisation calculée par CFD et obtenue par l'expérience (de gauche à droite) : $Q_A=Q_B=10, 20, 30$ et 40 L/h

La figure III-20 montre une comparaison entre les résultats expérimentaux et la CFD avec le modèle EDM-MTS dans la zone réactionnelle pour les quatre débits étudiés. Pour les débits $Q_A=Q_B=10$ et 20 L/h, l'approche de la zone réactionnelle donnée par le modèle en CFD est en bonne concordance avec les résultats expérimentaux. Néanmoins pour les débits $Q_A=Q_B=30$ et 40 L/h, il est difficile de comparer les résultats expérimentaux aux obtenus par CFD, du fait que la zone réactionnelle n'est pas bien définie. Nonobstant, la zone prédite correspond à la zone où, *a priori*, la nucléation se devrait dérouler.

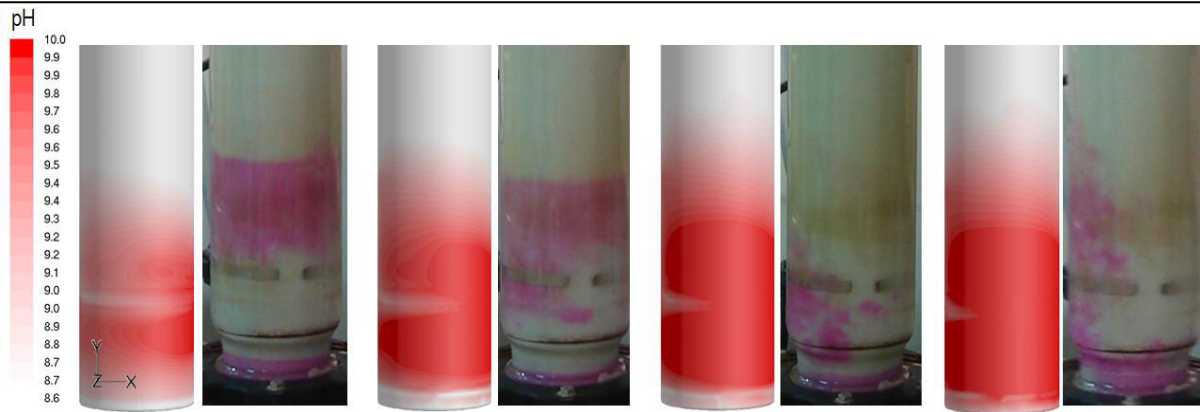


Figure III-20 : Comparaison de la zone réactionnelle prédite par CFD avec celle observée expérimentalement (de gauche à droite) : $Q_A=Q_B=10, 20, 30$ et 40 L/h

On considèrera, faute d'une bonne observation de la zone réactionnelle en raison d'une forte charge solide, que l'approximation par CFD de la zone réactionnelle est satisfaisante. L'approximation de la zone réactionnelle est donc adéquate. Cette approximation sera utilisée dans la modélisation de la précipitation en réacteur à lit fluidisé dans le chapitre V.

3.4. Conclusions

Ce chapitre a servi à présenter le dispositif expérimental qui sera utilisé dans ces travaux pour la précipitation, ainsi que le modèle proposé par CFD et la stratégie de discrétisation du domaine. Les simulations réalisées ont permis de valider le maillage proposé, qui sera utilisé pour la suite de cette étude. Il s'agit d'un maillage structuré, avec des cellules de taille $2,5$ mm, et un nombre total de VC de $1\ 161\ 180$. La comparaison des simulations avec les expériences a permis de sélectionner le modèle réactionnel le plus adapté pour le système présent. Il sera utilisé par la suite pour la précipitation du carbonate de baryum dans la phase liquide. D'une manière générale, on peut considérer que la comparaison qualitative entre les expériences de neutralisation acide - base et les simulations réalisées avec les modèles proposés montrent une bonne concordance pour l'étude hydrodynamique du réacteur à lit fluidisé. La prédiction de la zone réactionnelle est en accord avec les résultats expérimentaux. Le modèle EDM-MTS est retenu pour la modélisation, car il prédit correctement la zone de réaction, et il est le plus raisonnable en temps de calcul.

La simulation en écoulement diphasique avec le modèle Eulérien-Eulérien granulaire montre une bonne concordance avec les expériences pour prédire la hauteur de la zone fluidisée ainsi que la hauteur où il y a séparation liquide-solide (clarification). Ainsi, la CFD apparaît comme un outil puissant pour prédire le comportement des fluides en unité et donne des opportunités attractives pour améliorer les performances des procédés de précipitation. Ces modèles serviront à réaliser la modélisation par CFD de la précipitation en réacteur à lit fluidisé liquide-solide : la résolution de l'équation de bilan de population permettra de prédire la distribution de taille de particules.

CHAPITRE IV.

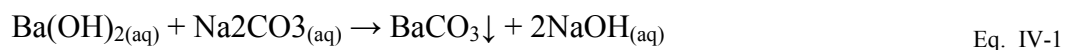
PRECIPITATION EXPERIMENTALE DU CARBONATE DE BARYUM EN REACTEUR A LIT FLUIDISE

Ce chapitre présente l'étude expérimentale de la précipitation de carbonate de baryum en réacteur à lit fluidisé. Différentes conditions d'opération sont testées afin de trouver le point optimal d'opération. Les solides obtenus sont analysés par granulométrie laser et observés avec le microscope électronique à balayage. De même, des techniques de gravimétrie et des analyses par spectrométrie de masse sont utilisés pour analyser la solution en sortie du réacteur à lit fluidisé.

4.1. Introduction

Le carbonate de baryum (BaCO_3) est l'un des composés du baryum présent dans la nature, il est couramment nommé witherite. Depuis peu, le carbonate de baryum attire beaucoup d'attention du fait de sa stabilité thermodynamique comparé à d'autres carbonates de métaux lourds, de sa relation très proche avec l'aragonite et de ses nombreuses applications dans l'industrie céramique (Zhang et al. 2008). Le BaCO_3 est souvent obtenu à partir de méthodes conventionnelles par exemple, les micelles inverses (Karagiozov et Momchilova, 2005), la cristallisation semi-fermée (Chen et al., 2001), les méthodes d'électrodéposition (Dinami et al., 2003) la formation auto-organisée (Yu et al., 2004), la méthode assisté par Polyéthylène-Glycol (Zhang et al., 2008), la cristallisation en réacteur gaz-liquide (Kubota et al., 1990) et la précipitation liquide-liquide (Packter et al., 1968); (Söhnle et Matejkoca, 1981). Une technologie qui est largement utilisée dans l'industrie et qui pourrait être très intéressante pour la précipitation du carbonate de baryum est la précipitation en réacteur à lit fluidisé. Cette technique ainsi que ses avantages ont été introduits dans la section 1.1.

Dans le présent chapitre, des généralités sur le carbonate de baryum et ses applications industrielles sont abordées. L'influence de la qualité du précipité de carbonate de baryum obtenu à partir d'hydroxyde de baryum et de carbonate de sodium en réacteur à lit fluidisé est étudiée. Les paramètres étudiés sont les concentrations en réactifs et les débits d'alimentation. Le schéma de réaction choisi est donné par l'équation IV-1:



Le réacteur utilisé pour les expériences est celui décrit dans le chapitre II. Des modifications ont été réalisées afin de permettre la prise d'échantillons à différentes hauteurs du réacteur. Les échantillons sont analysés à l'aide de différentes techniques : e. g. granulomètre Mastersizer S, microscopie

électronique à balayage, spectrométrie de masse ICP-MS et technique de gravimétrie, afin de caractériser la qualité du précipité (distribution de taille des particules, forme des particules) et de la solution claire (concentration de Ba^{2+}). Les résultats expérimentaux obtenus serviront à valider les résultats obtenus dans le chapitre V en modélisation par CFD.

4.2. Le carbonate du baryum

Le baryum est présent comme élément trace dans la roche ignée ou magmatique et dans la roche sédimentaire. Bien qu'il ne se trouve pas dans la nature à l'état libre, il est présent dans un certain nombre de composés, dont le plus courant est la barytine ($BaSO_4$) et, dans une moindre mesure, la witherite ($BaCO_3$). Les composés du baryum trouvent une grande variété d'applications industrielles. Ils servent comme matière première dans l'industrie textile, dans l'industrie des plastiques et du caoutchouc, ainsi que dans l'industrie de l'électronique. Ils sont utilisés également dans la fabrication de nombreux produits : glaçages et émaux pour la céramique, verre, papier, additifs (lubrifiants), produits pharmaceutiques et cosmétiques.

Le carbonate de baryum présente trois formes cristallographiques : la forme γ orthorhombique (la witherite naturelle), qui donne la forme β à $811^\circ C$, qui donne à son tour la forme α hexagonale à $982^\circ C$.

4.2.1. Applications industrielles

Le carbonate de baryum trouve de nombreuses applications industrielles, dont les plus courantes sont présentées ci-dessous :

- Insecticide et fongicide (Il entre dans la fabrication d'appâts comme les raticides)
- Fabrication du verre (Il est utilisé dans l'industrie du verre pour obtenir des verres lourds à indice de réfraction élevé)
- Fabrication des céramiques
- Vulcanisation des gommés synthétiques
- Production de pigments
- Fabrication de composants électroniques
- Fabrication de détergents pour les huiles de lubrification
- Traitement des eaux industrielles
- Industrie de la peinture
- Industrie du papier (Il entre comme charge dans la fabrication du papier)
- Fabrication des poteries

- Revêtement des électrodes de soudure
- Traitement de surface dans l'industrie métallurgique

4.2.2. Caractéristiques du carbonate de baryum

Quelques caractéristiques du carbonate de baryum sont données ci-dessous :

- Clivage : plan [0 1 0]
- Diaphanéité : Sub-transparent à translucide
- Dureté : 3 à 3,5
- Densité : 4,28 – 4,29 – 4,3
- Clivage : Prismatique
- Couleurs : Incolore, blanc, jaunâtre ou grisâtre
- Eclat : Vitreux
- Transparence : translucide
- Point de fusion : 811°C
- Point d'ébullition : 1300°C – 1450°C
- $\Delta H_f^0 = -1216,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- $\Delta G_f^0 = -1137,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- $S_0 = 112,1 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
- $C_p^0 = 85,35 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
- Système cristallin : Orthorhombique bipyramidal
- Dimension de la maille : a = 5,313, b = 8,904, c = 6,43
- Diffraction RX : par intensité (I/I₀) : 3,72 (1), 3,68 (0,53), 2,15 (0,28)

4.3. Modifications du réacteur pilote

Le réacteur pilote présenté dans le chapitre II est modifié, afin de permettre la prise d'échantillons à différentes hauteurs de la colonne. La double enveloppe de la colonne en verre ne permet pas la mise en place des sorties à différentes hauteurs, raison pour laquelle elle est substituée par une colonne en plexiglass en gardant les mêmes dimensions internes de la colonne en verre : D = 0,10 m et H = 1 m (voir figure IV-1). Six sorties latérales sont mises en place aux hauteurs de Y = 0,04 m, Y = 0,08 m, Y = 0,15m, Y = 0,30 m, Y = 0,60 m, Y = 0,90 m (Y = 0 correspond au fond de la colonne). Pour chaque sortie, une section de tube en plastique d'environ 6 cm de longueur est ajoutée pour faciliter la manipulation au moment de la prise des échantillons. L'ouverture et la fermeture sont assurées par des

vannes guillottes. Un autre point d'échantillonnage se situe au niveau du décanteur. Cet échantillon est prélevé à l'aide d'un tube plongeant à l'aide d'une seringue qui sera introduite par la partie supérieure du réacteur.

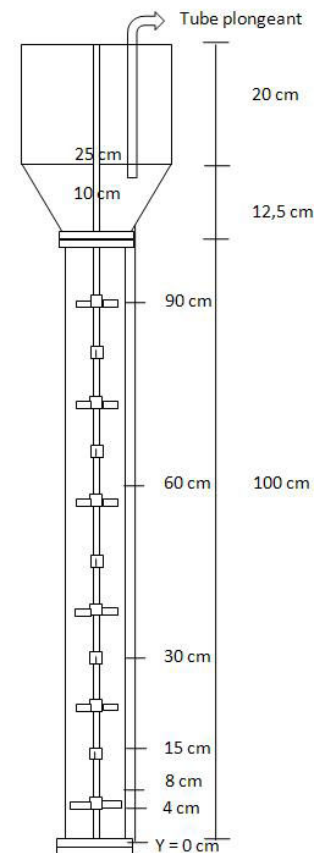


Figure IV-1 Modification réalisées sur le réacteur à lit fluidisé

4.4. Méthodes analytiques

Les méthodes analytiques utilisées pour l'analyse des résultats sont: la granulométrie laser, la microscopie électronique à balayage, la gravimétrie et la spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif. Les principes de ces méthodes d'analyse sont abordés ci-dessous :

4.4.1. Granulomètre laser

Les analyses granulométriques sont réalisées à l'aide d'un granulomètre à diffraction laser, le Malvern Mastersizer S. Cet appareil permet d'observer des particules dans la gamme de taille 0,05 à 3500 μm . Chaque particule diffracte la lumière du laser Néon-Hélium avec une intensité et un angle qui lui est propre et qui est fonction de sa taille. Les caractéristiques de la particule sont déduites à partir des propriétés du signal. Les propriétés de diffraction de la lumière par les fines particules dépendent de leur indice de réfraction, de leurs dimensions physiques et de la longueur d'onde du faisceau lumineux incident. Lorsque la taille des particules est bien plus grande que la longueur d'onde du faisceau

lumineux, on considère que les particules génèrent une image géométrique et que la dimension du faisceau dépend uniquement de la taille de la particule.

Ainsi, lorsque les dimensions des particules sont plus faibles que la longueur d'onde du faisceau, la théorie de Mie permet d'estimer une distribution de taille de cristaux, alors que si les particules sont bien plus grandes que la longueur d'onde du faisceau, c'est la théorie de Fraunhofer qui est utilisée.

Les analyses de distribution de taille de particules sont réalisées avec un granulomètre laser disposant d'une cellule de petit volume (200 mL) et d'une cellule de plus grande volume (1,5 L) permettant de générer des ultrasons (Figure IV-2).



Figure IV-2 Granulomètre laser Malvern Mastersizer S

La cellule de dispersion MS1 de petit volume (environ 200 mL) permet d'assurer la circulation de la suspension dans la cellule de mesure. La circulation est assurée par une hélice utilisée en pompage bas. La vitesse d'agitation doit donc être soigneusement choisie, pas trop importante sous peine d'entraîner des bulles d'air et donner des résultats faux. La vitesse retenue est 2000 min^{-1} . La seconde cellule, d'un volume environ 1,5 L, est utilisée pour éviter l'agrégation des cristaux grâce à l'utilisation des ultrasons.

Le granulomètre dispose de 3 lentilles différentes. Expérimentalement, la lentille 300RF est utilisée. Cette lentille permet d'observer les particules dans la gamme 0,05 à 900 μm . Lorsque les particules sont de taille suffisante devant la longueur d'onde du faisceau laser, la figure d'interférences obtenue résulte principalement de la diffraction. Dans ce cas, la théorie de Fraunhofer qui ne prend pas en compte les propriétés optiques est suffisante. Par contre, dès que la taille des particules est du même ordre de grandeur ou plus petite que la longueur d'onde du laser, alors les phénomènes de réflexion et réfraction deviennent importants et la théorie de Mie est utilisée. Cette théorie nécessite la connaissance des indices de réfraction de la particule et du milieu de dispersion.

La séquence de mesure se déroule en trois étapes. D'abord, l'alignement du faisceau laser correspondant à un maximum de puissance est effectué, ensuite, une mesure de blanc et enfin la

mesure proprement dite. Le choix du pourcentage d'obscurisation auquel la mesure sera effectuée est primordial, car il faut éviter les diffractions multiples. Ce choix dépend aussi de la taille des particules. Pour des particules submicroniques, l'obscurisation doit se situer entre quelques pour cents et 10%. Pour les très grosses particules, on peut aller jusqu'à 30%.

Le granulomètre laser ne donne pas directement la distribution normée de taille des particules, mais la fraction volumique $\Delta V(\bar{L}_i)$ pour chaque classe de taille $[L_i, L_{i+1}]$.

$$\Delta V(\bar{L}_i) = \frac{\Delta V_i}{V_{totale}} \quad \text{Eq. IV-2}$$

Et

$$\bar{L}_i = \frac{L_i + L_{i+1}}{2} \quad \text{Eq. IV-3}$$

Or la distribution normée de taille des particules en volume $g(L)$ est donnée par :

$$g(L) = \frac{1}{V_{totale}} \frac{dV}{dL} \quad \text{Eq. IV-4}$$

soit

$$g(\bar{L}_i) \approx \frac{\Delta V_i}{V_{totale}} \frac{1}{\Delta L_i} = \frac{\Delta V(\bar{L}_i)}{\Delta L_i} \quad \text{Eq. IV-5}$$

avec

V_{totale}	Volume total des particules
ΔV_i	Volume des particules de taille comprise entre L_i et L_{i+1}
ΔL_i	$L_{i+1} - L_i$

4.4.2. Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Les observations des particules sont réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage, de référence JEOL-JSM-6490-LV. La chambre du microscope électronique à balayage est une enceinte sous vide. Un canon à électrons produit un faisceau électronique localisé par des lentilles sur l'objet à étudier. Par un dispositif approprié, ce faisceau peut balayer la surface de l'échantillon selon deux directions. Le signal réémis par l'objet est ensuite détecté par un système approprié, puis est transmis à un écran vidéo dont le balayage est synchrone avec celui du faisceau. Les caractéristiques principales d'un microscope électronique à balayage sont : (a) la capacité à réaliser des images à fort

grossissement et forte profondeur de champ et (b) la possibilité de coupler la microanalyse X avec l'imagerie.

Schématiquement, dans un microscope électronique à balayage (MEB), qui fonctionne en transmission, (figure IV-3), un objectif forme une image très fine (de l'ordre de 0,2 nm) du *cross-over* du faisceau d'électrons fourni par un canon à électrons sur l'objet. Des bobines défectrices assurent la déviation périodique du faisceau dans deux directions perpendiculaires, de telle sorte que le faisceau électronique balaie la partie observée de l'objet. Les électrons transmis, à nouveau soumis à l'action de bobines défectrices pour être dirigés dans une direction fixe, atteignent alors un multiplicateur d'électrons, où une surface photosensible émet des photons transmis par l'intermédiaire d'un guide d'onde à un photomultiplicateur. L'intensité fournie par ce récepteur module le faisceau de balayage sur un moniteur à balayage synchrone à celui du faisceau d'électrons.

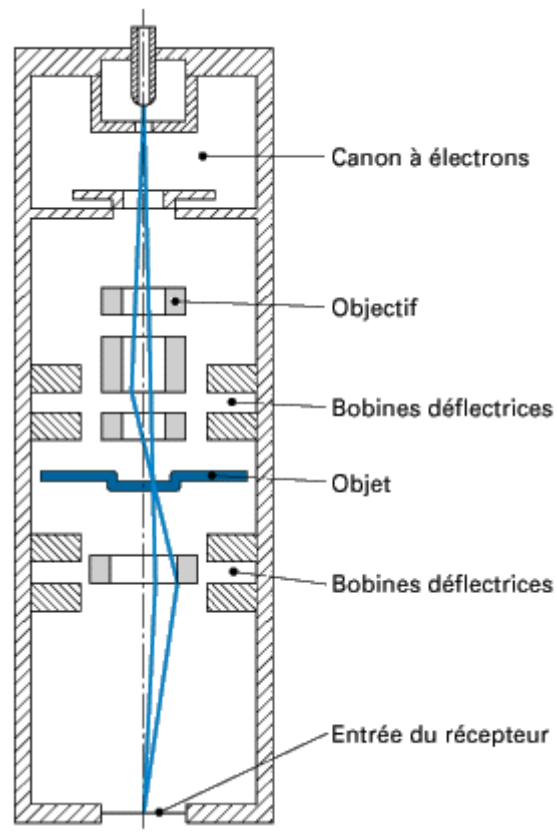


Figure IV-3 Schéma de principe du fonctionnement du microscope électronique à balayage

Ce type d'instrument est probablement plus répandu dans sa version travaillant par réflexion (figure IV-4). L'objet est placé sur un porte-échantillon permettant son déplacement et son orientation, assurant son insensibilité aux vibrations. Parfois, il peut être refroidi ou chauffé jusqu'à 1 000 à 1 500 K, éventuellement dans une enceinte de préparation annexe (Robling, 1998).

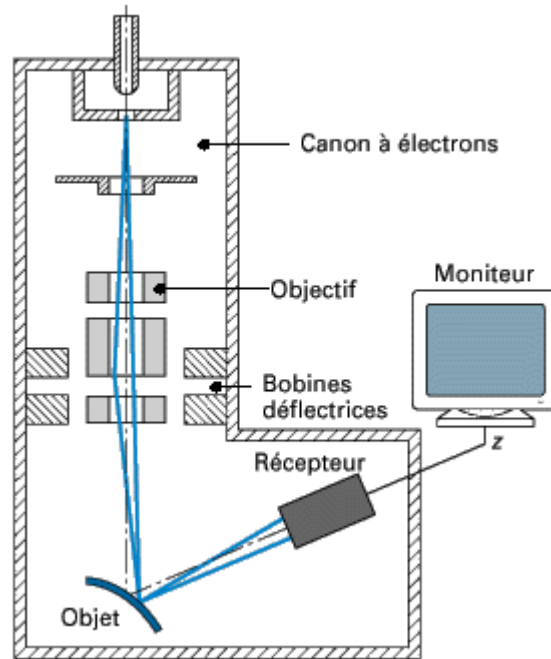


Figure IV-4 Vue en coupe d'un microscope électronique à balayage par réflexion

Le balayage de l'objet par la sonde est réalisé par l'excitation des bobines de balayage avec un courant en dents de scie, respectivement en x (ligne) et en y (image), le retour de ligne et le retour de l'image étant rapides. La vitesse de balayage est réglable, et ne doit pas être choisie au hasard. Elle résultera d'un compromis entre les exigences de la lecture de l'image et la recherche d'une résolution fine et intense. La diminution de la vitesse de balayage se traduit par une augmentation de rapport signal/bruit et une amélioration de la qualité de l'image obtenue. Les images les plus couramment produites sont formées par les électrons secondaires émis par la cible au cours de son bombardement par le faisceau d'électrons incidents.

D'autres types d'informations peuvent être également obtenus :

- images fournies par les électrons rétrodiffusés dans une direction donnée ;
- images fournies par les électrons absorbés, obtenues par différence entre courants incident et réémis ;
- analyse du rayonnement X émis par l'échantillon;
- détection du rayonnement photonique ou infrarouge émis par l'échantillon bombardé par le faisceau d'électrons (phénomène de cathodoluminescence).

En microscopie électronique à balayage, il est possible d'observer n'importe quel échantillon (métallique, minéral, organique...) sous réserve qu'il ne se modifie pas sous vide et sous l'échauffement local induit par le faisceau primaire. Si l'échantillon est conducteur, il peut être observé tel quel. Par contre, les échantillons non conducteurs sont fixés avec une colle conductrice sur

un porte-échantillon mis à la masse. Ils sont métallisés pour éviter les effets de charge mais, néanmoins, une perte de résolution est à noter en raison des charges résiduelles existant sous la couche métallisée. De même, les colles conductrices sont source de contamination. Leur observation doit être faite sous des tensions assez basses de l'ordre de 1 à 3 kV. Quant aux échantillons métalliques, il est préférable de les soumettre à un effluage. (Procédé consistant en un bombardement par les ions d'un gaz chargé d'électricité d'une cible en vue d'arracher des atomes qui, tombant sur un substrat, y forment les couches d'une pellicule d'alliage préalable qui a pour effet d'éroder les couches superficielles de contamination. Ils sont tenus entre des mors métalliques). Dans ces appareils, les tensions d'accélération des électrons incidents sont en général réglables dans une gamme allant d'environ 100 V à 30 kV, afin d'être compatibles avec le type d'analyse effectuée. La résolution est donc également variable et dépend aussi du type de détection. Si, à faible tension, elle est déterminée par le diamètre du spot relativement important eu égard à la faible ouverture du faisceau et à la grande valeur de la longueur d'onde, à forte tension, elle est définie par la surface d'échappement des électrons rétrodiffusés. Sa valeur optimale est de l'ordre de 20 nm pour des tensions comprises entre 1 et 10 kV.

4.4.3. Gravimétrie

La gravimétrie consiste simplement à mesurer par pesée la quantité d'un produit quelconque en suspension dans un volume connu de solution. Soit le produit est déjà sous forme solide en suspension et la solution est simplement filtrée et le solide lavé, séché et pesé. Soit le produit est dissout dans la solution et il est précipité en ajoutant un agent réactif qui le rend insoluble et ensuite la solution est filtrée et le solide lavé, séché et pesé.

4.4.4. Analyse par spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS)

La concentration des ions baryum est mesurée avec un spectromètre de masse couplé à un plasma inductif Thermoelectron X7. La spectrométrie de masse est une technique instrumentale d'analyse reposant sur la séparation, l'identification et la quantification des éléments constitutifs d'un échantillon en fonction de leur poids. Elle est basée sur le couplage d'une torche à plasma générant des ions et d'un spectromètre de masse quadripolaire (dans le cas de l'ICP-MS Thermoelectron X7) qui sépare ces ions en masse.

L'analyse des échantillons par ICP-MS peut être divisée en quatre étapes : introduction-nébulisation, ionisation, séparation en masse, détection.

L'échantillon est donc mis en solution. Un passeur automatique d'échantillons couplé à une pompe péristaltique introduit la solution dans une chambre de vaporisation où le nébuliseur la transforme en

un aérosol liquide composé de micro-gouttelettes de quelques μm en présence d'Argon. L'aérosol ainsi formé est envoyé dans une torche à plasma d'argon (15 L/min) à très haute température (entre 6 000 et 10 000 °C), suffisante pour vaporiser, dissocier, atomiser et ioniser complètement la plupart des éléments.



Figure IV-5 Thermo ICP-MS X7

Une partie de ce plasma (10%) est échantillonnée par un premier orifice de 1 mm de diamètre environ au sommet d'un cône en nickel ou en platine (« le sampler »), puis se détend sous l'effet d'un vide modéré (1—2 mbar) qui règne dans une chambre de pompage différentiel (qui permet de passer de la pression atmosphérique au vide secondaire du spectromètre de masse) et passe ensuite dans un deuxième orifice (« le skimmer »). Un système de vide différentiel accélère les ions du plasma vers un ensemble de lentilles électrostatiques qui extrait les ions chargés positivement et les transporte vers un filtre de masse quadripolaire. Cet ensemble de lentilles est aussi appelé « lentille ionique ».

Ce filtre de masse transmet seulement les ions présentant un rapport masse sur charge particulier, déterminé en fonction de la fréquence appliquée au quadripôle. Le principe du spectromètre est basé sur la séparation des éléments en fonction de leur charge et de leur masse. Les quatre barres cylindriques qui composent le spectromètre sont séparées en deux paires opposées et soumises à un courant continu (DC) et alternatif (RF). Les deux paires ont des tensions continues opposées et des tensions alternatives de même amplitude et de signe opposé. Dans le plan formé par la paire positive, les ions légers sont trop déviés et heurtent les barres. L'ion à analyser et ceux ayant une masse supérieure restent entre les deux barres. Dans ce plan, le quadripôle joue le rôle de filtre passe-haut. Dans le plan de la paire négative, ce sont les ions lourds qui sont déviés, ce qui équivaut à un filtre passe-bas. En combinant ces deux filtres, seuls les ions ayant le rapport m/z (masse/charge) désiré seront transmis au détecteur.

La partie détection s'effectue grâce à un multiplicateur d'électrons à dynodes discrètes. Pour la détection des ions positifs, une série de dynodes est soumise à une tension négative de quelques milliers de volts. L'extrémité de la série de dynodes est reliée à la terre. A la sortie du quadripôle, un ion positif, attiré par la tension négative, heurte la surface semi-conductrice de la première dynode. Cet ion positif provoque l'émission d'un ou de plusieurs électrons secondaires qui heurtent à nouveau la paroi de la deuxième dynode : un effet « boule de neige » se produit. A l'extrémité de la série de dynodes, pour un ion qui heurte le détecteur, environ 100 électrons atteignent un collecteur équipé d'un préamplificateur. Le signal se traduit en nombre d'impulsions (nombre de coups), une interface informatique assure le transfert des données afin qu'elles soient traitées. Pour un isotope donné, le nombre d'ions mesuré permet de calculer directement la concentration de l'élément analysé grâce à un logiciel de traitement quantitatif et qualitatif de l'enregistrement. Les nombres de coups sont convertis en concentrations grâce à l'utilisation de deux types de calibrations : externe (solution étalon) et interne (spikes).

L'ICP—MS est devenue incontournable pour l'analyse simultanée des éléments « traces » et « ultra-traces » (éléments dont la teneur est inférieure à 10^{-6} g/g) et pour la détermination des rapports isotopiques dans les roches, l'eau, les sols, les systèmes biologiques. En « routine », cet appareil permet d'analyser en quelques minutes 20 à 30 éléments différents dans les matériaux les plus variés. Il est par ailleurs doté d'une excellente sensibilité, lui permettant de détecter des éléments présents au niveau du ppt dans une solution de roche ou dans l'eau. Sans aucune séparation chimique, il permet l'analyse de nombreux éléments « trace » au niveau du ppb (10^{-9} g/g). La précision varie d'un élément à l'autre en fonction du potentiel d'ionisation et des matrices étudiées, l'incertitude moyenne « de routine » étant inférieure à 3 %. (Mariet, 2008)

4.5. Mode opératoire

Tous les essais de précipitation de $BaCO_3$ en réacteur à lit fluidisé se déroulent à la température ambiante de $20^\circ C$ et à agitation constante 40 min^{-1} . L'agitation a pour rôle principal d'améliorer le mélange des réactifs et d'éviter la formation de chemins préférentiels dans la charge solide. Les réactifs utilisés sont l'hydroxyde de baryum octahydraté, $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, et le carbonate de sodium, Na_2CO_3 . Les caractéristiques de l'hydroxyde de baryum utilisé sont données en annexe V. Le carbonate de sodium utilisé est pur (qualité pharmaceutique). Les réactifs sont préparés à concentration égale : $[Ba^{2+}] = [CO_3^{2-}]$ la veille de chaque expérience.

Les réactifs sont dissouts dans l'eau de ville de Nancy dont les caractéristiques sont données en annexe V. Cette eau contient des sulfates, qui vont faire précipiter une partie des ions Baryum de la solution

d'hydroxyde de baryum. Elle contient également des ions calcium et magnésium, qui vont faire précipiter une partie des ions carbonate de la solution de carbonate de sodium. Les solutions réactives sont alors décantées avant d'être utilisées. Leurs concentrations respectives en ions Ba^{2+} et en ions CO_3^{2-} sont contrôlées par dosage (Annexe VI). Pour chaque expérience, 1 m^3 de chaque réactif est préparé (figure IV-6).



Figure IV-6 Solutions réactives

Les réactifs sont introduits dans le réacteur à débits égaux à l'aide de pompes volumétriques. Le débit de la solution de carbonate de sodium est toutefois légèrement supérieur à celui de la solution d'hydroxyde de baryum, pour garder dans le réacteur un excès très léger d'ions carbonates, la stœchiométrie absolue étant impossible à réaliser en pratique. Les réactifs sont introduits en bas du réacteur, à environ 6 cm du fond à l'aide de deux injecteurs diamétralement opposés. Dans la série d'expériences, deux paramètres sont variés : le débit et la concentration des réactifs. Dix essais sont réalisés dans les conditions suivantes (figure IV-7), Q_T désignant le débit total des alimentations $Q_T = Q_A + Q_B$ et C_A, C_B les concentrations des solutions réactives avant mélange :

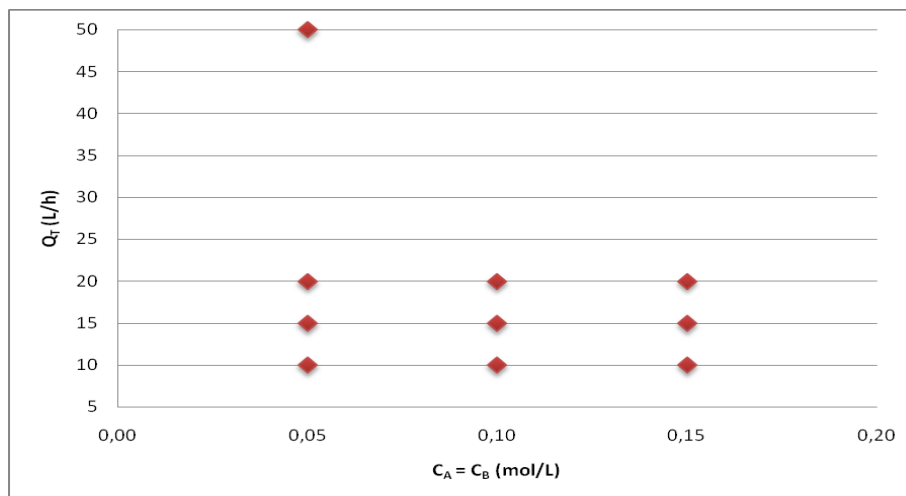


Figure IV-7 Plan d'expériences

Pour les essais à faible débit ($Q_T = 10$ L/h), le démarrage est effectué avec le réacteur rempli d'eau. Les essais à des débits plus importants ($Q_T = 15, 20$ et 50 L/h) ont démarré avec le réacteur déjà chargé en particules de $BaCO_3$ (soit le réacteur est laissé en recirculation à la fin de l'essai précédent afin de garder la charge solide, soit l'essai démarre à un débit de 10 L/h pendant 24 h, puis le débit est augmenté progressivement jusqu'à atteindre la valeur désiré). Ce choix se justifie de la façon suivante : avec un démarrage dans un réacteur rempli d'eau, les cristaux formés sont très fins et très dispersés, ils ne s'agglomèrent pas et ne sont pas bien retenus par le décanteur à débit important. C'est pourquoi les essais à débit important sont démarrés avec le réacteur déjà chargé en solide.

Au bout d'un certain temps, un régime pseudo-continu s'établit. En effet, les cristaux formés ne sont pas soutirés en continu en bas de colonne. Ils s'accumulent dans le réacteur. Avec le temps, le niveau de solide dans le réacteur monte. Lorsqu'il atteint un certain niveau dans le décanteur, du solide est soutiré jusqu'à ce que le niveau de solide dans le décanteur atteigne un niveau plus bas. Le solide est donc soutiré à des intervalles de temps régulier. L'écart de niveau de solide dans le décanteur est de l'ordre de 5 ou 10 cm, ce qui représente des soutirages de l'ordre de 2 à 4 litres.

4.6. Prélèvement et préparation des échantillons

Régulièrement (chaque 24 heures environ pour la plupart des manipulations et chaque 8 heures environ pour la manipulation à 50 L/h), des échantillons de suspension sont prélevés à différentes hauteurs $Y = 90$ cm, $Y = 60$ cm, $Y = 30$ cm, $Y = 15$ cm, $Y = 8$ cm, $Y = 4$ cm, ainsi qu'un point dans le décanteur (figure II-1). Dix litres sont prélevés à la surverse et filtrés avec une membrane de porosité $0,2$ μ m. Cette solution servira de dispersant saturé pour les analyses de granulométrie. Les échantillons sont analysés avec le granulomètre de diffraction laser MALVERN Mastersizer S. La distribution de taille des particules est déterminée.

Quand l'état stationnaire est obtenu, quatre prélèvements de suspension sont effectués aux niveaux points $Y = 90$ cm, $Y = 60$ cm, $Y = 30$ cm et $Y = 15$ cm. Ces échantillons sont filtrés, la phase solide est lavée, séchée et métallisée, pour réaliser une observation avec le microscope électronique à balayage JEOL-JSM-6490-LV, afin de déterminer la forme et la taille des particules obtenues, et interpréter les résultats obtenus par granulométrie. De même quatre échantillons de la solution ($Y = 90$ cm, $Y = 60$ cm, $Y = 30$ cm et $Y = 15$ cm) sont prélevés à l'aide d'un seringue et d'un filtre seringue de $0,70$ μ m, afin d'analyser la quantité d'ions Baryum présents en solution, qui servira à calculer les courbes de sursaturation tout au long du réacteur. Ces solutions filtrées sont diluées 200 à 500 fois et acidifiées avec de l'acide nitrique pur puis analysées avec l'ICP-MS Thermoelectron X7.

Finalement, la gravimétrie est utilisée pour réaliser deux analyses: (1) mesurer la quantité de solide en suspension dans la surverse au niveau du décanteur; (2) mesurer la quantité d'ions Ba^{2+} présents en solution dans la surverse du décanteur (après filtration).

Pour la première analyse, 1 L de solution claire est récupéré à la surverse du décanteur. La solution est filtrée avec une membrane de porosité $0,2 \mu m$ préalablement pesée. Après séchage de la membrane, la quantité de matières en suspension présentes dans la solution claire s'obtient par différence de masse entre la membrane de départ et la membrane finale.

Pour la deuxième analyse, la solution filtrée obtenue dans la première analyse est utilisée. De l'acide sulfurique concentré est ajouté goutte à goutte jusqu'à arriver à $pH \approx 2$ afin de faire précipiter le sulfate de baryum dans la solution. Cette solution est ensuite filtrée sur une membrane de porosité $0,2 \mu m$ et la masse de $BaSO_4$ peut être obtenue ainsi que la concentration résiduelle en Ba^{2+} dans la surverse. Ces résultats sont comparés aux résultats obtenus par analyse ICP-MS.

4.7. Résultats et discussions

L'évolution de la distribution de taille des particules est suivie en fonction du temps afin de visualiser à quel moment le régime permanent est atteint. (e. g. figure IV-8, tous les essais sont similaires). Lorsque l'on parle du régime permanent, il s'agit d'un régime permanent concernant le liquide et le solide. Le régime permanent pour la phase liquide est généralement atteint après 5 ou 6 temps de passage.

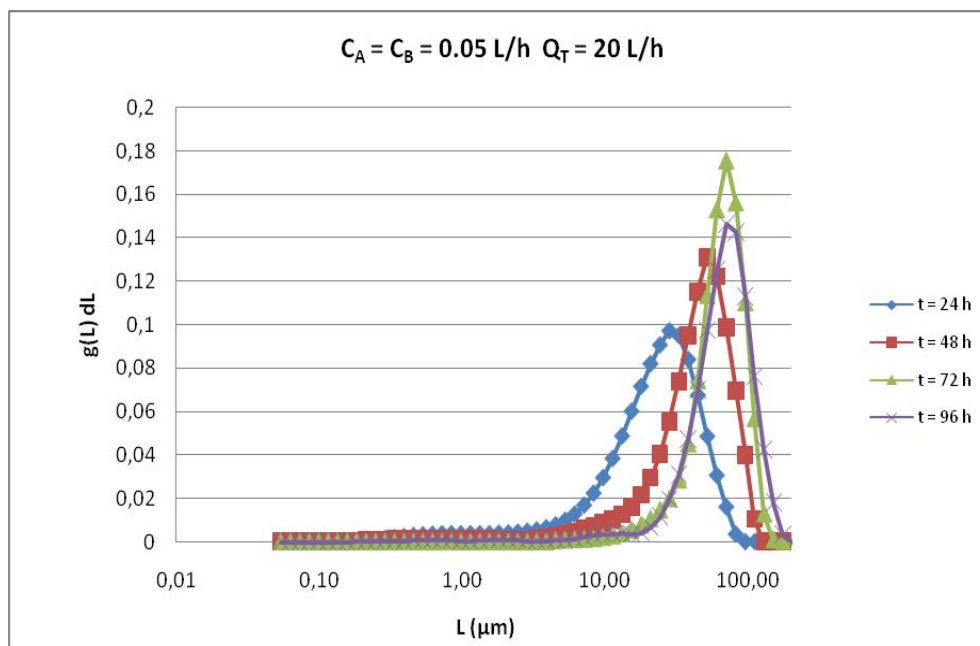


Figure IV-8 Evolution de la distribution de taille des particules en fonction du temps pour $Y = 0,30 \text{ m}$

Lors du démarrage de la colonne remplie de solide et de solution saturée, le régime permanent pour la phase solide est atteint en moins de 30 temps de passage. Lors des démarrages de la colonne remplie d'eau, il est atteint après environ 40 temps de passage. C'est donc le régime permanent pour la phase solide qui est plus long à atteindre.



Figure IV-9 Réacteur en régime permanente

En régime permanent, la colonne est chargée en solide, provenant de la réaction entre les deux solutions réactives. En sortie du décanteur, les jus sont saturés, donc toujours à la même concentration. Le régime permanent sera d'autant plus long à atteindre que les concentrations initiales des solutions réactives seront faibles. La figure IV-9 montre la colonne fonctionnant en régime permanent. Toute la colonne est remplie de cristaux, la clarification ayant lieu dans le décanteur. La séparation est très nette.

La séparation est très nette.

4.7.1. Analyse des distributions des tailles des particules

Les distributions sont obtenues directement du granulomètre laser en pourcentage volumique $g(L)$ dL (figure IV-10 (a)). Elles sont traitées et transformées en distribution de taille des particules $g(L)$ par l'équation IV-4 (figure IV-10 (b)). Un pic des particules fines apparaît, il est faux du fait qu'il est dans une gamme trop petite ($0,05 - 1 \mu\text{m}$). De même, il représente dans tous les cas moins de 3% du pourcentage volumique. Ainsi, la distribution $g(L)$ est recalculée en divisant la distribution précédente par la somme des pourcentages volumiques de la gamme non-consideré.

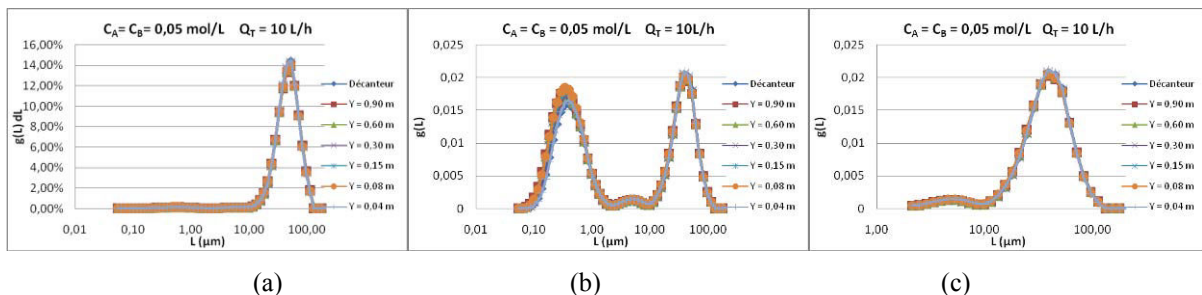


Figure IV-10 Traitement des distributions de taille des particules obtenues par le granulomètre laser

L'analyse granulométrique donne plusieurs informations. D'abord, elle montre que dans tous les cas, la granulométrie est homogène dans toute la colonne ainsi que dans le décanteur (figure IV-11). Plusieurs facteurs influent sur la répartition de taille :

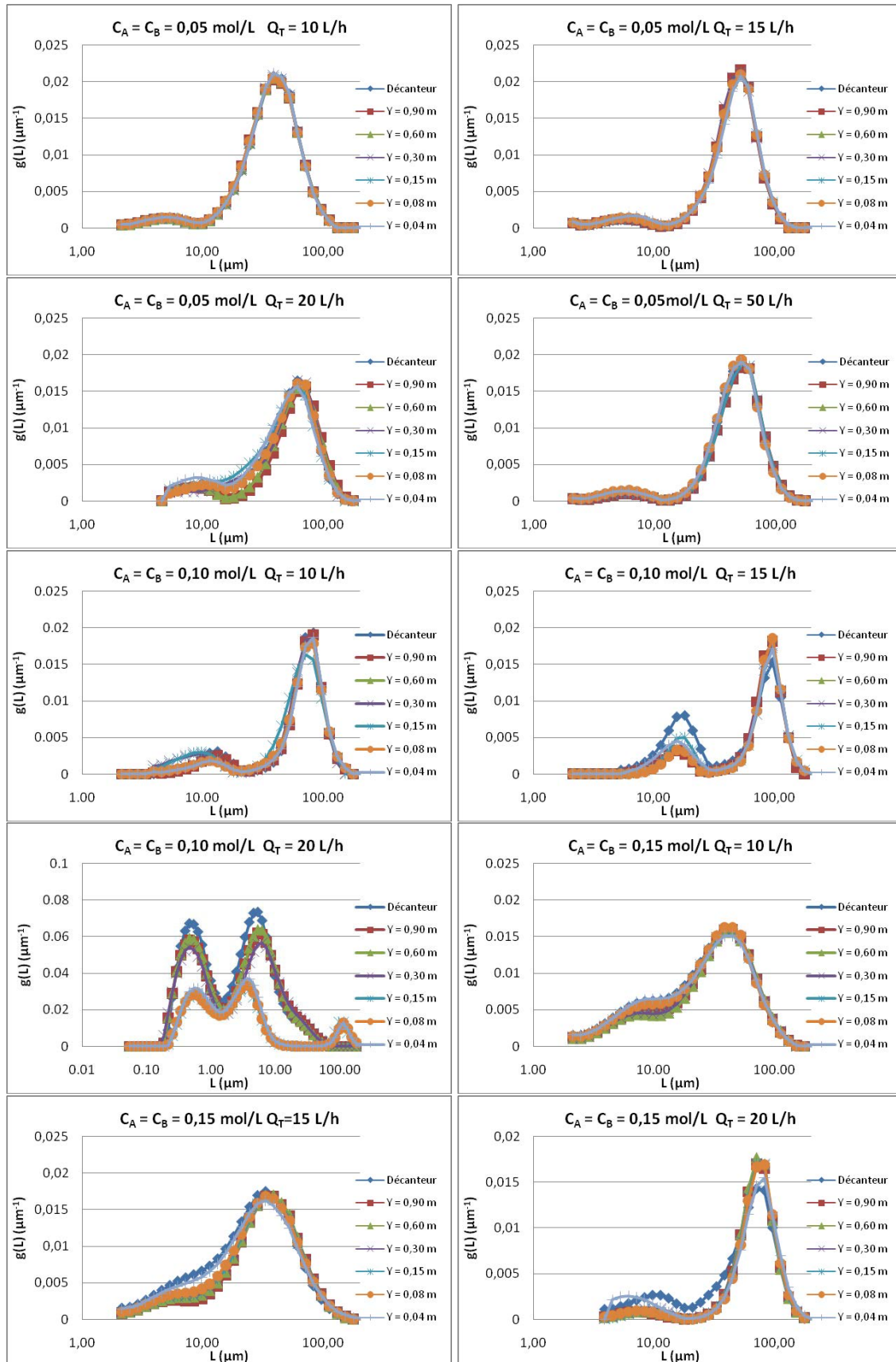


Figure IV-11 Distribution de taille de particule pour les différentes expériences réalisées

- Le lit fluidisé a tendance à classifier les cristaux en entraînant les fines en haut de la colonne et en laissant les grosses sédimenter en bas de la colonne ;
- L'agitation a tendance à homogénéiser le contenu de la colonne ;
- La nucléation a surtout lieu en bas de colonne où les réactifs frais se mélangent. Dans cette zone, il y a une forte création de fines particules ;
- La croissance est fonction de la sursaturation et a lieu dans toute la colonne ;
- L'agglomération crée des gros cristaux. Elle a lieu dans toute la partie de la colonne contenant des particules ;
- L'attrition crée des fines. Elle est due aux collisions des particules entre elles et a lieu dans toute la colonne ;
- Les expériences montrent qu'au final, tous ces phénomènes s'équilibrent pour donner une répartition granulométrique relativement homogène dans toute la colonne.

L'expérience $C_A = C_B = 0,10 \text{ mol/L}$ et $Q_T = 20 \text{ L/h}$ n'est pas satisfaisante, car la séparation solide-liquide n'est jamais obtenue. De plus, les particules ne sont pas bien retenues par le décanteur, rendant impossible la croissance et l'agglomération des particules. Même si le débit est réduit à $Q_T = 10 \text{ L/h}$, l'expérience n'a jamais été stabilisée. Après avoir arrêté l'expérience et vidangé le réacteur, il est constaté qu'une grande partie du fond du réacteur est entartrée. Cet entartrage arrivait jusqu'à la zone des entrées des réactifs, ce pourrait expliquer pourquoi le réacteur n'a jamais atteint l'équilibre correspondant au régime permanent. Ainsi, les conditions hydrodynamiques ont changé, le réacteur n'est pas correctement fluidisé et la création des agglomérats n'est pas possible. En conséquence, cette expérience n'est pas prise en compte pour l'exploitation des résultats.

Pour toutes les autres expériences, étant donné que la répartition granulométrique est la même dans toute la colonne et que le régime permanent est atteint dans tous les essais, il est possible de représenter la variation de la taille moyenne en volume des particules, $L_{4,3}$, en fonction des débits et des concentrations (Figure IV-12) :

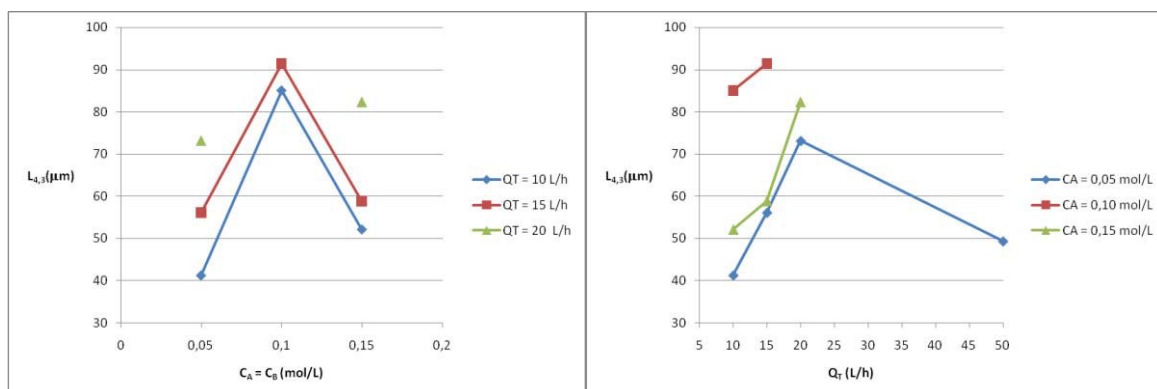


Figure IV-12 Variation de la taille moyenne des particules ($Y = 0,60 \text{ m}$)

La figure IV-12 (gauche) montre qu'à débit constant, la taille moyenne des particules passe par un maximum, qui correspond à la concentration de 0,10 mol/L. Ce comportement peut s'expliquer par l'hypothèse suivante: lorsque la concentration en réactif augmente la sursaturation augmente, la nucléation et l'agglomération sont favorisées. Pour le carbonate de baryum, un autre phénomène vient interférer : l'augmentation du pH, les particules se chargent et se repoussent l'agglomération est défavorisée.

D'autre part, la figure IV-12 (droite) montre que la taille moyenne des particules augmente avec le débit à concentration en réactif constante, mais il semblerait exister un point maximum au delà duquel il apparaît un autre phénomène: la brisure. Il faut noter que l'expérience à fort débit n'a été couronnée de succès possible qu'à concentration de 0,05 mol/L. Pour les expériences à concentration plus élevées le débit maximum auquel le régime stationnaire est obtenu est 20 L/h.

Les figures IV-13 et IV-14 permettent d'obtenir des informations supplémentaires concernant la qualité de la distribution de taille des particules (DTP). Deux remarques peuvent être faites d'après ces courbes: A débit constant, la concentration de 0,10 mol/L est celle qui donne la DTP la plus étroite, c'est-à-dire l'écart-type de la distribution de taille de particules le plus petit. A concentration constante, l'écart-type de la distribution de taille des particules est inversement proportionnel au débit, c'est-à-dire une distribution plus étroite est obtenue à débit élevé. La distribution de taille des particules la plus monodisperse est celle obtenue aux conditions opératoires de 0,10 mol/L et 15 L/h.

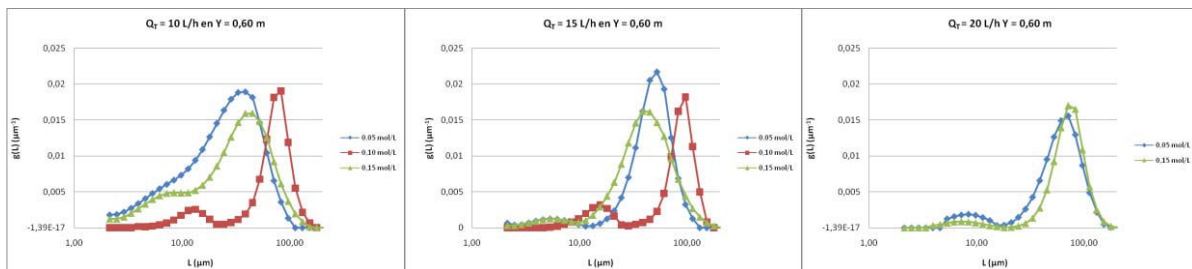


Figure IV-13 Variation de la granulométrie par rapport à la concentration en réactifs à débit constant (Y=0,60 m)

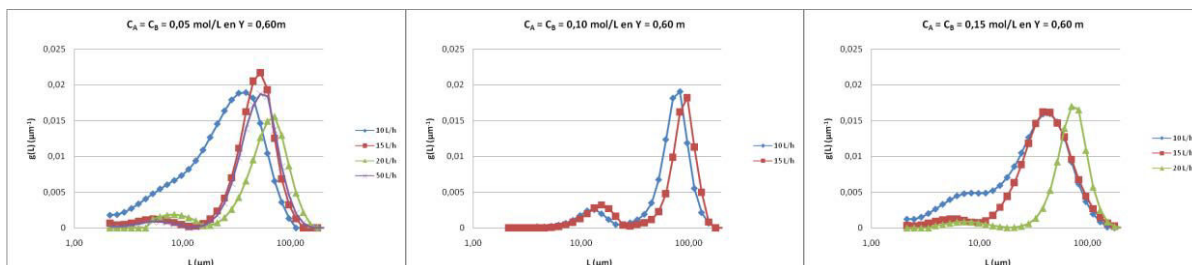


Figure IV-14 Variation de la granulométrie par rapport au débit à concentration constante (Y=0,60m)

4.7.2. Observation des particules avec le MEB

Des observations des particules solides sont réalisées au microscope électronique à balayage (MEB). Toutes les images sont prises en mode rétrodiffusé. Ce type d'observation permet de regarder plus nettement la différence entre les phases par rapport aux observations en mode secondaire qui permettent de regarder uniquement la topographie de surface. Ainsi, les contours des particules sont clairement distingués et les images sont plus nettes. Des grossissements de 100, 200, 500, 1000, 2000 et 5000 sont réalisés en fonction de la taille des particules observées. Dans la plupart des cas, pour observer un ensemble de l'échantillon, un agrandissement de 500 est nécessaire. Néanmoins, pour de gros agglomérats un agrandissement de 100 ou 200 fois est suffisant afin de pouvoir regarder un ensemble de l'échantillon. Pour observer un agglomérat tout seul, des agrandissements de 500, 1000 ou 2000 fois sont utilisés. Les observations par le MEB confirment la distribution de taille des particules et en même temps donnent des informations supplémentaires concernant la forme et le degré d'agglomération des particules (figures IV-15 à 24).

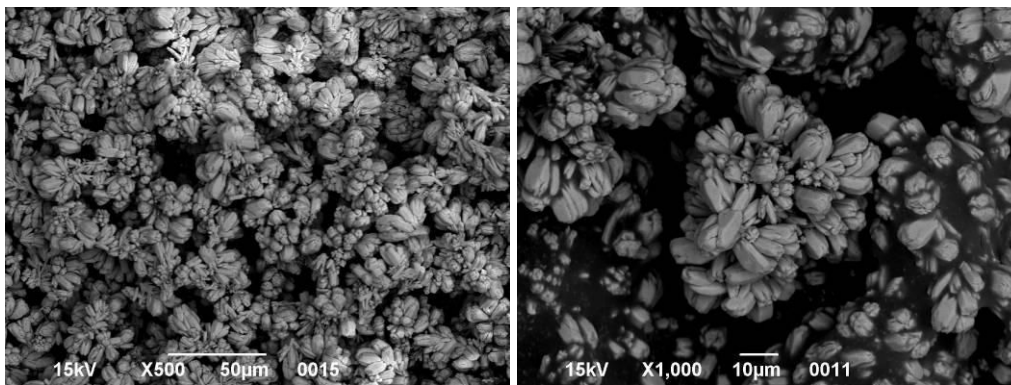


Figure IV-15 Observation au MEB pour l'expérience $C_A = C_B = 0,05$, $Q_T = 10$

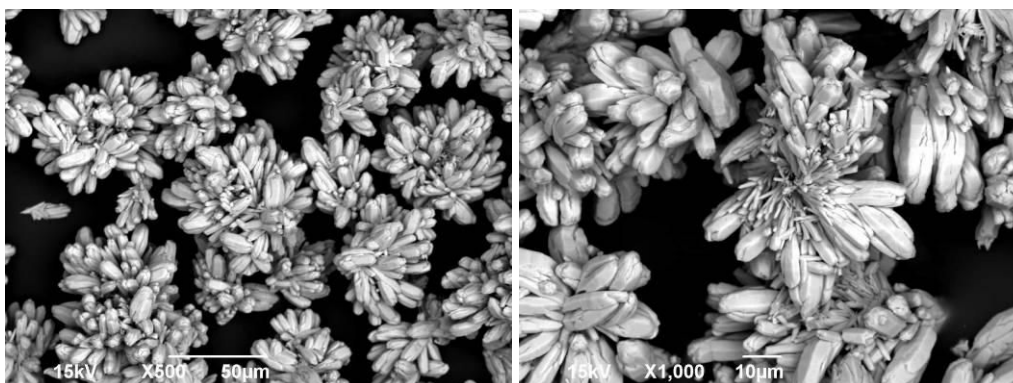


Figure IV-16 Observation au MEB pour l'expérience $C_A = C_B = 0,05$, $Q_T = 15$

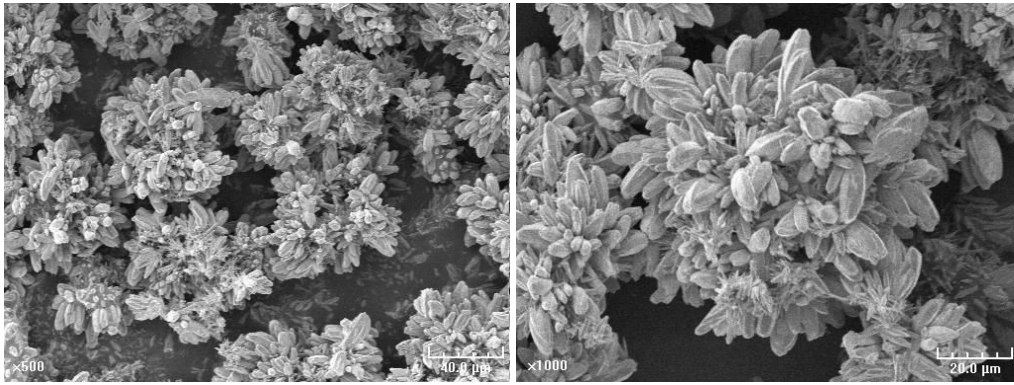


Figure IV-17 Observation au MEB pour l'expérience $C_A = C_B = 0,05$, $Q_T = 20$

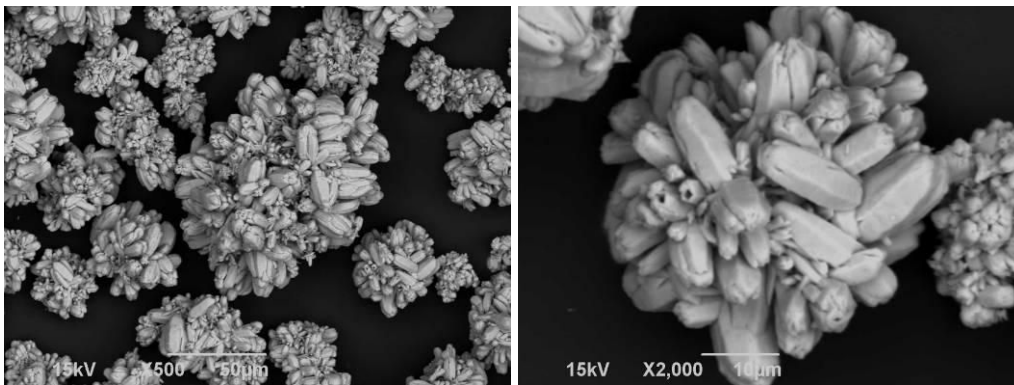


Figure IV-18 Observation au MEB pour l'expérience $C_A = C_B = 0,05$, $Q_T = 50$

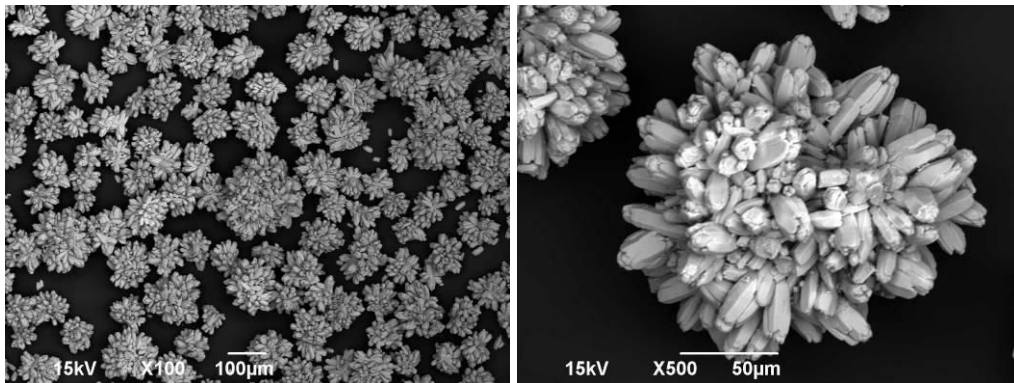


Figure IV-19 Observation au MEB pour l'expérience $C_A = C_B = 0,10$, $Q_T = 10$

Les figures montrent que très peu de cristaux sont isolés. La plupart sont agglomérés. L'agglomération est donc un facteur clé dans ce procédé. D'ailleurs, la remarque réalisée avec le granulomètre qu'aux faibles débits il y a plus de petits agglomérats et aux débits importants la taille des particules est plus homogène et plus importante est réaffirmée avec les observations par le MEB. Les agglomérats plus grands trouvés correspondent aux conditions opératoires de 0,10 mol/L et 15 L/h (figure IV-21), ce qui correspond aux conditions opératoires optimum trouvées par le granulomètre.

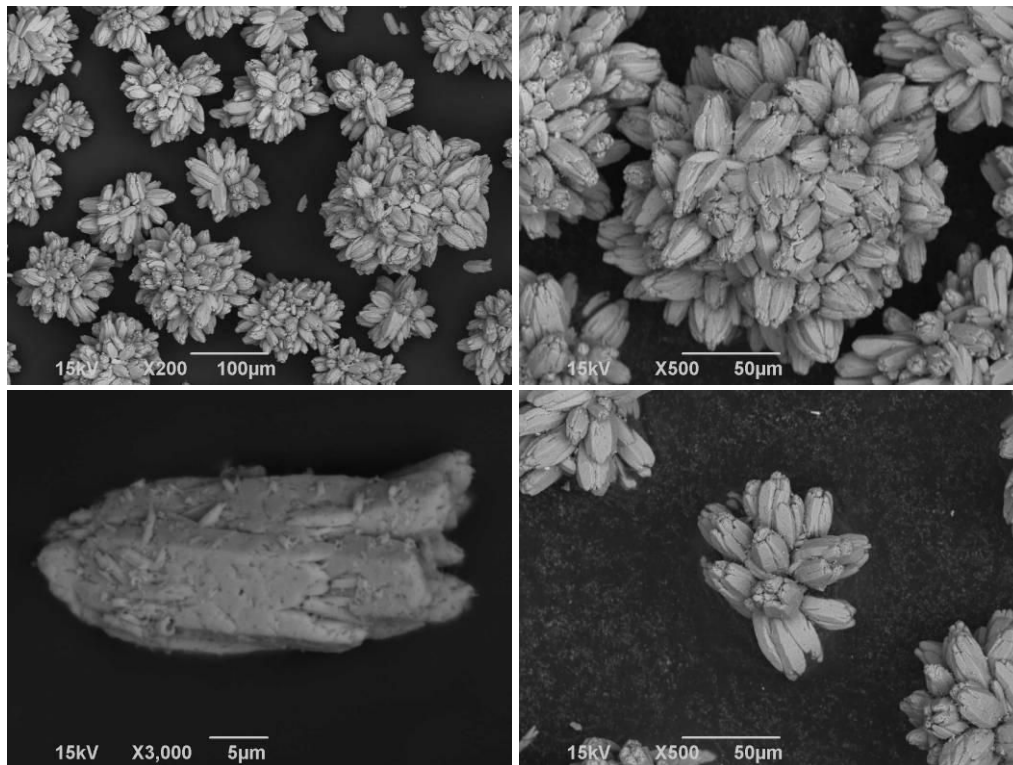


Figure IV-20 Observation au MEB pour l'expérience $C_A = C_B = 0,10$, $Q_T = 15$

Pour l'expérience où le régime permanent n'est pas obtenu, il n'y avait pas production d'agglomérats. Ainsi, seules des particules très fines sont produites et sont trouvées en partie supérieure du réacteur (décanteur). Les grosses particules provenant de l'expérience précédente ($C_A = C_B = 0,10$ mol/L et $Q_T = 15$ L/h) se sont entourées des particules fines. Elles sont formées de particules qui ressemblent à des roches (figure IV-21).

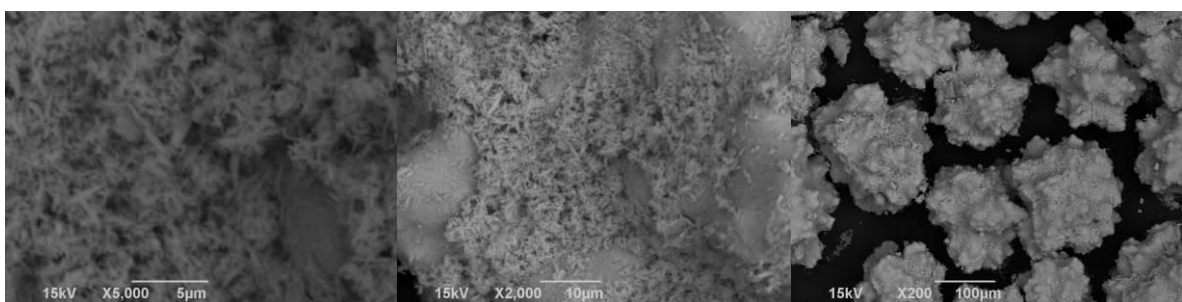


Figure IV-21 Observation au MEB pour l'expérience $C_A = C_B = 0,10$, $Q_T = 20$

À propos des expériences à concentration plus importante ($C_A = C_B = 0,15$ mol/L), les observations du MEB (figures IV-22 à 24) montrent que l'échantillon est moins homogène en taille des particules, et aussi que les agglomérats sont formés par des particules plus petites (en forme de batonnets) que les agglomérats des expériences à plus faibles concentrations.

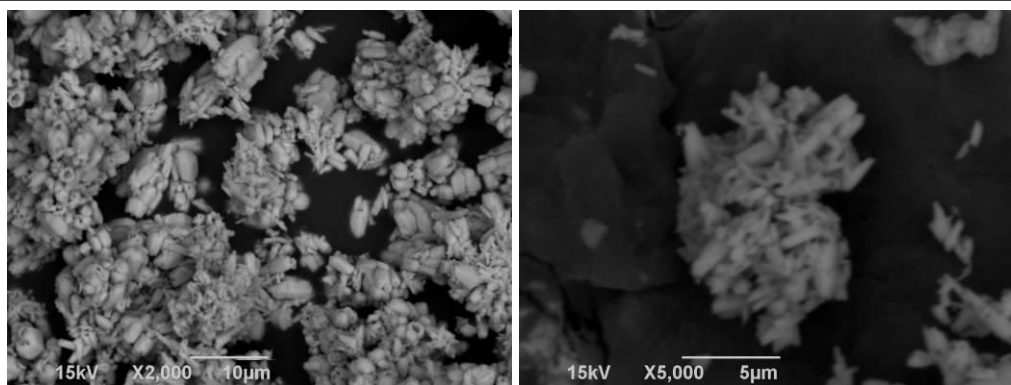


Figure IV-22 Observation au MEB pour l'expérience $C_A = C_B = 0,15$, $Q_T = 10$

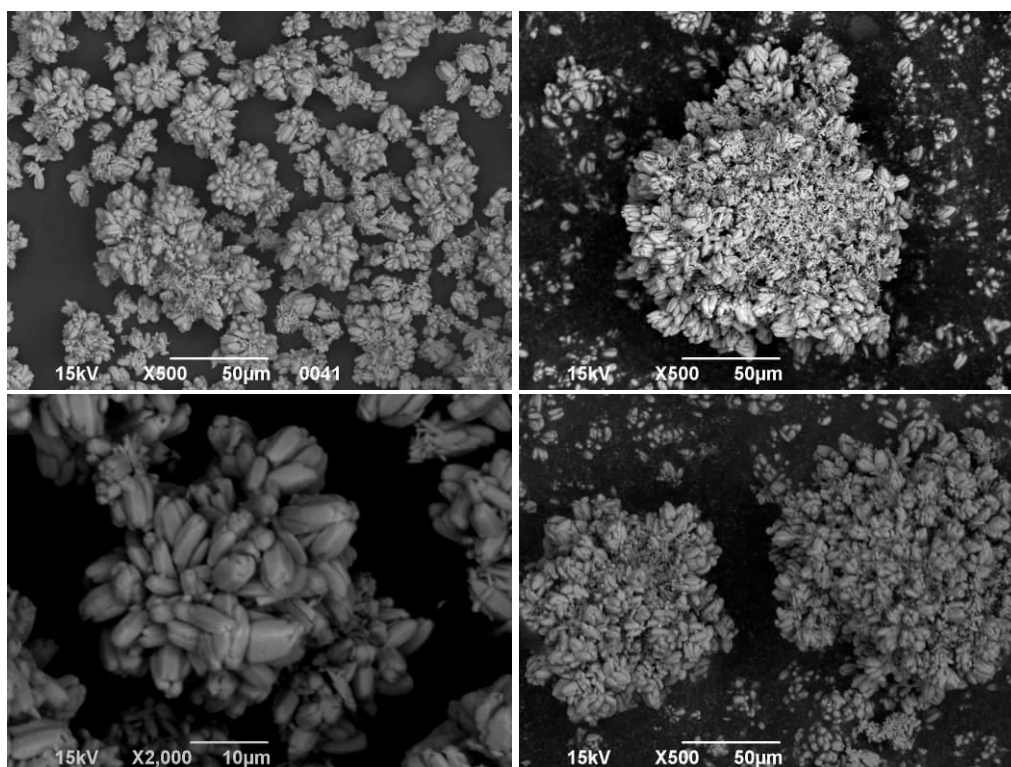


Figure IV-23 Observation au MEB pour l'expérience $C_A = C_B = 0,15$, $Q_T = 15$

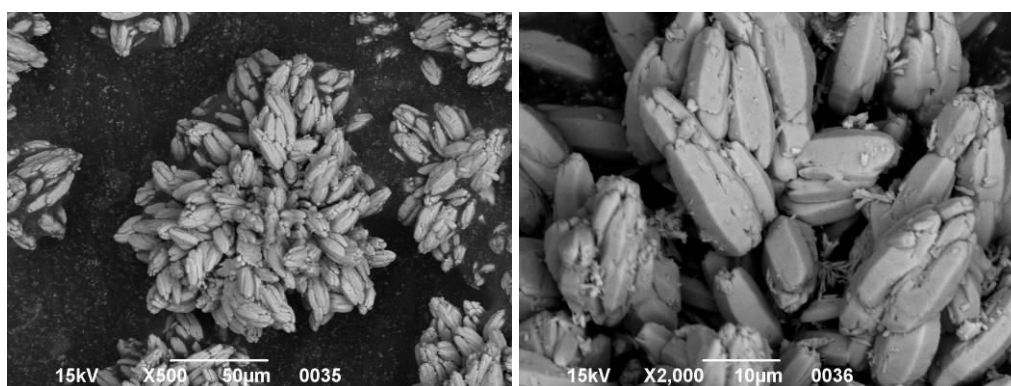


Figure IV-24 Observation au MEB pour l'expérience $C_A = C_B = 0,15$, $Q_T = 20$

Pour ces trois expériences, les concentrations en réactifs sont plus importantes. La sursaturation est donc plus importante, d'où une production des germes plus massive par nucléation. Ces germes en

grande nombre alimentent ensuite le mécanisme d'agglomération, d'où l'obtention d'agglomérats formés de nombreuses petites particules, comme observés sur les figures IV 22 à 24.

4.7.3. Masse de BaCO₃ dans la surverse en sortie du décanteur

Les analyses pour mesurer la quantité de solide en suspension dans la surverse en sortie du décanteur sont réalisées dans trois des conditions opératoires ($C_A = C_B = 0,05$ mol/L et $Q_T = 15$ L/h, $C_A = C_B = 0,10$ mol/L et $Q_T = 15$ L/h, et $C_A = C_B = 0,15$ mol/L et $Q_T = 20$ L/h). Il est déterminé qu'en moyenne la solution contient 105,73 mg BaCO₃/L en suspension. Cette valeur est très faible et indique que le décanteur est très performant et que la séparation solide-liquide est adéquate. Cette faible quantité de matière en suspension dans la surverse témoigne aussi d'une agglomération massive dans la réaction, comme illustré sur les photographies MEB. En effet, la nucléation est intense, notamment en bas de colonne où la sursaturation est importante. Une sursaturation plus faible dans le reste de la colonne et la forte charge solide favorisent et intensifient le phénomène d'agglomération. Il en résulte une faible quantité de solide en sortie de décanteur.

4.7.4. Concentrations d'ions Ba²⁺ dissouts dans la surverse en sortie du décanteur et à différents positions (Y) du réacteur.

Pour trois expériences ($C_A = C_B = 0,05$ mol/L et $Q_T = 15$ L/h, $C_A = C_B = 0,10$ mol/L et $Q_T = 15$ L/h, et $C_A = C_B = 0,15$ mol/L et $Q_T = 20$ L/h), la quantité d'ions Ba²⁺ est déterminée par gravimétrie et avec l'ICP-MS. La valeur trouvée par gravimétrie est de 1,17 mg de Ba²⁺/L. De même, les analyses réalisées avec l'ICP-MS donne une valeur moyenne de 1,2 mg de Ba²⁺ par litre. La concentration des ions baryum est très faible comparée la valeur attendue de 8 mg d'ions Ba²⁺ par litre environ (valeur qui correspond à la solubilité de carbonate de baryum dans l'eau pure). Cette mesure de concentration en ion Ba²⁺ en solution, pourtant obtenue selon deux techniques analytiques différentes, mais nettement inférieure à la solubilité de BaCO₃ dans l'eau pure, peut s'expliquer par l'action du CO₂ de l'air.

L'ICP-MS est utilisé pour mesurer la quantité d'ions Ba²⁺ en suspension dans les points de mesure $Y = 0,15$, $Y = 0,30$, $Y = 0,60$ et $Y = 0,90$ m du réacteur à lit fluidisé. Cette quantité d'ions est transformée et recalculée en concentration de carbonate de baryum. Les figures IV-25 montrent la variation de la concentration de carbonate de baryum par rapport à la position en colonne du réacteur à lit fluidisé.

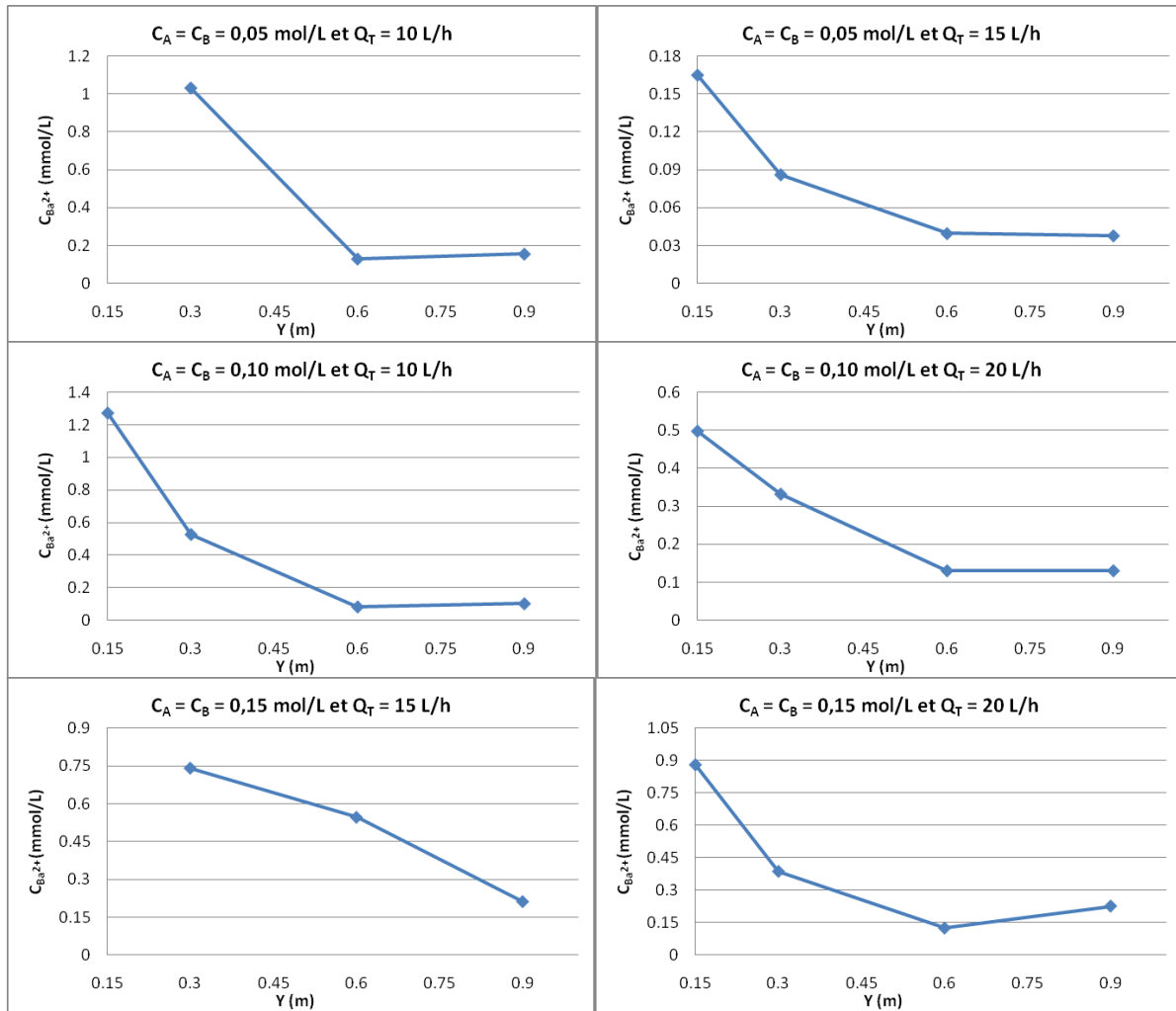


Figure IV-25 Profil de concentration en Ba²⁺ dans la colonne du réacteur à lit fluidisé

4.7.5. Charge solide

La charge solide dans le réacteur à lit fluidisé est mesurée par gravimétrie. Elle est trouvée homogène tout au long de la colonne et dans le décanteur. Le tableau IV-1 montre la charge solide moyenne de (C_{BaCO_3}) mesurée en fonction des conditions opératoires étudiées :

Tableau IV-1 Charge solide de carbonate de baryum

$C_A = C_B$ (mol/L)	Q_T (L/h)	C_{BaCO_3} (g/L)
0,05	10	753
0,05	15	769
0,05	20	730
0,05	50	759
0,10	10	1051
0,10	15	986
0,15	10	738
0,15	15	501
0,15	20	690

4.8. Conclusions

Le procédé de précipitation du carbonate de baryum en réacteur à lit fluidisé est un procédé qui présente des avantages et permet de contrôler la qualité de produit précipité. Son fonctionnement est stable, nécessite peu de surveillance et permet de traiter de grands volumes. Un autre avantage de ce procédé est la réalisation simultanée dans le même appareil de la précipitation et de la séparation liquide-solide. L'obtention d'agglomérats de taille plus importante par rapport à d'autres procédés est un autre atout non négligeable. L'absence de fines particules permettent une filtration plus aisée de cristaux obtenues. En revanche, il faut être très attentif au phénomène d'entartrage qui apparaît au bout de trois expériences consécutives dans le cas présent. Ce phénomène modifie les conditions hydrodynamiques du réacteur, empêchant une correcte fluidisation et l'agglomération des particules.

Il est possible d'atteindre un régime pseudo-stationnaire à l'aide de ce pilote avec une séparation solide/liquide au niveau du décanteur. Pour le carbonate de baryum, la séparation fonctionne bien jusqu'à un débit total de 50 L/h pour des concentrations de réactif de 0,05 mol/L, et à un débit total de 20 L/h pour des réactifs plus concentrés ($C_A = C_B = 0,10$ et $0,15$ mol/L). Au-delà, des fines sont entraînées à la surverse du décanteur. Lors d'un démarrage avec une colonne remplie d'eau, il est nécessaire de démarrer à faible débit ($Q_T = 10$ L/h) le temps de charger la colonne en solide et de former des grosses particules, sinon les premiers cristaux formés sont entraînés dans la surverse en haut du décanteur. Le régime permanent est assez long à atteindre (environ 40 temps de passage) en raison de la charge solide à constituer dans le réacteur.

La granulométrie du précipité en régime stationnaire dépend en grand partie du débit d'alimentation qui fait varier à la fois la dilution des réactifs, la vitesse de fluidisation et le temps de séjour du solide dans le réacteur. La granulométrie augmente dans un premier temps, passe par un maximum, puis diminue. Cette diminution est liée à l'attrition due aux chocs des particules entre elles. L'essai à $Q_T = 50$ L/h a mis en évidence l'existence de ce phénomène dans ces conditions expérimentales. De même, la concentration des réactifs joue un rôle très important : plus les réactifs sont concentrés, plus des particules sont générées dans le réacteur par nucléation et plus l'agglomération est favorisée. En revanche, la concentration des réactifs fait aussi monter la valeur du pH, qui empêche la formation des agglomérats. En mettant en jeu tous ces phénomènes, un point optimum est trouvé pour les conditions opératoires $C_A = C_B = 0,10$ mol/L et $Q_T = 15$ L/h.

CHAPITRE V. MODELISATION DE LA PRECIPITATION PAR CFD

Ce chapitre présente la modélisation en CFD de la précipitation en réacteur à lit fluidisé. Dans un premier temps, l'équation générale de bilan de population sera présentée et différentes méthodes de résolution de cette équation seront mentionnées en donnant une spéciale attention à la méthode des classes, utilisée dans ces travaux. Ensuite, les cinétiques de nucléation, croissance et agglomération du carbonate de baryum qui ont été déterminées précédemment dans notre laboratoire seront rappelées. Finalement, les distributions de taille des particules obtenues avec la CFD seront comparées aux résultats expérimentaux du chapitre IV.

5.1. Modélisation de la précipitation

La modélisation des procédés de précipitation est d'un grand intérêt industriel. Elle permet de prédire la qualité des produits précipités dans différentes conditions opératoires, *a priori* sans avoir besoin de construire des unités expérimentales. Cela est d'autant plus intéressant lorsqu'il s'agit de produits dangereux ou radioactifs. La prédiction de la distribution de taille de particules (PSD) est un élément clé pour le contrôle de la qualité des produits. Sa modélisation nécessite l'introduction de l'équation de bilan de population au système d'équations. Il existe différentes méthodes pour résoudre l'équation de bilan de population, les plus couramment utilisées sont : la méthode des classes, la méthode des moments et la méthode de quadrature des moments, entre autres. Elles seront décrites dans la section suivante en donnant une attention toute particulière à la méthode de classes utilisée notamment dans ces travaux.

La modélisation de la précipitation en CFD a attiré beaucoup d'attention ces dernières années du fait de la possibilité de coupler l'hydrodynamique d'un réacteur à l'équation de bilan de population, des progrès considérables en puissance de calcul, qui a été longtemps l'étape limitante de l'utilisation de la CFD. La plupart des auteurs ont couplé l'hydrodynamique et la méthode des moments en supposant le micromélange parfait pour simuler la précipitation dans différents types de réacteurs : e. g. Wei et Garside (1997) ont modélisé en 2D et 3D la précipitation du sulfate de baryum dans un tube mélangeur horizontal. Ils ont inclus les mécanismes de nucléation primaire et de croissance indépendant de la taille des particules, et ils ont négligé l'agglomération et la brisure. Wei et al. (2001) ont modélisé la précipitation dans un cristalliseur agité, en prenant en compte les termes de nucléation et de croissance. Rousseaux et al. (2001) ont modélisé la précipitation de la pseudo-boehmite en réacteur à disque tournant, la nucléation primaire et la croissance dépendant de la taille des particules sont inclus dans le modèle. Il est considéré que la phase solide n'affecte pas l'écoulement de la phase liquide, justifié par le fait que la concentration en solide est faible. Baldyga et al. (2001 a) ont

modélisé par CFD la précipitation de sulfate de baryum dans un réacteur tubulaire horizontal. Les termes d'agglomération et de brisure sont négligés. Le micromélange a été considéré dans ce modèle, et plus tard l'agglomération a été ajouté (Baldyga et al. (2001 b)).

D'autres méthodes pour résoudre l'équation de bilan de population ont été testées par différents auteurs: e. g. Hollander et al. (2003) ont réalisé une étude numérique pour prédire l'agglomération en mélangeurs parfaitement agités ; afin d'obtenir une bonne description du fluide turbulent dans les mélangeurs, le modèle de turbulence « large Eddy » a été utilisé. L'agglomération a été incorporée avec l'hypothèse que le processus d'agglomération est réalisé à sursaturation constante. Sommer de Gelicourt (2004) a modélisé la précipitation turbulente de l'oxalate d'uranium en réacteur vortex en CFD. Il a résolu l'équation de bilan de population avec le modèle de quadrature des moments en prenant en compte le processus de nucléation, croissance et agglomération. Baldyga et al. (2005) ont modélisé les effets du mélange des réactifs à différentes échelles sur la réaction chimique et sur le processus de précipitation. Le mélange des réactifs est modélisé avec une fonction de probabilité de la fraction de mélange en combinaison avec la méthode des moments pour modéliser la précipitation. Le modèle de mélange est couplé avec le modèle de turbulence k-ε standard. Les prédictions du modèle sont comparées avec les données expérimentales de la précipitation du sulfate de baryum dans un réacteur parfaitement agité.

En ce qui concerne la modélisation par CFD de la précipitation en réacteur à lit fluidisé liquide-solide, il n'existe pas à la connaissance des auteurs d'études où l'hydrodynamique est couplée aux mécanismes de précipitation (e.g. réaction chimique, mécanismes de nucléation, de croissance et d'agglomération ; écoulement particule-fluide ; mélange des suspensions). Des travaux de CFD existent sur le lit fluidisé liquide-solide mais ne considèrent que des aspects hydrodynamiques, e. g. Li, et al (1999), Doroodchi et al. (2005), Lettieri et al. (2006), Limtrakul et al. (2005), Renganathan et Krishnaiah (2007). Dans ce chapitre, ce sera l'objectif principal de montrer la faisabilité d'utiliser la CFD pour prédire la distribution de taille de particules obtenues par précipitation en différents points d'un réacteur à lit fluidisé, afin d'optimiser les conditions opératoires de cette type de procédé.

5.2. Equation générale du bilan de population

Le bilan de population décrit l'évolution temporelle et spatiale d'une population d'entités dénombrables possédant un certain nombre de propriétés. Pour décrire cela, il faut introduire un nouveau terme dit vecteur d'état des particules « particle state vector ». Le vecteur d'état des particules est caractérisé pour une série de coordonnées dites « externes » (x_i) qui représentent la position dans l'espace de la particule, et des coordonnées dites « internes » (Φ) (e.g. la taille des particules, composition, température etc). A partir de ces coordonnées, une fonction de densité en nombre

$n(x_i, \Phi, t)$ est définie où $\Phi \in \Omega_\Phi$ et $x_i \in \Omega_{x_i}$. Ainsi, le nombre moyen de particules dans le volume infinitésimal $dV_{x_i} dV_\Phi$ est $n(x_i, \Phi, t) dV_{x_i} dV_\Phi$. Le nombre total de particules dans le volume entier est donc:

$$\int_{\Omega_\Phi} \int_{\Omega_{x_i}} n(x_i, \Phi, t) dV_{x_i} dV_\Phi \quad \text{Eq. V-1}$$

Avec $N(x_i, t)$ le nombre local (moyen) de particules par unité de volume :

$$N(x_i, t) = \int_{\Omega_\Phi} n(x_i, \Phi, t) dV_\Phi \quad \text{Eq. V-2}$$

La fraction volumique de toutes les particules est donc donnée par :

$$\alpha(x_i, t) = \int_{\Omega_\Phi} n(x_i, \Phi, t) V(\Phi) dV_\Phi \quad \text{Eq. V-3}$$

Où $V(\Phi)$ est le volume des particules dans l'état Φ (e.g. Le volume des particules de la classe en étude). L'équation de bilan de population fait le lien entre la distribution de taille des particules, les cinétiques réactionnelles et d'évolution du solide, et l'hydrodynamique du réacteur. L'équation générale du bilan de population en présence de nucléation, croissance et agglomération peut être exprimée en termes de la fonction en nombre de la densité de particules n , elle est représentée par l'éq. V-1:

$$\frac{\partial n(V, t)}{\partial t} + \nabla \cdot (u_i n(V, t)) + \nabla_V \cdot (G_v(V) n(V, t)) = \frac{1}{2} \int_0^\infty \beta(V - V', V') n(V - V', t) n(V', t) dV' - \int_0^\infty \beta(V, V') n(V, t) n(V', t) dV' \quad \text{Eq. V-4}$$

Où les conditions initiales sont données par :

$$n(V, t = 0) = n_V \quad \text{et} \quad n(V = 0, t) = r_N \quad \text{Eq. V-5}$$

Où r_N est la vitesse de nucléation des particules et la fonction de densité en nombre à $V = 0$. Les termes de l'équation V-4 représentent respectivement de gauche à droite :

$\frac{\partial n(V,t)}{\partial t}$ le terme d'accumulation des particules, $\nabla \cdot [u_i n(V,t)]$ le terme de transport convectif, $\nabla_V \cdot [G_V n(V,t)]$, le terme de croissance des particules $\frac{1}{2} \int_0^\infty \beta(V-V',V') n(V-V',t) n(V',t) dV'$, le terme d'apparition des particules par agglomération et $-\int_0^\infty \beta(V,V') n(V,t) n(V',t) dV'$ le terme de disparition de particules par agglomération.

La résolution de l'équation de bilan de population est complexe. Plusieurs méthodes ont été proposées pour résoudre cette équation. Parmi les plus utilisées, on peut citer : la méthode des moments, la méthode des classes et la méthode de quadrature des moments. Dans les sections suivantes, une brève description de ces méthodes est faite. Une attention spéciale sera apportée à la méthode des classes, qui a été retenue dans ces travaux pour la résolution numérique.

5.2.1. Méthode des classes

La discrétisation de l'équation de bilan de population (DPB) ou méthode des classes est l'une des méthodes les plus utilisées en génie de la précipitation et de la cristallisation, car elle permet de simuler la distribution de taille des particules dans son ensemble. Dans ce travail, la méthode des classes développée par (Hounslow et al. 1988), (Litster et al, 1995) et (Ramkrishna, 2000), est utilisée. Cette méthode consiste à représenter la distribution de taille de particules (PSD) en nombre. Cette méthode donne la PSD directement, néanmoins son utilisation est conditionnée à connaître *a priori* la gamme de taille des particules et il est possible qu'un nombre important de classes soit nécessaire. Des bons résultats sont obtenus pour un nombre minimal de 20 à 30 classes, jusqu'à plus de 100 classes pour les cas les plus complexes (Marchisio et al. 2002). Pour inclure l'équation de bilan de population dans la simulation, l'équation est écrite en fonction de la fraction volumique de la taille des particules, α_i de la $i^{ème}$ fraction, dont le volume se trouve entre V_i et V_{i+1} :

$$\alpha_i = N_i V_i \quad i = 0,1,\dots,N-1 \quad \text{Eq. V-6}$$

Où

$$N_i(t) = \int_{V_i}^{V_{i+1}} n(V,t) dV \quad \text{Eq. V-7}$$

V_i est le volume qu'occupent les particules de taille L_i . L'équation de bilan de population prend donc la forme de l'éq. V-8:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_s \alpha_i) + \nabla \cdot (\rho_s u_i \alpha_i) + \frac{\partial(G_V \rho_s \alpha_i)}{\partial V} = \rho_s V_i (B_{ag,i} - D_{ag,i}) + 0^i \rho_s V_0 r_N \quad \text{Eq. V-8}$$

où ρ_s est la masse volumique de la phase solide. La vitesse de croissance G_V , basée sur le volume de particules, s'exprime par :

$$G_V = \frac{dV}{dt} = 3K_V L^2 G \quad \text{Eq. V-9}$$

où G (m/s) est la vitesse de croissance linéaire basée sur la taille des particules, exprimée par,

$G = \frac{dL}{dt}$ et K_V est le facteur de forme volumique. Une fraction de α_i dénommée f_i , est introduite,

cette fraction est exprimée par l'éq V-10 :

$$f_i = \frac{\alpha_i}{\alpha_s} \quad \text{Eq. V-10}$$

Où α_s est la fraction volumique totale de la phase solide ($\alpha_l + \alpha_s = 1$). La vitesse de nucléation r_N ($m^{-3}s^{-1}$) est incluse dans l'équation discrétisée pour la fraction volumique de plus petite taille V_0 . La vitesse de croissance est discrétisée comme ci-dessous (Hounslow et al, 1988) :

$$\frac{\partial(G_V \rho_s \alpha_i)}{\partial V} = \rho_s V_i \left[\left(\frac{G_{V,i-1} N_{i-1}}{V_i - V_{i-1}} \right) - \left(\frac{G_{V,i} N_i}{V_{i+1} - V_i} \right) \right] \quad \text{Eq. V-11}$$

Les termes d'apparition ($B_{ag,i}$) et de disparition ($D_{ag,i}$) de cristaux de taille i par agglomération sont exprimés par Ramkrishna (2000) :

$$B_{ag,i} = \sum_{k=1}^N \sum_{j=1}^N \beta_{kj} N_k N_j x_{kj} \xi_{kj} \quad \text{Eq. V-12}$$

$$D_{ag,i} = \sum_{j=1}^N \beta_{ij} N_i N_j \quad \text{Eq. V-13}$$

où β_{ij} est le noyau d'agglomération, et

$$\xi_{kj} = \begin{cases} 1 & \text{Pour } V_i < V_{ag} < V_{i+1} \text{ où } i \leq N-1 \\ 0 & \text{pour les autres cas} \end{cases} \quad \text{Eq. V-14}$$

$V_{ag,i}$ est le volume de particules qui résulte de l'agglomération de particules k et j, exprimé par équation (éq. V-12) :

$$V_{ag,i} = [x_{kj}V_i + (1 - x_{kj})V_{i+1}] \quad \text{pour } i = 0, 1, \dots, N-1 \quad \text{Eq. V-15}$$

d'où

$$x_{kj,i} = \frac{V_{ag} - V_{i+1}}{V_i - V_{i+1}} \quad \text{Eq. V-16}$$

Si le volume $V_{ag,i}$ est supérieur ou égal au volume V_N (volume des particules la dernière classe), alors la contribution de la classe N-1 est:

$$x_{kj,N-1} = \frac{V_{ag}}{V_i} \quad \text{Eq. V-17}$$

La taille moyenne des particules, $L_{4,3}$, est calculée à partir de:

$$L_{4,3} = \frac{\sum N_i L_i^4}{\sum N_i L_i^3} = \sum f_i L_i \quad \text{Eq. V-18}$$

5.2.2. Méthode des moments

La méthode standard des moments a été proposée par Randolph et Larson (1971). Elle consiste à transformer l'équation de bilan de population en un ensemble d'équations de transport des moments de la distribution. Le moment d'ordre k est défini par rapport à la coordonnée interne (e.g. La taille de particule L) à partir de l'équation :

$$m_k(x_i, t) = \int_0^{\infty} n(L, x_i, t) L^k dL \quad k = 0, 1, \dots, N-1 \quad \text{Eq. V-19}$$

A partir des moments, des paramètres qui décrivent les propriétés du bilan de population sont obtenus. Ces propriétés sont le nombre, la longueur, l'aire et le volume total des particules solides par unité de volume (éq. V-20 à 23, respectivement). La taille moyenne des particules $L_{4,3}$ s'obtient à partir de l'éq. V-24 :

$$N_{total} = m_0 \quad \text{Eq. V-20}$$

$$L_{total} = m_1 \quad \text{Eq. V-21}$$

$$A_{total} = K_s m_2 \quad \text{Eq. V-22}$$

$$V_{total} = K_v m_3 \quad \text{Eq. V-23}$$

$$L_{4,3} = \frac{m_4}{m_3} \quad \text{Eq. V-24}$$

S'il est supposé que la vitesse de croissance des particules est constante, l'équation de transport est la suivante :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho_s m_k) + \nabla \cdot (\rho_s u_i m_k) = & \rho_s 0^k r_N + \rho_s k G m_{k-1} \\ & + \frac{1}{2} \rho_s \int_0^\infty n(\lambda) \int_0^\infty \beta(u, \lambda) n(u, \lambda) (u^3 - \lambda^3)^{k/3} n(u) du d\lambda \\ & - \rho_s \int_0^\infty L^k n(\lambda) \int_0^\infty \beta(u, \lambda) n(\lambda) d\lambda dL \end{aligned} \quad \text{Eq. V-25}$$

Cette méthode est utilisée pour réduire la complexité du problème et la résolution est relativement simple pour des moments de faible ordre. Le grand inconvénient de cette méthode est que la « fermeture » du système est seulement possible pour des noyaux d'agglomération constants et de vitesses de croissance indépendante de la taille des particules. L'autre inconvénient est que cette méthode ne donne accès qu'à des propriétés globales ou moyenne du système étudié : elle ne permet pas de prédire une distribution des tailles des particules.

5.2.3. Méthode de quadrature des moments

La méthode de quadrature des moments a été développée par Mc Graw (1997), pour décrire l'évolution des aérosols. Plus tard, la méthode est utilisée pour résoudre des problèmes de précipitation par Marchisio et al. (2002), puis encore améliorée en incluant les termes d'agglomération et de brisure (Marchisio, et al. (2003 a), Marchisio, et al. (2003 b)). Sommer de Gélécourt (2004) a utilisé cette méthode pour modéliser par CFD la précipitation turbulente d'oxalate d'uranium en réacteur vortex. Plus tard, Marchisio et Fox (2005) ont complété la méthode de quadratures des moments pour l'application des multi-fluides et l'ont appelé la méthode directe de quadrature des moments. Elle avait été postérieurement utilisée en Fan et al. (2004) pour modéliser l'agglomération et la brisure d'un polymère dans un lit fluidisé Gaz-Solide. Cette méthode offre une alternative attractive à la méthode des classes, quant il est plus intéressant d'étudier l'évolution des agglomérats à la place de l'exacte

PSD. Parmi les principaux avantages de cette méthode figurent la nécessité de moins d'équations à résoudre. L'idée de la méthode de quadrature des moments est d'utiliser une approximation numérique des intégrales par une formule de quadrature de Gauss à N_q points. L'équation s'écrit alors :

$$m(k, t) = \int_0^{\infty} L_i^k n(L) dL \approx \sum_{i=1}^{N_q} w_i(t) L_i^k(t) \quad \text{Eq. V-26}$$

avec $L_i(t)$ et $w_i(t)$ respectivement les tailles et leur poids respectifs de la quadrature exprimés à partir des premiers moments de la distribution. L'idée de McGraw est de construire une matrice jacobienne tridiagonale $J(x, t)$ à partir de $2N_q$ moments, puis de l'inverser afin d'obtenir les tailles et leur poids. Les éléments de la matrice jacobienne sont déterminés à partir de l'algorithme de Produit-Différence (PD) de Gordon (1968). Par application de la méthode de quadrature des moments, le bilan de population s'écrit alors :

$$\frac{\partial m_k}{\partial t} + \nabla \cdot (u_i m_k) = 0^k r_N + \sum_{i=1}^N k L_i^{k-1} G(L_i) w_i + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N w_i \sum_{j=1}^N w_j (L_i^3 + L_j^3)^{\frac{k}{3}} \beta(L_i, L_j) - \sum_{j=1}^N w_i L_i^k \sum_{j=1}^N w_j \beta(L_i, L_j) \quad \text{Eq. V-27}$$

5.2.3.1. Méthode de Monte Carlo

La méthode de Monte Carlo est l'une des méthodes les plus utilisées pour modéliser la distribution de taille de particules, elle a été utilisée par (Zhao et Zheng, 2006), (Briesen, 2006), (Hollander et al., 2001) entre autres. Le but cette méthode est de suivre l'évolution de l'ensemble des particules discrétisées en réalisant aléatoirement la sélection d'évènements probables. (Briesen, 2006). Dans la méthode courante de Monte Carlo, il faut d'abord choisir l'intervalle de temps et un élément de volume. Cette méthode peut seulement résoudre une population de 103 à 107 particules en raison de la limitation de la capacité de mémoire et de la vitesse de CPU (Zhao et Zheng, 2006).

5.3. Cinétiques du carbonate de baryum

Les cinétiques de nucléation, de croissance et d'agglomération du carbonate de Baryum ont été déterminées au cours de travaux antérieures dans l'équipe Précipitation-Cristallisation du LSGC. Dans cette partie, on rappellera les résultats obtenus.

5.3.1. Nucléation

La cinétique de nucléation du carbonate de baryums utilisée pour la modélisation est celle déterminée par Salvatori et al. (2002). Ils ont réalisé un montage spécial pour étudier la vitesse de nucléation. Pour

cela, la mise en contact des réactifs doit être plus rapide que la cinétique de nucléation. La configuration de *Hartridge-Roughton* (figure V-1) a été choisie dans l'étude de Salvatori et al. (2002). Ce type de configuration présente un temps de mélange d'environ 3ms pour un débit de 25 mLs⁻¹. Cette valeur s'est révélée être satisfaisante compte tenu des temps d'induction mesurés.

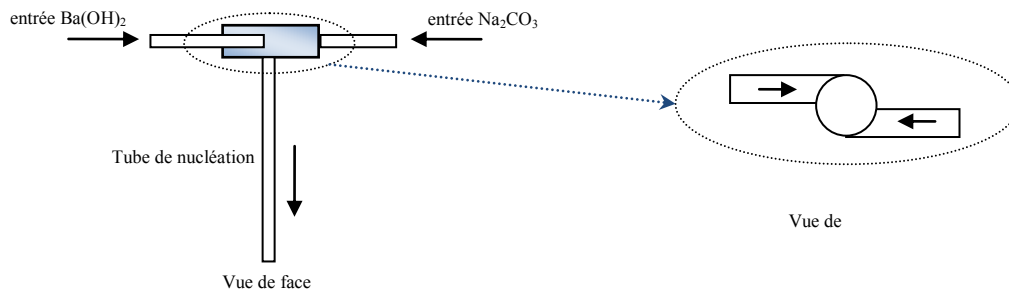


Figure V-1 Mélangeur Hartridge - Roughton

A la sortie du tube de nucléation, le mélange a été « instantanément » dilué dans un réacteur de façon à faire chuter la sursaturation pour stopper la nucléation. Pour cela, la sortie du tube de nucléation a été placée dans le courant de décharge d'une turbine Rushton (réglée à 1000 min⁻¹). Le volume de la dilution choisie par Salvatori et al. (2002) est celui qui permet que les cristaux formés à la sortie du tube de nucléation n'excèdent pas 1% de la quantité totale formée. La faible sursaturation résultante après dilution du mélange permet aux cristaux formés dans le tube de nucléation de croître suffisamment pour pouvoir ensuite les compter.

Les expériences ont été réalisées dans la gamme de rapport des sursaturations (S) 35-280 à 25°C. Les expériences n'ont pas montré de variation de la pente caractéristique de la transition entre la nucléation primaire hétérogène et la nucléation homogène. L'équation qui exprime la vitesse de nucléation primaire, r_N , est donc d'après Salvatori et al. (2002) :

$$r_N = A \cdot \exp \left[-\frac{B}{(\ln S)^2} \right] \quad \text{Eq. V-28}$$

Avec :

$$A = 6,7 \pm 3,5 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$B = 52,6 \pm 9,6$$

L'indice de confiance est de 90% (test de Student)

5.3.2. Croissance

La cinétique de croissance du carbonate de baryum retenue est celle de Salvatori et al. (2002). Les expériences ont été réalisées selon la procédure décrite par Salvatori et al. (2002), qui est la suivante :

une solution de concentration connue de carbonate de sodium est introduite dans un réacteur parfaitement agité (turbine Rushton à 750 min⁻¹) de 400 ml équipé de chicanes sous atmosphère inerte d'azote. Ensuite, une charge connue de cristaux de carbonate de baryum (dont la distribution de taille de particules est connue) est introduite. La masse initiale de la charge solide est calculée afin d'avoir une augmentation de charge négligeable (inférieure à 5%). Après homogénéisation du mélange, une quantité connue d'hydroxyde de baryum est injectée dans la suspension. L'évolution de la concentration de carbonate de baryum est suivie in situ, afin de calculer le taux de conversion de la réaction, qui permettra de calculer la constante de croissance. Toutes les expériences ont été réalisées avec des rapports de sursaturation inférieurs à 20 afin d'éviter la nucléation. Une fois la réaction finie, la PSD de la suspension est mesurée et comparée avec la PSD originale pour vérifier que la PSD n'a pas significativement changé (la masse totale qui précipite n'excède pas 5%). L'absence de nucléation, d'agglomération et de brisure est ainsi validée expérimentalement. Enfin, la vérification que la croissance cristalline est bien contrôlée par l'intégration au réseau cristallin a été faite.

Ainsi, l'expression générale de la vitesse linéaire de croissance cristalline G (m/s) déterminée par (Salvatori, et al. 2002) suit le mécanisme de Burton, Cabrera et Frank (1951). Elle est calculée par intégration numérique et optimisée par la technique des moindres carrés, et elle s'exprime par l'éq. V-29 :

$$G = \alpha_G s^2 \tanh\left(\frac{\beta_G}{s}\right) \quad \text{Eq. V-29}$$

Avec:

$$\alpha_G = 9,49 \cdot 10^{-7} \text{ m}^7 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$\beta_G = 1,35 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

5.3.3. Agglomération

Les cinétiques d'agglomération du carbonate de baryum ont été déterminées par Doss, et. al. (2005). Ils ont réalisé des expériences de précipitation en régime continu à différentes concentrations (0,0025 mol/L-0,01 mol/L) dans un réacteur parfaitement agité (muni ou non de mélangeurs rapides) avec trois configurations de mise en contact des réactifs différentes : deux entrées opposées aux débits égaux, un tube en T de longueur 20 cm et un tube en T de longueur 60 cm. Le carbonate de baryum est obtenu par mélange de solutions de chlorure de baryum et de carbonate de sodium. La constante d'agglomération est déterminée à partir des résultats expérimentaux. C'est le noyau d'agglomération constant qui représente le mieux le mécanisme d'agglomération, comparé à des autres noyaux qui dépendent de la taille des particules. Ce résultat est confirmé par des travaux antérieurs : (Halfon et

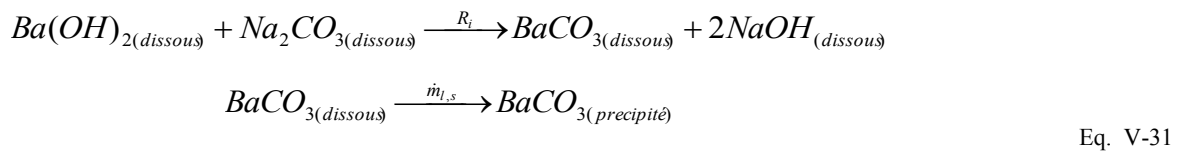
Kaliaguine, 1976), (Hounslow et al., 1988), (Hostomsky et Jones, 1993), (Ilievski et White, 1994) et (Bramley et al., 1996). Doss et. al. (2005) ont déterminé que la valeur moyenne du noyau d'agglomération est donnée par l'éq V-30 :

$$\beta_{i,j} = 10^{-13,3 \pm 1,9} \quad \text{Eq. V-30}$$

où la valeur de 1,9 est plus petite que l'erreur de détermination de cette grandeur. Les auteurs concluent que les conditions opératoires n'ont pas d'effets marquants sur la valeur de la constante du noyau d'agglomération. Néanmoins, notre système est environ 10 fois plus concentré que celui étudié par Doss et. al. (2005). Cette constante sera le seul paramètre inconnu dans notre modèle.

5.4. Mise en œuvre numérique

Pour modéliser la précipitation du carbonate de baryum en réacteur à lit fluidisé, la version 6.3.26 du logiciel commercial Fluent avec le module de bilan de population est utilisée. La méthode des classes (présenté dans la section 5.2.1) est choisie pour résoudre l'équation du bilan de population car c'est la méthode qui donne la PSD directement sans perdre d'informations. Le maillage structuré choisi dans la section 3.3.1 (1 161 180 éléments d'une taille caractéristique de 2,5 mm) est repris pour les simulations de la précipitation du carbonate de baryum. Le modèle à résoudre contient donc les équations de conservation de moment et de matière, ainsi que l'équation de bilan de population pour déterminer la distribution de taille des particules. Le système est considéré diphasique : une phase primaire aqueuse dite « solution » avec une masse volumique de 1000 kg/m³, dans laquelle les espèces réactives sont dissoutes, et une deuxième phase dispersée ou secondaire dite « solide » qui correspond aux particules de carbonate de baryum « précipitées » avec une taille moyenne, L_{4,3}, (calculée d'après l'éq. V-18) et une masse volumique de 4300 kg/m³. La température est considérée constante et égale à 25°C. Le système réactif considéré est donné par l'équation V-31 :



Le modèle considère que les solutions fraîches d'hydroxyde de baryum et de carbonate de sodium réagissent dans un premier temps à une vitesse de réaction R_i (calculée d'après le modèle EDM-MTS, section 2.5.4), pour donner le BaCO₃ dissous. Celui-ci sera ensuite transformé en solide avec un flux de transfert de matière de la phase liquide à la phase solide $\dot{m}_{l,s}$ calculé à partir de :

$$\dot{m}_{i,s} = \rho_s V_0 r_N + \sum_{i=0}^N G_{V,i} \rho_s N_i \tag{Eq. V-32}$$

Ce transfert dépend de la vitesse de nucléation (r_N) (eq. V-28) et de la vitesse de croissance (G) (eq. V-29). La vitesse de croissance G sera transformée en vitesse de croissance basée sur le volume des particules $G_{V,i}$ (eq. V-9) pour prendre en compte la dépendance de la croissance avec la taille des particules. Le rapport de sursaturation S et la sursaturation absolue s , nécessaires pour calculer la vitesse de nucléation et de croissance, sont calculés dans chaque cellule du maillage d'après les équations V-33 et V-34 respectivement :

$$S = \gamma^\pm \left(\frac{C_{Ba^{2+}} C_{CO_3^{2-}}}{K_{sp}} \right)^{1/2} \tag{Eq. V-33}$$

$$s = \gamma^\pm (C_{Ba^{2+}} C_{CO_3^{2-}})^{1/2} - K_{sp}^{1/2} \tag{Eq. V-34}$$

où le coefficient d'activité γ^\pm est calculé selon la méthode de Bromley (1973) (Annexe I). K_{sp} est le produit de solubilité égal à $2,58 \times 10^{-9} \text{ mol}^2 \text{L}^{-2}$ à 25°C et C est la concentration molaire (mol L^{-1}). Les vitesses de nucléation et de croissance ; ainsi que les sursaturations, la taille moyenne des particules, la méthode de Bromley et le modèle de réaction EDM-MTS ne sont pas disponibles dans la bibliothèque de fonctions de Fluent. Ils ont dû être implémentés à travers une Fonction Définie par l'Utilisateur UDF (voir, Annexe VII). Etant donné qu'il s'agit d'un système diphasique, certains paramètres doivent être définis uniquement dans le domaine de la phase concernée (solution ou solide) et des autres sont définis pour l'ensemble du modèle (mélange). Egalement, pour fermer le modèle Eulérien-Eulérien granulaire il faut définir certains paramètres de la phase dite « solide » (voir tableau III-8 dans la section 3.2.3.2). Une récapitulatif des modèles utilisés pour chaque phase se trouve dans le tableau V-1 :

Tableau V-1 Récapitulatif des modèles utilisés

Phase	Paramètre	Modèle	Section
« solution »	Espèces chimiques	EDM-MTS	2.5.4
	Vitesse phase liquide	Eulérien-Eulérien (granulaire)	2.7.1
« solide »	Vitesse phase solide	Eulérien-Eulérien (granulaire)	2.7.1
	Bilan de population	Méthode des classes	5.2.1
« Mélange »	Rotation des mélangeurs	MRF (formulation vitesse relative)	2.6
	Turbulence	k-ε (mélange)	2.7.2

Les conditions opératoires qui seront simulées par CFD et comparées aux résultats expérimentaux sont résumées dans le tableau V-2 :

Tableau V-2 conditions opératoires simulées par CFD

$Q_A=Q_B$	5 L/h	7,5 L/h	10 L/h
$C_A=C_B$			
0,05 mol/l	x		x
0,10 mol/l		x	
0,15 mol/l	x		x

Les conditions opératoires dans tout le domaine sont une pression de 101325 Pa (pression atmosphérique) et l'accélération due à la pesanteur est de $9,81 \text{ m/s}^2$ dans le sens vertical. Les propriétés des espèces (i.e. masse molaire (M) et enthalpie standard de formation, (ΔH_f°)) qui participent à la réaction (dans la phase « solution ») sont rassemblées dans le tableau V-3 :

Tableau V-3 Propriétés des espèces chimiques extraites du Perry et al. (1999)

	Na_2CO_3	NaOH	BaCO_3	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	H_2O
M (kg/mol)	106	40	197,37	171,38	18,016
ΔH_f° à 25 °C (kJ/mol)	-1151,14	-469,42	-1189,09	-994,79	-285,84

Les entrées 1 et 2 du réacteur sont alimentées avec des solutions fraîches d'hydroxyde de baryum et de carbonate de sodium, respectivement. Les conditions aux frontières des entrées 1 et 2 pour les simulations à différents débits figurent dans le tableau V-4 :

Tableau V-4 Conditions aux frontières des entrées à différents débits

		Entrée 1=Entrée 2 ($Q_A=Q_B$)	5 L/h	7,5 L/h	10 L/h
Phase « solution »	Vitesse d'entrée (m/s)		0,104	0,156	0,207
	Intensité turbulente (%)		7,5	7,1	6,9
Mélange	Diamètre hydraulique (m)		0,00413		
	Température (°C)		25		

Les conditions aux frontières des entrées 1 et 2 pour les simulations à différentes concentrations de réactifs (avant mélange) figurent dans le tableau V-5 :

Tableau V-5 Conditions aux frontières des entrées à différentes concentrations

$C_A = C_B$	0,05 mol/L		0,10 mol/L		0,15 mol/L	
	Entrée 1	Entrée 2	Entrée 1	Entrée 2	Entrée 1	Entrée 2
% en masse $\text{Ba}(\text{OH})_2$	0,009	0	0,019	0	0,029	0
% en masse Na_2CO_3	0	0,006	0	0,012	0	0,018

Les conditions aux frontières à l'entrée pour le modèle de réaction EDM-MTS dans la phase « solution » sont : la fraction de mélange qui est considérée égale à 1 pour l'Entrée 1 (Alimentation en $\text{Ba}(\text{OH})_2$), à 0 pour l'Entrée 2 (Alimentation en Na_2CO_3) et la nullité de toutes les variances (convective inertielle, visqueuse convective et visqueuse diffusive).

En ce qui concerne le modèle de bilan de population, il faut définir l'intervalle de taille de particules utilisé. Pour cela, il faut trouver un compromis entre le nombre de classes utilisées et la qualité des résultats obtenues. La taille initiale $L_0 = 0,001 \mu\text{m}$ est utilisée. Elle a été choisie en estimant la taille critique moyenne de formation des germes de carbonate de baryum (éq. I-28).

Finalement, il faut définir la constante d'agglomération $\beta_{i,j}$. Nous prendrons comme valeur initiale la valeur constante trouvée par Doss et. al. (2005), $\beta_{i,j} = 10^{-13.3 \pm 1.9}$. Ensuite, nous la ferons varier afin de trouver la valeur de $\beta_{i,j}$ qui prédit au mieux la distribution de taille de particules $g(L)$ mesurée expérimentalement. Pour cela, la méthode d'optimisation des moindres carrés sera utilisée.

Un cluster avec une distribution Linux RocksCluster du type x86_64 est utilisé pour faire les calculs. Le calcul est parallélisé sur quatre processeurs dans le même nœud. La vitesse individuelle des processeurs est de 2,8 GHz et la mémoire totale du nœud est de 12 Gb. Chaque simulation dure environ 3 semaines.

5.5. Comparaison du modèle de précipitation avec les expériences

L'étude hydrodynamique pour le modèle diphasique (section 3.3.2.2) a montré des difficultés de convergence en état stationnaire. Pour atteindre la convergence, les équations ont été résolues en état transitoire. Une stratégie similaire est utilisée pour résoudre le modèle avec l'équation de bilan de population. L'hydrodynamique est initialement calculée avec un diamètre moyen de particules constant égal à $40\mu\text{m}$, sans résoudre les équations de bilan de population et de réaction chimique. Ensuite, ces équations sont activées et le modèle complet est résolu. Pour atteindre la convergence, les équations sont résolues en régime transitoire et différents paramètres (e. g. $L_{4,3}$, sursaturation) sont suivis en différents points du réacteur jusqu'à atteindre le régime stationnaire (les différents paramètres ne varient plus ou très peu au cours du temps). Une fois le régime stationnaire obtenu, les résultats numériques sont comparés à ceux obtenus par l'expérience.

5.5.1. Choix des classes

Des essais avec différents intervalles et nombres de classes ont été réalisés. L'intervalle finalement retenu est un ensemble de 19 classes, où la taille la plus petite est de $0,001 \mu\text{m}$ et la plus grande de $240\mu\text{m}$ (voir tableau V-6) :

Tableau V-6 Taille des particules L_i des classes utilisées dans le modèle

i	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
$L_i (\mu\text{m})$	0,001	0,01	0,1	0,5	1	5	10	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200	220	240

Cela se justifie par le fait que les granulométries expérimentales obtenues pour le précipité de carbonate de baryum se situent dans la gamme de taille comprise entre 1 et $200 \mu\text{m}$. Pour cela, la

plupart des classes retenues sont parmi ces limites en introduisant des classes de très petite taille qui correspondent aux noyaux des particules formés par nucléation.

5.5.2. Ajustement de $\beta_{i,j}$ pour les différents conditions opératoires

Les classes obtenues expérimentalement sont groupées pour être en concordance avec les classes calculées par la CFD et rendre les résultats comparables. Les résultats des simulations sont obtenus en distribution en nombre de particules, N_i . Elles sont transformées en distribution de taille de particules (PSD) en volume $g(L_i)$ (μm^{-1}) d'après l'équation V-36 :

$$g(L_i) = \frac{1}{(L_{i+1} - L_i)} \frac{N_i V_i}{\sum N_i V_i} \tag{Eq. V-35}$$

La figure V-2 montre la comparaison de la PSD calculée par CFD avec celle obtenue par l'expérience à $C_A = C_B = 0,05 \text{ mol/L}$ et $Q_T = 10 \text{ L/h}$ dans le plan $Y = 90 \text{ cm}$ avec quatre $\log(\beta_{i,j})$ différents :

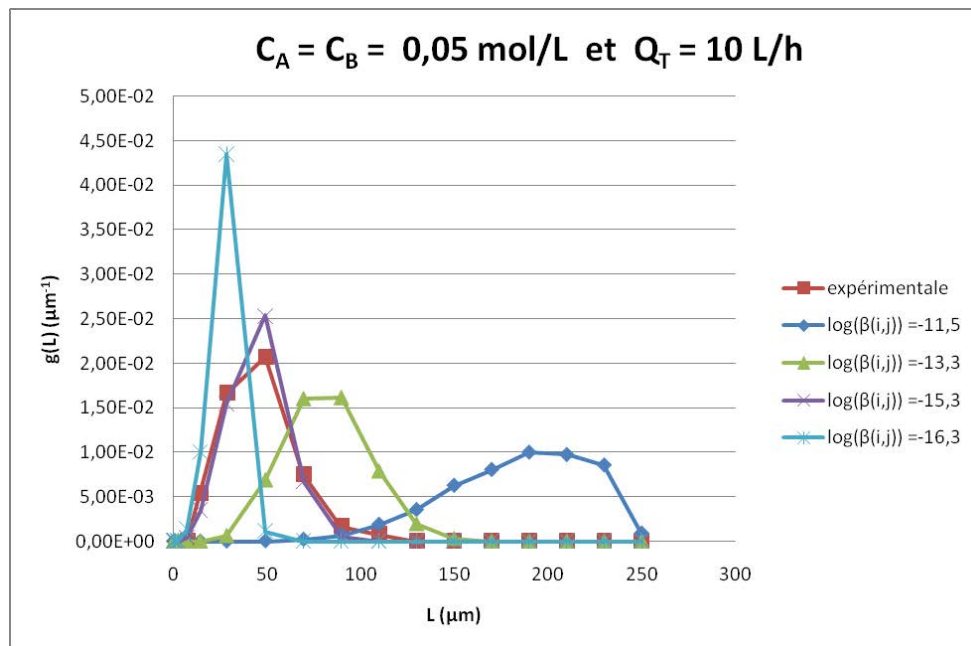


Figure V-2 Comparaison de la PSD calculée par CFD avec celle obtenue par l'expérience à $C_A = C_B = 0,05 \text{ mol/L}$, $Q_T = 10 \text{ L/h}$ à $Y = 90 \text{ cm}$

Cette figure montre que qualitativement la PSD calculée avec $\log(\beta_{i,j}) = -15,3$ est celle qui s'approche le plus des résultats expérimentaux. La valeur optimale de $\beta_{i,j}$ est calculée par la méthode des moindres carrés. Il s'agit de trouver la constante $\beta_{i,j}$ qui donne la somme minimale de l'écart au carré du $g(L)$ pour toutes les classes entre les résultats du modèle et les résultats expérimentaux : « $\min(\sum (g(L)_{\text{theo}} - g(L)_{\text{expe}})^2)$ ». Pour ces conditions opératoires, la valeur optimale $\log(\beta_{i,j}) = -15,4$ est trouvée.

La figure V-3 montre la comparaison de la PSD calculée par CFD avec celle obtenue par l'expérience à $C_A = C_B = 0,05 \text{ mol/L}$ et $Q_T = 20 \text{ L/h}$ dans le plan $Y = 90 \text{ cm}$ avec trois $\log(\beta_{i,j})$ différents. En suivant une stratégie similaire que pour les conditions expérimentales précédentes, la valeur optimale $\log(\beta_{i,j}) = -14,43$ est trouvée.

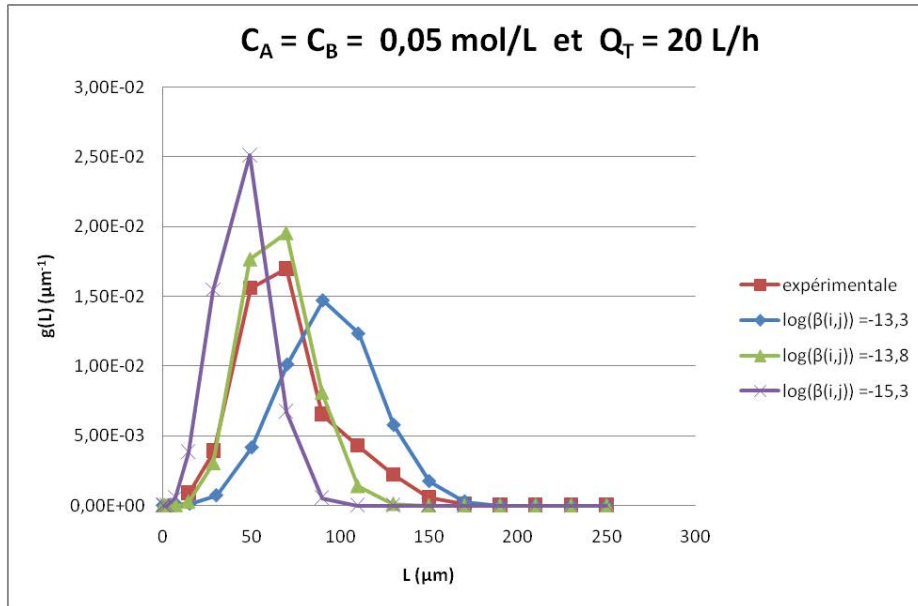


Figure V-3 Comparaison de la PSD calculée par CFD avec celle obtenue par l'expérience à $C_A = C_B = 0,05 \text{ mol/L}$, $Q_T = 20 \text{ L/h}$

Les figures V-4, V-5 et V-6 montrent l'ajustement de $\log(\beta_{i,j})$ pour les points expérimentaux : $C_A = C_B = 0,10 \text{ mol/L}$ et $Q_T = 15 \text{ L/h}$, $C_A = C_B = 0,15 \text{ mol/L}$ et $Q_T = 10 \text{ L/h}$ et $C_A = C_B = 0,15 \text{ mol/L}$ et $Q_T = 20 \text{ L/h}$, respectivement.

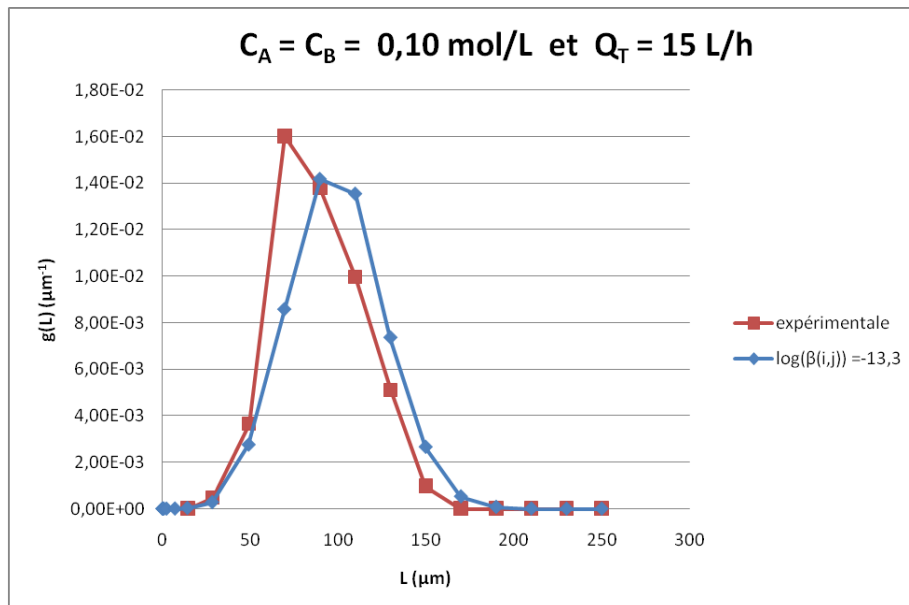


Figure V-4 Comparaison de la PSD calculée par CFD avec celle obtenue par l'expérience à $C_A = C_B = 0,10 \text{ mol/L}$, $Q_T = 15 \text{ L/h}$

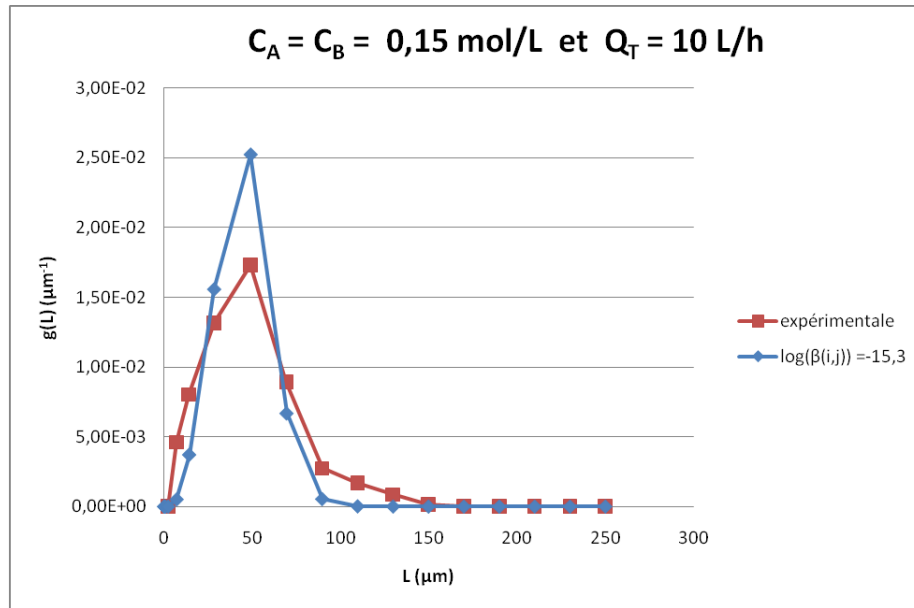


Figure V-5 Comparaison de la PSD calculée par CFD avec celle obtenue par l'expérience à $C_A = C_B = 0,15 \text{ mol/L}$, $Q_T = 10 \text{ L/h}$ à $Y=90\text{cm}$

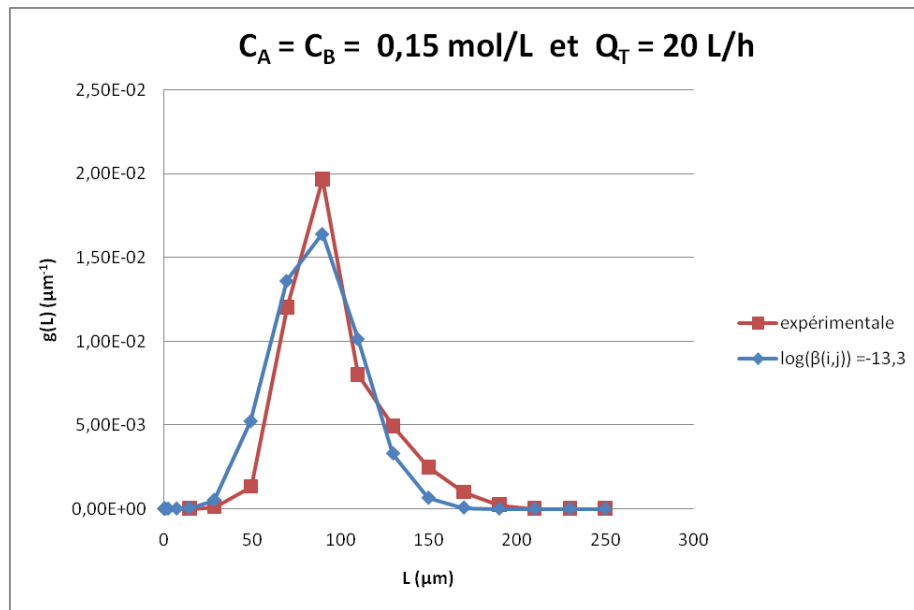


Figure V-6 Comparaison de la PSD calculée par CFD avec celle obtenue par l'expérience à $C_A = C_B = 0,15 \text{ mol/L}$, $Q_T = 20 \text{ L/h}$

Le tableau V-7 montre un récapitulatif des $\log(\beta_{i,j})$ optimisés pour les différentes conditions opératoires ainsi que les valeurs de $L_{4,3}$ calculées par CFD et mesurées expérimentalement :

Tableau V-7 Récapitulatif des modèles utilisés

$C_A = C_B \text{ (mol/L)}$	$Q_T \text{ (L/h)}$	$\log(\beta_{i,j})_{opt}$	$L_{4,3}(exp)$	$L_{4,3}(calc)$
0,05	10	-15,4	35,5	36,7
0,05	20	-14,5	54,9	59,8
0,10	15	-13,3	89,5	75,7
0,15	10	-15,3	35,7	40,0
0,15	20	-13,3	77,3	85,1

De manière globale, les prédictions pour la distribution de taille des particules sont satisfaisantes tant qualitativement que quantitativement.

5.5.3. Profils de $L_{4,3}$, teneur en solide, S, r_N , et G

Les figure V-7 et V-8 montrent, respectivement, la taille moyenne des particules $L_{4,3}$ et la teneur en solide dans la zone de fluidisation (% en volume) calculées par la CFD pour différentes conditions opératoires :

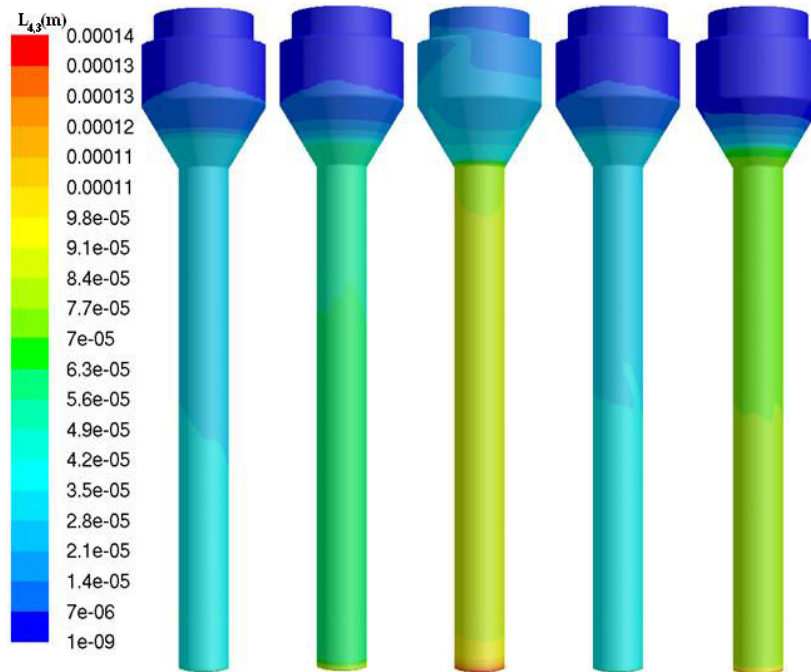


Figure V-7: Profil de $L_{4,3}$ calculée par CFD (de gauche à droite): $C_A = C_B = 0,05 \text{ mol/L}$ et $Q_T = 10\text{L/h}$; $C_A = C_B = 0,05 \text{ mol/L}$ et $Q_T = 20\text{L/h}$; $C_A = C_B = 0,10 \text{ mol/L}$ et $Q_T = 15\text{L/h}$; $C_A = C_B = 0,15 \text{ mol/L}$ et $Q_T = 10\text{L/h}$; $C_A = C_B = 0,15 \text{ mol/L}$ et $Q_T = 20\text{L/h}$

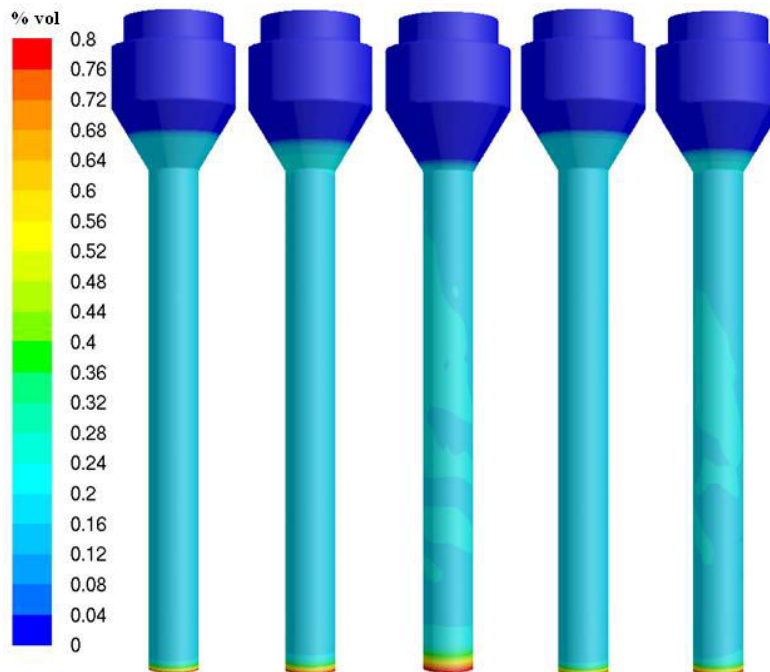


Figure V-8: Profil teneur en solide (% en volume) calculée par CFD (de gauche à droite): $C_A = C_B = 0,05 \text{ mol/L}$ et $Q_T = 10\text{L/h}$; $C_A = C_B = 0,05 \text{ mol/L}$ et $Q_T = 20\text{L/h}$; $C_A = C_B = 0,10 \text{ mol/L}$ et $Q_T = 15\text{L/h}$; $C_A = C_B = 0,15 \text{ mol/L}$ et $Q_T = 10\text{L/h}$; $C_A = C_B = 0,15 \text{ mol/L}$ et $Q_T = 20\text{L/h}$

Les profils de tailles moyennes de particules calculées par CFD, sont homogènes dans la zone de fluidisation, pour toutes les conditions opératoires. Ces résultats sont en concordance avec les résultats expérimentaux qui ont donné un comportement similaire. La figure V-8 montre que les particules à faible débit ($Q_T = 10\text{L/h}$) sont plus fluidisées, que les particules aux débits plus élevés. Ce comportement pourrait paraître anormal. Néanmoins, cela s'explique par le fait que les particules formées à faible débit sont plus petites que celles formées à fort débit, ainsi elles sont fluidisées plus facilement. D'un autre côté, les particules formées à fort débit sont de plus grande taille et elles sont plus difficiles à fluidiser. On peut également observer que la zone de clarification joue parfaitement son rôle, il n'y a pas de solide à la surverse du réacteur : Ceci est observé aussi expérimentalement avec environ $0,1\text{ g/L}$ de matière en suspension à la surverse.

La figure V-9 montre le profil de sursaturations pour les différentes conditions opératoires. Comme attendu, les sursaturations les plus élevées sont observées au fond du réacteur, dans la zone de d'alimentation en solutions réactives. Il apparaît aussi clairement que la partie cylindrique du réacteur constitue réellement la zone de réaction, dans laquelle la sursaturation, est consommée. Dans la zone cylindro-conique (clarificateur), la sursaturation est nulle. Cette zone est clairement dédiée à la séparation Liquide-Solide, comme prévu lors de sa conception. Du même, le réacteur est légèrement plus sursaturé à débits plus élevés.

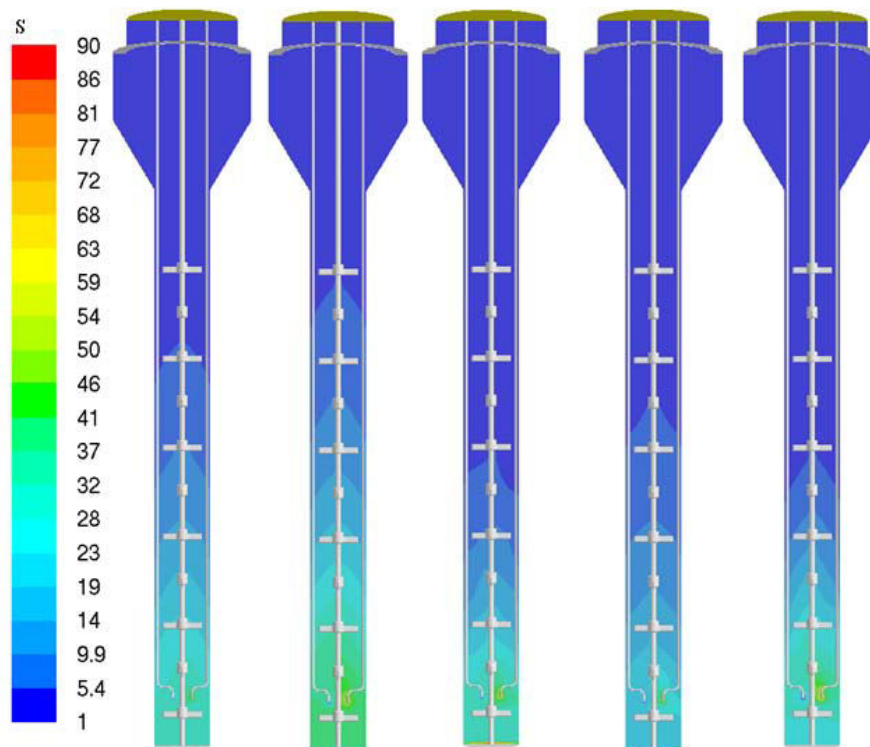


Figure V-9: Profil de sursaturation calculés par CFD (de gauche à droite): $C_A = C_B = 0,05\text{ mol/L}$, $Q_T = 10\text{L/h}$; $C_A = C_B = 0,05\text{ mol/L}$, $Q_T = 20\text{L/h}$; $C_A = C_B = 0,10\text{ mol/L}$, $Q_T = 15\text{L/h}$; $C_A = C_B = 0,15\text{ mol/L}$, $Q_T = 10\text{L/h}$; $C_A = C_B = 0,15\text{ mol/L}$, $Q_T = 20\text{L/h}$

Les figures V-10 et V-11 montrent les profils de vitesses de nucléation et de croissance, respectivement.

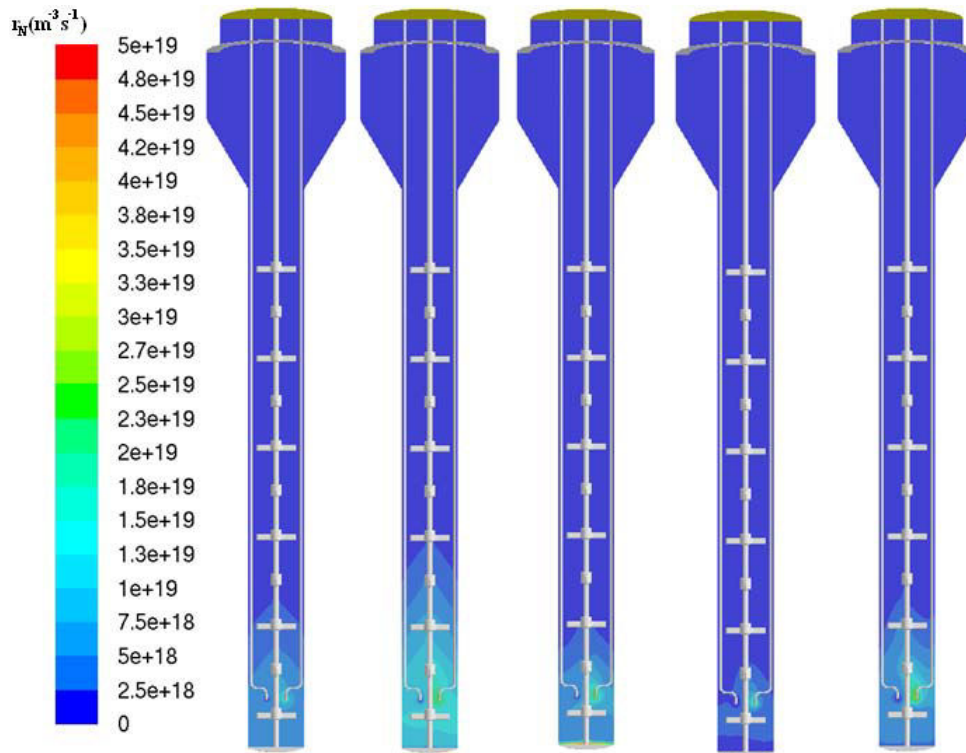


Figure V-10: Profil de vitesse de nucléation calculée par CFD (de gauche à droite): $C_A = C_B = 0,05 \text{ mol/L}$, $Q_T = 10\text{L/h}$; $C_A = C_B = 0,05 \text{ mol/L}$, $Q_T = 20\text{L/h}$; $C_A = C_B = 0,10 \text{ mol/L}$, $Q_T = 15\text{L/h}$; $C_A = C_B = 0,15 \text{ mol/L}$, $Q_T = 10\text{L/h}$; $C_A = C_B = 0,15 \text{ mol/L}$, $Q_T = 20\text{L/h}$

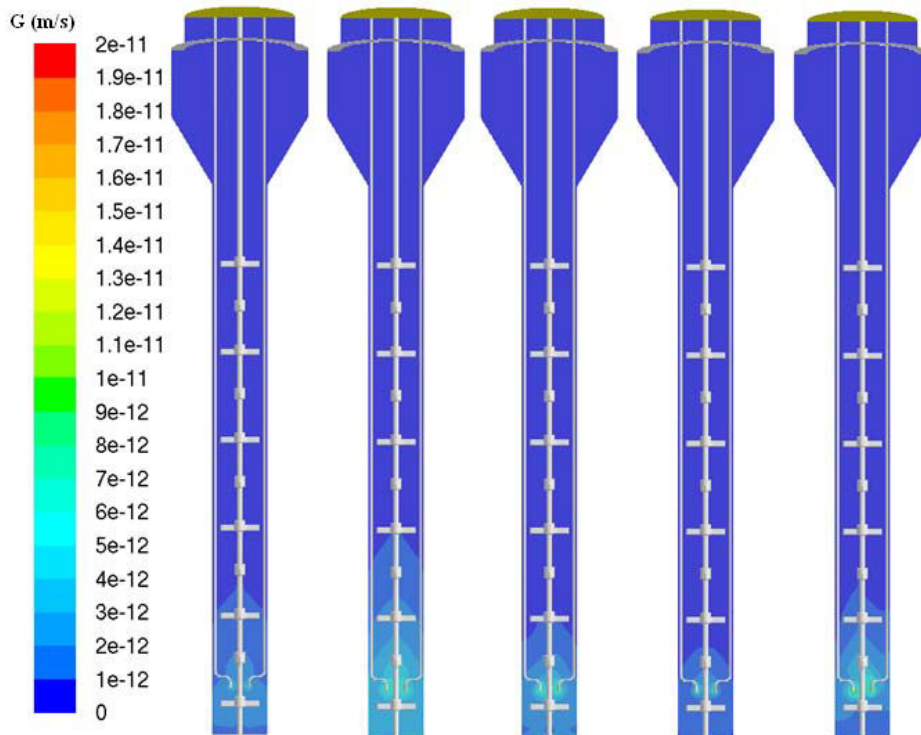


Figure V-11: Profil de vitesse de croissance calculée par CFD (de gauche à droite): $C_A = C_B = 0,05 \text{ mol/L}$, $Q_T = 10\text{L/h}$; $C_A = C_B = 0,05 \text{ mol/L}$, $Q_T = 20\text{L/h}$; $C_A = C_B = 0,10 \text{ mol/L}$, $Q_T = 15\text{L/h}$; $C_A = C_B = 0,15 \text{ mol/L}$, $Q_T = 10\text{L/h}$; $C_A = C_B = 0,15 \text{ mol/L}$, $Q_T = 20\text{L/h}$

Comme pour la sursaturation, ces figures montrent que les vitesses de nucléation et croissance sont plus élevées, voire elles ont lieu seulement, au fond du réacteur. La zone de nucléation et croissance se situe clairement dans la partie base de la zone de réaction, jusqu’au tiers de la hauteur. Ainsi les particules formées auront encore le temps de s’agglomérer, il n’y aura pas de nucléation en partie supérieure du réacteur. On pourra ainsi espérer ne pas retrouver de grande quantité de fine particules en surverse. C’est effectivement ce qu’on observe expérimentalement, avec très peu des fines entraînées en sortie.

5.5.4. Importance de la vitesse d’agglomération pour déterminer la PSD

La figure V-12 montre la comparaison de la PSD calculée par CFD avec celle obtenue par l’expérience ($C_A = C_B = 0,05 \text{ mol/L}$ et $Q_T = 10\text{L/h}$) dans le plan $Y = 90 \text{ cm}$ avec quatre $\log(\beta_{i,j})$ différents :

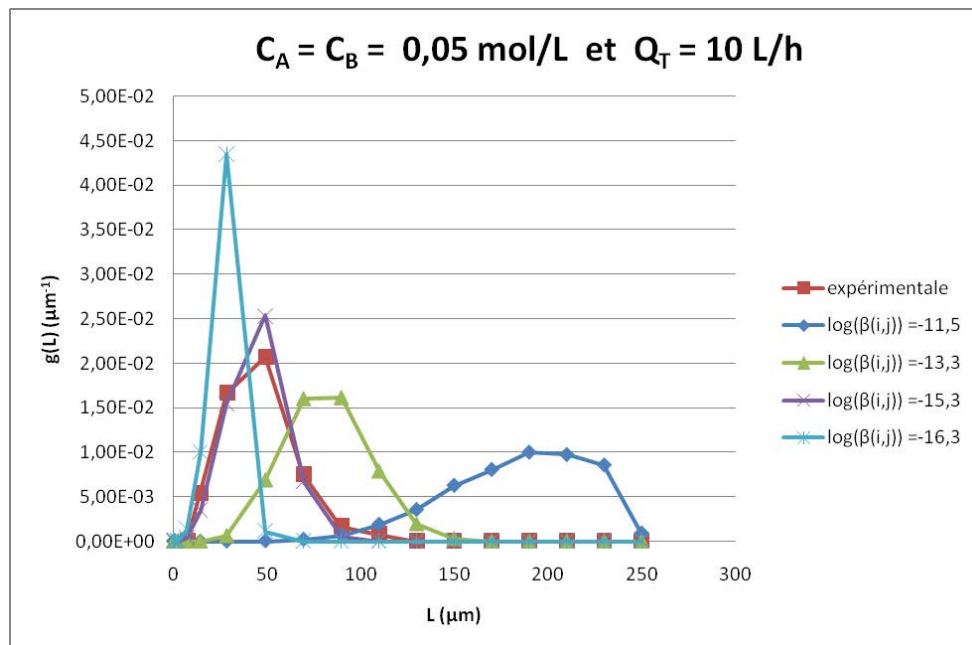


Figure V-12: Comparaison de la PSD calculée par CFD avec celle obtenue par l’expérience à $C_A = C_B = 0,05 \text{ mol/L}$, $Q_T = 10\text{L/h}$ à $Y = 90\text{cm}$

Cette figure V-12 montre clairement que la valeur des noyaux d’agglomération est déterminante sur les prédictions des distributions de taille des particules. Ces résultats confirment l’hypothèse que le mécanisme d’agglomération est le phénomène prédominant dans ce type de réacteurs et qu’il permet de contrôler la granulométrie du précipité.

5.5.5. Influence de Q_T et du pH sur la vitesse d’agglomération

L’influence de différents paramètres (eg. Q_T , p_H , C_A) sur les noyaux d’agglomération trouvés est étudiée. Après avoir réalisé une analyse statistique des résultats par la méthode des moindres carrés, il

est trouvé que la constante d'agglomération dépend du pH et du débit de fluidisation. Le noyau d'agglomération est déterminé à partir d'une équation empirique du type (eq. V-37):

$$\log(\beta_{i,j}) = a_0 + a_1 pH + a_2 pH Q_T + a_3 Q_T^2 \tag{Eq. V-36}$$

Avec $a_0 = -10,3$; $a_1 = -1,2$; $a_2 = 0,11$; $a_3 = -0,04$.

La figure V-13 montre l'accord entre l'expérience et l'équation V-37. Malgré ce parfait accord, nous notons que l'équation est obtenue à partir d'un nombre limité de points expérimentaux, donc il faut la considérer avec beaucoup de précaution.

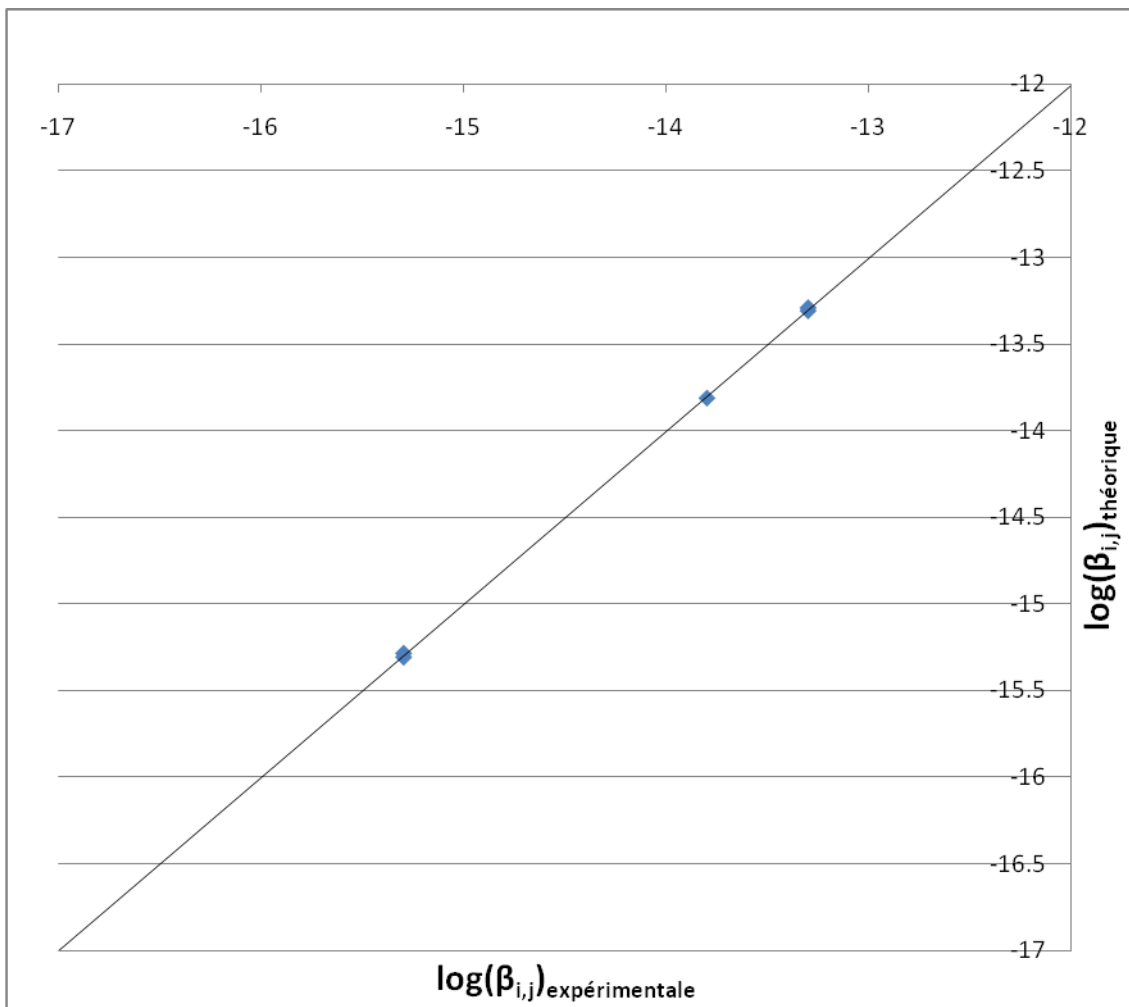


Figure V-13: Noyau d'agglomération obtenu de la forme $\log(\beta_{i,j}) = a_0 + a_1 pH + a_2 pH Q_T + a_3 Q_T^2$

5.6. Conclusions

Ce chapitre a montré la stratégie suivie pour la modélisation par CFD de la précipitation du carbonate de baryum dans un réacteur à lit fluidisé. Les résultats de l'analyse hydrodynamique du chapitre III ont permis de sélectionner le modèle diphasique utilisé dans ce chapitre. Le modèle pour la précipitation contient les équations de conservation de moment (eulérien-eulérien granulaire) et de matière (EDM –

MTS), les cinétiques de nucléation, croissance et agglomération) ainsi que l'équation de bilan de population (méthode des classes) pour déterminer la distribution de taille des particules.

Le noyau d'agglomération constant du carbonate de baryum a pu être déterminé pour les différentes conditions opératoires à l'aide la méthode des moindres carrés. De manière globale, les prédictions pour la distribution de taille des particules sont satisfaisantes tant qualitativement que quantitativement. Egalement, les simulations ont confirmé que le phénomène majoritaire pour la précipitation en réacteur à lit fluidisé est l'agglomération. Les phénomènes de nucléation et croissance ont lieu principalement au fond du réacteur. A la différence des résultats obtenus par Doss et al. 2005, il est trouvé que dans le cas du réacteur à lit fluidisé, l'agglomération dépend du pH et du débit de fluidisation. Il faut noter que les expériences de Doss et al. 2005 ont été faites pour des systèmes environ 10 fois plus dilués que le notre, donc avec des concentrations en solide nettement plus faibles. Ce point est fondamental, car la vitesse d'agglomération est proportionnelle à la concentration en nombre des particules au carré. Finalement, un modèle pour déterminer le noyau d'agglomération en fonction du pH et du débit de fluidisation a pu être établi.

La modélisation par CFD permet aussi d'accéder à toute une série de grandeurs, en tout point du réacteur, que l'on ne pourrait pas mesurer : sursaturation, vitesse de nucléation, vitesse de croissance. Bien entendu, ces résultats sont à considérer avec prudence, car ils ne peuvent pas être validés par l'expérience, mais fournissent des informations précieuses en chaque point du réacteur.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

La modélisation par CFD de la précipitation du carbonate de baryum en réacteur à lit fluidisé a été étudiée avec succès. Initialement, l'étude de l'hydrodynamique du réacteur à lit fluidisé est réalisée tant expérimentalement que numériquement. De l'étude hydrodynamique, nous pouvons conclure que :

- le meilleur maillage de calcul est un maillage structuré avec des cellules de taille caractéristique de 2,5 mm,
- la comparaison qualitative entre les simulations avec le modèle réactionnel EDM-MTS et les expériences de neutralisation acide - base montre une bonne concordance, pour le système monophasique (phase liquide réactionnelle uniquement). De plus, le modèle EDM-MTS est le plus raisonnable en temps de calcul,
- la simulation en écoulement diphasique (phase liquide réactionnelle + charge solide inerte) avec le modèle Eulérien-Eulérien granulaire montre une bonne concordance avec les expériences pour prédire la hauteur de la zone fluidisée ainsi que la hauteur à laquelle il y a séparation liquide-solide (clarification).

L'étude hydrodynamique a été suivie par l'étude de la précipitation du carbonate de baryum en réacteur à lit fluidisé. Des précipitations expérimentales ont été réalisées, qui nous conduisent aux conclusions suivantes :

- le régime permanent est d'autant plus long à atteindre que les concentrations initiales des solutions réactives sont faibles (production de solide par unité de temps plus faible),
- l'analyse granulométrique montre que dans tous les cas, la granulométrie est homogène dans toute la colonne ainsi que dans le décanteur. Ce comportement est dû aux différents phénomènes qui ont lieu simultanément au sein du réacteur (e. g. classification des particules, mélange par agitation, nucléation, croissance et agglomération). Tous ces phénomènes au final s'équilibrent pour donner une répartition granulométrique relativement homogène dans toute la colonne,
- la granulométrie du précipité en régime stationnaire dépend en grande partie du débit d'alimentation : plus les débits sont élevés, plus l'agglomération est favorisée dans un premier temps, jusqu'à arriver à une taille moyenne maximale, ensuite elle diminue. Cette diminution est liée à l'attrition due aux chocs des particules entre elles. L'essai à $Q_T = 50L/h$ a mis en évidence l'existence de ce phénomène dans ces conditions expérimentales,

- la concentration des réactifs joue également un rôle très important : plus les réactifs sont concentrés, plus le nombre de particules générées dans le réacteur par nucléation est important et plus l'agglomération est favorisée. Toutefois, l'augmentation du pH interfère dans le système : les particules se chargent et se repoussent, l'agglomération est défavorisée,
- Les analyses réalisées avec le MEB confirment les résultats obtenus par granulométrie laser,
- la séparation solide-liquide est satisfaisante. Il est déterminé qu'en moyenne la surverse du réacteur contient 0,1 g BaCO₃/L. Les matières en suspension dans la surverse du réacteur sont donc en très faible quantité, ce qui indique que le décanteur est très performant pour le système étudié.

Finalement, la modélisation par CFD de la précipitation du carbonate de baryum en réacteur à lit fluidisé est réalisée. La méthode des classes est utilisée, où les mécanismes de nucléation, croissance et agglomération sont considérés. De cette étude, nous pouvons conclure que :

- la comparaison des distributions de taille de particules entre les résultats expérimentaux et les résultats des simulations est très satisfaisante, tant qualitativement que quantitativement,
- le noyau d'agglomération constant du carbonate de baryum a pu être déterminé pour les différentes conditions opératoires à l'aide de la méthode des moindres carrés,
- les simulations ont confirmé que le phénomène majoritaire pour la précipitation en réacteur à lit fluidisé est l'agglomération. Les phénomènes de nucléation et croissance ont lieu exclusivement au fond du réacteur, dans la zone d'introduction des solutions réactives,
- l'agglomération dépend du pH et du débit de fluidisation, et un modèle en fonction de ces variables a pu être établi.

Ces travaux ont montré que la modélisation de la précipitation en réacteur à lit fluidisé est réalisable et permet de prédire de façon satisfaisante la distribution de taille des particules du précipité. La très forte charge solide qui règne au sein du réacteur n'est pas un obstacle à la modélisation et à la qualité des résultats obtenus. Cela offre des opportunités attractives pour améliorer les performances des procédés de précipitation. Il serait aussi très intéressant de tester le modèle développé avec d'autres configurations d'entrée des réactifs ou avec des autres géométries, et de varier les paramètres opératoires du procédé.

De même, il serait très intéressant de transposer la même technique à d'autres systèmes de précipitation ou d'étudier des composés polymorphiques comme par exemple le carbonate de calcium.

NOMENCLATURE

A	constante cinétique de la vitesse de nucléation	$m^{-3}s^{-1}$
a	activité de l'espèce en solution avant cristallisation	$mol L^{-1}$
$a_{A_{eq}^{\alpha+}}$	activité de l'espèce a à l'équilibre	$mol L^{-1}$
$a_{B_{eq}^{\beta-}}^n$	activité de l'espèce b à l'équilibre	$mol L^{-1}$
a_{eq}	activité de l'espèce dans la solution saturée	$mol L^{-1}$
a_i	vecteur unitaire de direction	-
A_T	constante du modèle EDM	-
A_{total}	surface totale des particules	m^2
Ar	nombre d'Archimède	-
A_s	surface des cristaux	m^2
B	constante cinétique de la vitesse de nucléation	-
$B_{ag,i}$	terme d'apparition des particules par agglomération	$m^{-3}s^{-1}$
C	concentration molaire	$mol L^{-1}$
$C_{A_{eq}^{\alpha+}}^m$	concentration de l'espèce a à l'équilibre	$mol L^{-1}$
$C_{B_{eq}^{\beta-}}^m$	concentration de l'espèce b à l'équilibre	$mol L^{-1}$
C_{BaCO_3}	concentration de $BaCO_3$ dans la zone fluidisée	$g L^{-1}$
$C_{cristaux}$	concentration molaire de la substance cristallisée	$mol L^{-1}$
$C_{critique}$	concentration critique	$mol L^{-1}$
C_e	concentration de la substance en solution à l'équilibre	$mol L^{-1}$
C_i	concentration en soluté à l'interface cristal-solution	$mol L^{-1}$
C_s	concentration totale des cristaux en solution	$g L^{-1}$
C_{sol}	concentration en soluté à l'interphase dans la solution	$mol L^{-1}$
C_t	coefficient de traînée à l'équilibre	-

C_x	coefficient de traînée	-
$C_{\varepsilon 1}$	constante empirique du modèle de turbulence k- ε	-
$C_{\varepsilon 2}$	constante empirique du modèle de turbulence k- ε	-
C_{μ}	constante empirique du modèle de turbulence k- ε	-
Da	nombre de Damköhler	-
$D_{ag,i}$	terme de disparition des particules par agglomération	$m^{-3} s^{-1}$
$D_{d\acute{e}canteur}$	diamètre du décanteur	m
D_{ij}	terme de diffusion visqueuse	$m^2 s^{-3}$
E	paramètre d'engouffrement	s^{-1}
E_d	énergie d'activation de la diffusion	$J mol^{-1}$
E_G	énergies d'activation de la réaction	$J mol^{-1}$
e_{ss}	coefficient de restitution des collisions entre particules	-
F_g	force de pesanteur due au poids de la particule	N
$f(\text{geom})$	facteur de forme de l'appareil	-
$f(\Theta)$	fonction de l'angle de mouillage entre la particule et la solution	-
f_i	fraction volumique de particule de taille i dans la fraction volumique totale	-
$F_{i,lift,s}$	force de portance	$N m^{-3}$
$F_{i,s}$	force externe	$N m^{-3}$
$F_{i,vm,s}$	force de masse virtuelle	$N m^{-3}$
F_t	flux de transfert de soluté par convection et par diffusion	$mol s^{-1}$
G	vitesse de croissance linéaire basée sur le diamètre de particule	$mol s^{-1}$
g	exposant cinétique de croissance	-
$g_{0,ss}$	fonction de distribution radiale d'une phase	-

ΔG	énergie libre de formation d'un embryon	J
$\Delta G_{critique}$	énergie libre de formation d'un embryon critique	J
g_i	accélération de la pesanteur	$m s^{-2}$
$G_{k,m}$	production d'énergie turbulente moyenne	$kg m^{-1} s^{-3}$
$g(L_i)$	distribution de taille de particules en volume	μm^{-1}
G_T	terme de génération de turbulence	s^{-1}
G_v	vitesse de croissance basée sur le volume de particule	$m^3 \cdot s^{-1}$
ΔG_v	excès d'énergie libre par unité de volume	$J m^{-3}$
ΔH_{diss}	énergie de formation de la dissolution	J
\bar{I}	invariant du tenseur des contraintes.	-
I_{2D}	invariant du tenseur de contraintes	-
I_e	intensité en énergie turbulente	-
k	énergie cinétique turbulente	$m^2 s^{-2}$
k_1	coefficient de vitesse de réaction (type Arrhenius)	s^{-1}
k_B	constante de Boltzmann	$J.K^{-1}$
k_d	constante cinétique diffusionnelle	$m s^{-1}$
$k_{d,0}$	constante cinétique diffusionnelle à l'équilibre	$m s^{-1}$
k_g	constante cinétique de croissance	$m^{3g+1} mol^{-g} s^{-1}$
$k_{g,0}$	constante cinétique de croissance à l'équilibre	$m^{3g+1} mol^{-g} s^{-1}$
K_{ls}	coefficient d'échange de <i>moment</i> à l'interphase	$kg m^{-3} s^{-1}$
k_N	constante cinétique de nucléation primaire	$mol^{-n} m^{3(n-1)} s^{-1}$
K_S	Facteur de forme surfacique	-
K_{sp}	produit de solubilité	$mol^2 L^{-2}$

k_{Θ_s}	coefficient de diffusion de l'énergie granulaire	$kg\ m^{-1}\ s^{-1}$
K_V	Facteur de forme volumique	-
L	taille caractéristique des particules	m
$L_{4,3}$	taille moyenne de particules en volume	m
L_{car}	dimension caractéristique de l'écoulement	m
$L_{critique}$	taille critique de l'embryon	m
L_e	diamètre équivalent du cristal	m
L_k	échelle de Kolmogorov	m
$L_{nucléi}$	taille des nucléis	m
L_{total}	longueur totale des particules	m
\dot{m}	flux de transfert de matière	$kg\ m^{-3}\ s^{-1}$
m_k	moment d'ordre k	-
\bar{m}_{pq}	transfert de matière de la phase p à la phase q	$kg\ m^{-3}\ s^{-1}$
\bar{m}_{qp}	transfert de matière de la phase q à la phase p	$kg\ m^{-3}\ s^{-1}$
M_s	masse molaire des cristaux	$kg\ mol^{-1}$
N	vitesse d'agitation	s^{-1}
n	exposant caractéristique	-
N_A	nombre d'Avogadro	mol^{-1}
N_i	nombre total de particules i par unité de volume	m^{-3}
N_{total}	nombre total des particules	-
$N(x_i, t)$	nombre moyen de particules par unité de volume	m^{-3}
$n(x_i, L)$	fonction de densité en nombre en fonction de la taille des particules	m^{-4}
$n(x_i, V)$	fonction de densité en nombre en fonction du volume des particules	m^{-6}

P	pression	Pa
P_{ij}	terme de production	$m^2 s^{-3}$
p_s	pression des solides	Pa
Q	débit de fluidisation	$m^3 s^{-1}$
R	constante des gaz parfaits	$J mol^{-1} K^{-1}$
$r_{0,i}$	vecteur position de l'origine du système en rotation	m
Re	nombre de Reynolds	-
Re_s	nombre de Reynolds relatif	-
Re_{mf}	nombre de Reynolds au minimum de fluidisation	-
Re_p	nombre de Reynolds des particules	-
Re_t	nombre de Reynolds de chute des particules	-
r_i	vecteur position pour le MRF	m
R_{ij}	composante des <i>contraintes de Reynolds</i> ou <i>tenseur de Reynolds</i>	$kg m^{-1} s^{-2}$
r_N	vitesse de nucléation	$m^{-3} s^{-1}$
R_T	ratio de l'échelle de temps pour la chute des concentrations de fluctuation	-
$R(\phi)$	vitesse de réaction	$kg s^{-1}$
r_ξ	vitesse de dissipation scalaire	s^{-1}
S	rapport de sursaturation	-
s	sursaturation absolue	$mol m^{-3}$
Sc	nombre de Schmidt	-
Sc_T	nombre de Schmidt turbulente	-
S_e	surface de l'embryon	m^2

$S_\alpha(\phi)$	terme source du scalaire ϕ_α	-
T	température	K
t	temps	s
$t_{croissance}$	temps de croissance	s
T_{ij}	terme de transport turbulent	$m^2 s^{-3}$
$t_{induction}$	temps d'induction	s
$t_{nucléation}$	temps d'apparition des germes	s
t_r	temps de réaction	s
T_x	force de traînée	N
t_μ	temps de micromélange	s
u	vitesse	$m s^{-1}$
u_e	vitesse de chute relative en essaim	$m s^{-1}$
u_f	vitesse de fluidisation	$m s^{-1}$
u_i	vitesse dans la direction i (vitesse absolue)	$m s^{-1}$
u_i'	terme fluctuant de la vitesse	$m s^{-1}$
$\langle u_i \rangle$	vitesse moyenne dans la direction i	$m s^{-1}$
$u_{i,m}$	vitesse moyenne dans la direction i (vitesse absolue)	$m s^{-1}$
$u_{i,q}$	vitesse de la phase secondaire	$m s^{-1}$
u_{mf}	vitesse minimale de fluidisation	$m s^{-1}$
u_{omf}	vitesse superficielle au minimum de la fluidisation	$m s^{-1}$
$u_{r,i}$	vitesse relative (c'est la vitesse en vue du mrf)	$m s^{-1}$

$u,$	vitesse terminale de chute des particules	$m s^{-1}$
v	Volume moléculaire	m^3
V_{ag}	volume de particules qui résulte de l'agglomération de particules k et j	m^3
V_C	volume du domaine	m^3
V_e	volume de l'embryon	m^3
V_F	volume occupé par la phase	m^3
V_i	volume des particules de classe i	m^3
Vi	nombre de Villermaux	-
V_{total}	volume total des particules	m^3
ω_i	vitesse de rotation angulaire	s^{-1}
x_i	vecteur position	m
Y_i	fraction massique de l'espèce i	-
Y_i^*	fraction massique de la structure fine.	-

SYMBOLE GREC

α_i	Fraction volumique de particules de taille i	-
α_G	constante cinétique de croissance	$m^7 mol^{-2} s^{-1}$
α_q	Fraction volumique de la phase q	-
α_s	Fraction volumique du solide	-
$\alpha_{s,max}$	valeur maximale de la fraction volumique de la phase solide	-
β_{eff}	facteur d'efficacité	-
β_G	constante cinétique de croissance	$mol m^{-3}$
$\beta_{(i,j)}$	noyau d'agglomération	$m^3 s^{-1}$
$\beta_{(i,j),péri}$	noyau d'agglomération péricinétique	$m^3 s^{-1}$

$\beta_{(i,j),ortho}$	noyau d'agglomération orthocinétique	$m^3 s^{-1}$
$\dot{\gamma}$	gradient de vitesse d'agitation	s^{-1}
γ	tension de surface entre la solution et le cristal	$J m^{-2}$
γ^{\pm}	coefficient d'activité	-
γ^{*3}	fraction volumique occupée par les structures fines	-
Γ	Diffusion	$m^2 s^{-1}$
Γ_{α}	Coefficient de diffusion	$m^2 s^{-1}$
Γ_T	Coefficient de diffusion turbulente	$m^2 s^{-1}$
γ_{Θ_m}	vitesse de dissipation d'énergie	$kg m^{-1} s^{-3}$
ε	puissance dissipée	$m^2 s^{-3}$
$\bar{\varepsilon}$	puissance moyenne dissipée	$m^2 s^{-3}$
ε_{ij}	tenseur de dissipation	$m^2 s^{-3}$
ε_{mf}	Porosité du lit au minimum de la fluidisation	-
ε_{ξ}	Terme de dissipation scalaire	s^{-1}
ϕ	Facteur de sphéricité des particules	-
ϕ_{ls}	transfert de l'énergie cinétique des fluctuations aléatoires de la vitesse de particules de la phase solide par rapport à la phase liquide	$kg m^{-1} s^{-3}$
ϕ_s	angle interne de friction	rad
ϕ_{α}	scalaire	-
η	facteur d'efficacité	-
η_s	Facteur d'efficacité des solides	-
Θ	Angle de mouillage	rad
Θ_s	Température granulaire des solides	$m^2 s^{-2}$
θ	Angle du volume de contrôle	rad
θ_e	Angle idéal du volume de contrôle	rad

λ_q	viscosité du volume de la phase q	$Pa\ s^{-1}$
μ	viscosité de l'écoulement	$Pa\ s^{-1}$
μ_l	Viscosité de phase liquide (solution)	$Pa\ s^{-1}$
μ_t	viscosité turbulente	$Pa\ s^{-1}$
$\mu_{t,m}$	viscosité turbulente moyenne	$Pa\ s^{-1}$
μ_q	viscosité de cisaillement de la phase q	$Pa\ s^{-1}$
$\mu_{s,col}$	Viscosité des collisions	$Pa\ s^{-1}$
$\mu_{s,kin}$	Viscosité cinétique	$Pa\ s^{-1}$
$\mu_{s,fr}$	Viscosité frictionnelle	$Pa\ s^{-1}$
$\mu_{sursaturé}$	potentiel chimique de la solution à l'état sursaturé	J
$\mu_{saturé}$	potentiel chimique de la solution à l'état saturé	J
$\mu_{standard}$	potentiel chimique de la solution à l'état standard	J
$\Delta\mu$	Ecart du potentiel chimique	J
ν	viscosité cinématique	m^2s
ν_t	Viscosité cinématique turbulente	m^2s
Ξ	Coefficient de déformation géométrique	-
ξ	fraction de mélange	-
Π_{ij}	terme de gradient pression-vitesse	$m^2\ s^{-3}$
ρ	masse volumique de l'écoulement	$kg\ m^{-3}$
ρ_l	Masse volumique de la phase liquide	$kg\ m^{-3}$
ρ_m	Masse volumique moyenne	$kg\ m^{-3}$
ρ_q	masse volumique de la phase secondaire	$kg\ m^{-3}$
ρ_s	Masse volumique de la phase solide	$kg\ m^{-3}$

σ	Sursaturation relative	-
σ_1^2	Variance inertielle convective	-
σ_2^2	Variance visqueuse convective	-
σ_3^2	Variance visqueuse diffusive	-
σ_k	Constante empirique du modèle de turbulence k- ϵ	-
σ_s^2	évolution de variance nette	-
σ_ϵ	Constante empirique du modèle de turbulence k- ϵ	-
τ^*	échelle de temps	s
τ_{ij}	tenseur des contraintes visqueuses	$kg\ m^{-1}\ s^{-2}$
τ_q	est le tenseur des contraintes visqueuses de la phase q	$kg\ m^{-1}\ s^{-2}$
$U_{r,i}$	vitesse de « tourbillon »	$m\ s^{-1}$
χ	coefficient qui prend en compte la non-conformité spatiale de la puissance dissipée	-
Ψ	variable combinée conservée	-
Ψ_0	valeur de Ψ à l'entrée riche en A.	-
Ψ_∞	valeur de Ψ à l'entrée riche en B	-

INDICES

<i>A</i>	espèce chimique A
<i>app</i>	apparente
<i>att</i>	attrition
<i>B</i>	espèce chimique B
<i>hom</i>	homogène
<i>hét</i>	hétérogène
<i>max</i>	maximale

<i>min</i>	minimale
<i>prim</i>	primaire
<i>sec</i>	secondaire
<i>sur</i>	surfactive
<i>T</i>	totale

ABREVIATIONS

CFD	Computational Fluid Dynamics (Mécanique des Fluides numérique)
EDC	Eddy Dissipation Concept
EDM	Eddy Dissipation Model (Modèle de dissipation des tourbillons)
EDM-MTS	Eddy Dissipation-Multiple-Time-Scale Turbulent Mixer (modèle de mélange turbulent)
MEB	Microscope électronique à balayage
MRF	Multiple Reference Frame (Repères tournant de référence)
PBE	Population Balance Equation (équation de bilan de population)
PSD	Particle Size Distribution (Distribution des tailles des particules)
RANS	équations Reynolds Averaged Navier-Stokes
VC	Volume de Control

ANNEXE I Méthode de Bromley

Le coefficient d'activité moyen du composé M_1X_1 dans un système à composants multiples contenant i cations M_i et j anions X_j peut être calculé par l'équation de Bromley (1973), exprimé dans l'échelle de molalités :

$$\log \gamma_{\pm, M_1 X_1} = \frac{0,511 |z_{M_1} z_{X_1}|}{1 + \sqrt{I}} + \frac{|z_{M_1} z_{X_1}|}{|z_{M_1}| + |z_{X_1}|} \left[\frac{F_1}{|z_{M_1}|} + \frac{F_2}{|z_{X_1}|} \right] \quad \text{Eq. A-I-1}$$

Avec I la force ionique en mol/L :

$$I = 1/2 \sum C_i z_i^2 \quad \text{Eq. A-I-2}$$

$$F_1 = \sum_{m=1}^j B'_{M_1 X_m} (\overline{Z_{M_1 X_m}})^2 m_{X_m} \quad \text{Eq. A-I-3}$$

$$F_2 = \sum_{l=1}^i B'_{M_l X_1} (\overline{Z_{M_l X_1}})^2 m_{M_l} \quad \text{Eq. A-I-4}$$

$$\overline{Z_{M_1 X_1}} = \frac{|z_{M_1}| + |z_{X_m}|}{2} \quad \text{Eq. A-I-5}$$

$$B'_{M_l X_m} = \frac{(0,06 + 0,6 B_{1, M_l X_m})}{I + \frac{1,5I}{|z_{M_l} z_{X_m}|}} + B_{1, M_l X_m} \quad \text{Eq. A-I-6}$$

La constante $B_{1, M_l X_m}$ se calcule à partir de :

$$B_{1, M_l X_m} = B_+ + B_- + \delta_+ \delta_- \quad \text{Eq. A-I-7}$$

Où B_+ , B_- , δ_+ et δ_- sont les contributions ioniques données par Bromley (1973).

Appliqué à notre système, $M_1 = \text{Ba}^{2+}$, $M_2 = \text{Na}^+$, $X_1 = \text{CO}_3^{2-}$, $X_2 = \text{OH}^-$. Le tableau A-I-1 donne les constantes nécessaires pour l'équation de Bromley (1973) :

Tableau A-I-1 : Valeurs pour l'équation de Bromley

Cation	B_+	δ_+	Anion	B_-	δ_-
Ba^{2+}	0.0022	0.098	CO_3^{2-}	0.028	-0.67
Na^+	0	0.028	OH^-	0.076	-0.10

ANNEXE II Modèles de Turbulence

Modèles de « longueur de mélange » ou modèles à zéro équation.

Le objective des modèles à zéro équations est de « fermer » le système sans donner équations additionnel de transport. Ces modèles donnent le terme de stress de Reynolds (turbulent) en termes de la viscosité turbulente d'Eddy μ_T .

$$\tau_{ij}^* = -\langle \rho u_i' u_j' \rangle = 2\mu_T d_{ij} = \mu_T (\langle u_{ij} \rangle + \langle u_{ji} \rangle) \quad \text{Eq. A-II-1}$$

Dont, μ_T est calculé par différentes approximations : La méthode classique de « longueur de mélange » de Prandtl (Prandtl, 1925), le modèles de Cebeci et Schmidt (1974) et le modèle de Baldwin et Lomax (1978). Donc, à manière d'exemple, le modèle de longueur de mélange de Prandtl, qu'utilisent les problèmes de conditions de frontière en 2D, est décrite ci-dessous:

$$\mu_T = \rho \ell^2 \left| \frac{d \langle u \rangle}{dy} \right|^2 \quad \text{Eq. A-II-2}$$

Où la longueur de mélange de Prandtl, ℓ est exprimé par :

$$\ell = ky \quad \text{Eq. A-II-3}$$

k est la constant de von Karman ($k = 0.04$)

Le stress turbulente de Reynolds pour la condition limite incompressible est donné par :

$$\tau_{ij}^* = \mu_T \frac{d \langle u \rangle}{dy} = \rho \ell \left(\frac{d \langle u \rangle}{dy} \right) \quad \text{Eq. A-II-4}$$

Modèles à une équation

Dans le modèle à une équation, la viscosité d'Eddy est exprimé par :

$$v_T = c_\mu \ell \sqrt{K} \quad c_\mu = 0,09 \quad \text{Eq. A-II-5}$$

où k est l'énergie cinétique turbulente,

$$k = \frac{1}{2} u_i' u_i'$$

Eq. A-II-6

Une équation additionnelle de transport de la variable k est introduite. Cela est donné par l'équation d'énergie cinétique turbulente k ,

$$\frac{dk}{dt} = (u_k k_{,i})_{,i} + (\langle \tau_{ij} \rangle \langle u_i \rangle)_{,j}$$

Eq. A-II-7

avec

$$u_k = u + u_T$$

Eq. A-II-8

Cette équation d'énergie cinétique turbulente est ajoutée au système des équations de transport de Navier-Stokes.

Modèle $k - \omega$

Ce modèle résout les équations relatives à k et à la fréquence de turbulence ω . Il fonctionne jusqu'à la paroi et il est meilleur que le modèle $k - \epsilon$ dans cette zone. Mais, dans les zones loin des parois, sa sensibilité extrême à la valeur de la turbulence dans l'écoulement n'est pas physique. Le plus souvent, une combinaison des modèles $k - \epsilon$ et $k - \omega$ est utilisé, avec une fonction qui permute entre le modèle $k - \omega$ proche des parois et le modèle $k - \epsilon$ loin des parois. Ce modèle, dit souvent le modèle $k -$ baseline, est très efficace pour la simulation du transfert de chaleur si le maillage est assez fin proche de la paroi.

Modèle SST

Le modèle $k - \epsilon$ a tendance à surestimer la viscosité turbulente, ce qui induit une difficulté à prédire des phénomènes de séparation ou de ségrégation. Si une fonction qui limite les valeurs de la viscosité turbulente est ajouté au modèle $k - \omega$, le modèle de transport de contrainte de cisaillement (Shear Stress Transport : SST) est obtenu. Ce modèle est maintenant bien validé et de plus en plus utilisé.

Modèle à contrainte de Reynolds (Reynolds Stress Model : RSM)

Ce modèle est encore plus sophistiqué. Il évite de faire l'hypothèse d'isotropie de la viscosité turbulente, car il résout les équations pour les six composantes des contraintes de Reynolds et pour ϵ . Ce modèle est donc très lourd numériquement et la convergence est souvent difficile. Il existe de nombreuses variantes de ce modèle, qui concernent en particulier la façon de modéliser la corrélation de la fluctuation de la pression et la déformation. Ce modèle est préconisé dans le cas des écoulements

fortement tourbillonnaires, comme par exemple dans le cas d'un cyclone ou d'un injecteur dans une chaudière à combustion.

Large Eddy Simulation (LES)

Dans l'approche LES, toutes les échelles de la turbulence sont résolues sauf celle relative à la dissipation, qui est modélisée. Il faut donc utiliser un maillage très fin et opter pour une solution instationnaire dans la résolution des équations. Après un temps de calcul assez long, la solution peut reproduire toutes les échelles de la turbulence. Ce modèle est très puissant dans le cas où les écoulements ne sont pas dominés par la présence des parois parce qu'il faut alors un maillage très fin ou l'utilisation d'une fonction de parois dans cette région. Ce modèle permet d'accéder à un niveau tel de détails qu'il peut être utilisé pour la prédiction du bruit.

Simulation directe ou Direct Numerical Simulation (DNS)

DNS est théoriquement l'approche la plus puissante car elle fait appel à un maillage très fin et à un pas de temps très petit pour résoudre les équations de Navier-Stokes sans aucun modèle. Mais avec les plus puissants ordinateurs, on ne peut aujourd'hui étudier que les écoulements simples (par exemple un écoulement dans un tube avec un nombre de Reynolds d'environ 10 000 a demandé 250 heures sur un Cray XMP). Donc, cette approche n'a encore aucune utilité industrielle. Elle reste réservée aux chercheurs qui travaillent sur la construction de modèles.

ANNEXE III Méthode de résolution des équations

FLUENT utilise une résolution séquentielle des équations dans chaque direction de l'espace. Pour toutes les simulations au cours de ce manuscrit la résolution base sur la pression est utilisé. Ce processus demande une équation supplémentaire pour actualiser la valeur de la pression après résolution des trois équations en mouvement (donnant *a priori* trois pressions), alors il faut choisir une méthode d'interpolation de la pression. Les interpolations de pressions peuvent être réalisent en suivant différentes schèmes. La interpolation de pression standard es celui choisi pour ce travaille dans les cas des simulations monophasique. Les deux algorithmes choisis qui permet de relier les champs de vitesse et de pression satisfaisant les équations du mouvement en chaque point son : SIMPLE pour les simulations monophasique et « phase coupled SIMPLE » dans le cas où le modèle Eulérien est utilisé.

Si l'équation générale de transport d'un scalaire ϕ_α est discrétisé, il faut partir de l'équation écrite sous la forme intégrale pour un volume de contrôle quelque conque:

$$\int_V \frac{\partial \phi_\alpha}{\partial t} dV + \oint u_j \phi_\alpha \cdot dA_i = \oint \Gamma_\alpha \nabla \phi_\alpha dA_i + \int_V S_\alpha(\phi) dV \quad \text{Eq. A-III-1}$$

L'équation II-81 une fois discrétisé sur chaque cellule prend la forme :

$$\frac{\partial \phi_\alpha}{\partial t} V + \sum_f^{N_{faces}} u_{j,f} \phi_{\alpha,f} A_{i,f} = \sum_f^{N_{faces}} \Gamma_\alpha \nabla \phi_{\alpha,f} \cdot A_{i,f} + S_\alpha(\phi) V \quad \text{Eq. A-III-2}$$

Où

N_{faces}	Nombre de faces voisins au VC
V	Volume du VC
$A_{i,f}$	Aire de la face

Pour le calcul des termes de convection, il faut renseigner la valeur à la face $\phi_{\alpha,f}$ par interpolation à partir de la valeur au centre de la cellule : ceci est fait à l'aide de schéma dit UPWIND ou amont, *viz.* La valeur à la face $\phi_{\alpha,f}$ est calculée à partir de la valeur stockée dans le VC en amont de l'écoulement. Toutefois, quand le vecteur de l'écoulement n'est pas aligné avec le vecteur normal à la face du VC traversé, le schéma UPWIND induit de la diffusion numérique qui correspond à une surestimation de la matière transporté par rapport à la réalité. La conséquence de la diffusion numérique est, d'un part un lissage de profils de vitesse, d'autre part une baisse de la génération de

turbulence. Les différents schémas de discrétisation sont listés ci-dessous par ordre croissante de précision :

1. Première ordre « First order upwind scheme » : la valeur à la face $\phi_{\alpha,f}$ est égale à celle stockée au centre de la cellule en amont ;
2. Deuxième ordre la valeur à la face $\phi_{\alpha,f}$ est en fonction de la valeur ϕ_{α} au centre du VC en amont et de son gradient;

$$\phi_{\alpha,f} = \phi_{\alpha} + \nabla \phi_{\alpha} \cdot \Delta s_i \quad \text{Eq. A-III-3}$$

Avec Δs_i le vecteur déplacement entre le centre de la cellule et la face considéré et $\nabla \phi_{\alpha}$ s'exprime par :

$$\nabla \phi_{\alpha} = \frac{1}{V} \sum_f^{N_{\text{faces}}} \tilde{\phi}_{\alpha,f} A_i \quad \text{Eq. A-III-4}$$

Et $\tilde{\phi}_{\alpha,f}$ la moyenne de ϕ_{α} sur les deux cellules de part et d'autre de la face f :

3. Quadratique « QUICK ». il s'agit d'un schéma de discrétisation au second ordre amélioré par l'introduction d'une constante de pondération de l'influence de deux VC en amont. Le schéma QUICK est intermédiaire entre le second-ordre amont et le second-ordre centré. Il est seulement disponible pour des maillages structuré

Finalement, il faut discrétiser le terme transitoire $\frac{\partial \phi_{\alpha}}{\partial t} V$ d'un scalaire quelconque :

$$\frac{\partial \phi_{\alpha}}{\partial t} = F(\phi_{\alpha}) \quad \text{Eq. A-III-5}$$

$F(\phi_{\alpha})$ est la discrétisation spatial de la fonction. Si la dérivé du temps es discrétisé avec une différence de pas à l'arrière, la dérivé du première ordre est exprime par :

$$\frac{\phi_{\alpha}^{n+1} - \phi_{\alpha}^n}{\Delta t} = F(\phi_{\alpha}) \quad \text{Eq. A-III-6}$$

Et la discrétisation de deuxième ordre s'exprime par :

$$\frac{3\phi_{\alpha}^{n+1} - 4\phi_{\alpha}^n + \phi_{\alpha}^{n-1}}{2\Delta t} = F(\phi_{\alpha})$$

Eq. A-III-7

Où :

n+1	la valeur de ϕ_{α} au pas de temps t + Δt
n	la valeur de ϕ_{α} au pas de temps t
n-1	la valeur de ϕ_{α} au pas de temps t- Δt

Une fois que la dérivé de temps est discrétisé, il reste choisir à quelle niveau de temps correspond les valeurs de ϕ_{α}^n pour évaluer $F(\phi_{\alpha})$ Dans le cas de méthodes base sur la pression l'évaluation se fera à un niveau de temps dans le future :

$$\frac{\phi_{\alpha}^{n+1} - \phi_{\alpha}^n}{\Delta t} = F(\phi_{\alpha}^{n+1})$$

Eq. A-III-8

Cette type d'intégration est appelé « implicite » car la valeur ϕ_{α}^{n+1} dans un VC donné, est lié à la valeur de ϕ_{α}^{n+1} dans le VC voisines à travers de $F(\phi_{\alpha}^{n+1})$:

$$\phi_{\alpha}^{n+1} = \phi_{\alpha}^n + \Delta t F(\phi_{\alpha}^{n+1})$$

Eq. A-III-9

Cette équation est résolue itérativement à chaque pas de temps avant de passer au suivant. L'équation générale de transport discrétisé contiens la variable scalaire inconnu ϕ_{α} au centre du VC ainsi comme les valeurs de valeurs inconnues dans le VC voisins. Cette équation est généralement non-linaire par rapport à ces variables. La forme linéaires de l'équation II-82 peut donc s'exprimer par :

$$a_P \phi_{\alpha} = \sum_{nb} a_{nb} \phi_{\alpha,nb} + b$$

Eq. A-III-10

Où P fait référence au VC courant et nb fait référence au VC voisins, et a_P et a_{nb} sont les coefficients linéarisés de ϕ_{α} et $\phi_{\alpha,nb}$. Des équations similaires son obtenues pur chaque VC dans le maillage qui se traduira en un ensemble des équations linéaires donna une matrice creuse.

Le critère d'arrêt basé la somme des résidus normalisés, $o(\phi_{\alpha})$, de point de domaine du calcul s'écrit alors :

$$\left| \frac{\sum_P \left(\sum_{nb} a_{nb} \phi_{\alpha, nb} + b \right)}{\sum_P a_P \phi_{\alpha}} \right| = o(\phi_{\alpha})$$

Eq. A-III-11

La valeur de $o(\phi_{\alpha})$ utilisé tout au long du manuscrit est $o(\phi_{\alpha}) < 10^{-4}$. C'est l'un des critères qui traduit la convergence de calculs. Finalement, il faut également choisir la méthode pour évaluer les dérivées à chaque nœud. Pour ce travail l'option de Green-gauss, basé sur les nœuds est choisi. Elle est choisie du fait qu'elle est connue d'être plus stable quand il y a des VC non structurés présentes dans le maillage.

Le système des équations linéaires sont finalement résolues FLUENT en utilisant une méthode de point implicite (Gauss-Seidel) conjointement avec une méthode algébrique « Multigrid » (AMG). Des informations plus précises sur ces méthodes se trouvent dans l'ouvrage de Ferziger et Peric (1999).

ANNEXE IV Code de calcul de l'étude hydrodynamique

```
/*Eddy Dissipation model pour des reactions liquides*/
#include "udf.h"
#include "sg.h"
#include "sg_pb.h"
#include "sg_mphase.h"
#define schmidt 500
#define R 2.
#define Diff 2e-9
#define rho 1000
#define A 1
#define ZONE_ID_fluid 2
#define ZONE_ID_rt 4
#define ZONE_ID_rtf 3
#define WATER_ID 2

/*UDS 0*/
DEFINE_DIFFUSIVITY(mixtfractdiff, c, tc, i)
{
    real mu_t=C_MU_T(c,tc);
    return mu_t/schmidt;
}

DEFINE_UDS_FLUX(mixtfract,f,tc,i)
{
    return F_FLUX(f,tc);
}

DEFINE_SOURCE(mixtfract_sourc,c,tc,ds,eqn)
{
    real source;
    if (C_UDSI(c,tc,0)<0)
    {
        C_UDSI(c,tc,0)=0;
    }
    if (C_UDSI(c,tc,0)>1)
    {
        C_UDSI(c,tc,0)=1;
    }
    C_UDMI(c,tc,0)=NV_MAG2(C_UDSI_G(c,tc,0));
    ds[eqn]=0.;
    source=0.;
    return source;
}

/* UDS 1*/
DEFINE_DIFFUSIVITY(s1_diff, c, tc, i)
{
    real mu_t = C_MU_T(c,tc);
    /*real rho = C_R(c,tc);*/
    real nu_t;
    /*real Diff= 0./C_DIFF_L(c,tc,3,i); */
    real Diff_T;
    nu_t = mu_t/rho; /*viscosité cinématique*/
    Diff_T = nu_t/schmidt;
    return rho*(Diff+Diff_T);
}
```

```
}

DEFINE_UDS_FLUX(s1_flux,f,tc,i)
{
    return F_FLUX(f,tc);
}

DEFINE_SOURCE(s1_source,c,tc,ds,eqn)
{
    real nu_t;
    real Diff_T;
    real source;
    real epsilon=C_D(c,tc);
    real k=C_K(c,tc);
    real mu_t=C_MU_T(c,tc);
    /*real rho=C_R(c,tc);*/
    nu_t=mu_t/rho; /*viscosidad cinematica*/
    Diff_T=nu_t/schmidt;
    if (C_UDSI(c,tc,1)>1)
    {
        C_UDSI(c,tc,1)=1;
    }
    if (C_UDSI(c,tc,1)<=0)
    {
        C_UDSI(c,tc,1)=0;
    }
    if (C_UDSI(c,tc,0)<0)
    {
        C_UDSI(c,tc,1)=0;
        source=0;
        ds[eqn]=0;
    }
    else
    {
        ds[eqn]=rho*R*epsilon/k;
        source=2.*rho*Diff_T*C_UDMI(c,tc,0)-
C_UDSI(c,tc,1)*R*rho*epsilon/k;
    }
    return source;
}

/*UDS 2*/
DEFINE_UDS_FLUX(s2_flux,f,tc,i)
{
    return F_FLUX(f,tc);
}

DEFINE_SOURCE(s2_source,c,tc,ds,eqn)
{
    real nu_t;
    real Diff_T;
    real source;
    real E;
    real epsilon=C_D(c,tc);
    real k=C_K(c,tc);
    real mu_t=C_MU_T(c,tc);
    nu_t=mu_t/rho; /*viscosité cinématique*/
```

```

Diff_T=nu_t/schmidt;
E=0.058*pow((epsilon/nu_t),0.5);
if (C_UDSI(c,tc,2)<0)
{
    C_UDSI(c,tc,2)=0;
}
if (C_UDSI(c,tc,2)>1)
{
    C_UDSI(c,tc,2)=1;
}
if (C_UDSI(c,tc,1)<=0)
{
    source=0;
    ds[eqn]=0;
}
else
{
    ds[eqn]=rho*E;
    source = C_UDSI(c,tc,1)*R*rho*epsilon/k-rho*E*C_UDSI(c,tc,2);
}
return source;
}

/*UDS 3*/
DEFINE_UDS_FLUX(s3_flux,f,tc,i)
{
    return F_FLUX(f,tc);
}

DEFINE_SOURCE(s3_sourc,c,tc,ds,eqn)
{
    real nu_t;
    real Diff_T;
    real source;
    real E;
    real G;
    real epsilon=C_D(c,tc);
    real mu_t=C_MU_T(c,tc);
    nu_t=mu_t/rho; /*viscosité cinématique*/
    Diff_T=nu_t/schmidt;
    E=0.058*pow((epsilon/nu_t),0.5);
    G=(0.303+17050/schmidt)*E;
    if (C_UDSI(c,tc,2)<=0)
    {
        source=0;
        ds[eqn]=0;
    }
    else
    {
        ds[eqn]=rho*G;
        source=rho*E*C_UDSI(c,tc,2)-rho*G*C_UDSI(c,tc,3);
    }
    return source;
}

DEFINE_VR_RATE(eddy_diss_liqu,c,tc,r,wk,yk,rate,rr_t)
{
    real ym, G, E, nu_t,ss,ts;
    real epsilon=C_D(c,tc);
    real mu_t=C_MU_T(c,tc);

```

```
real base=yk[2]/wk[2];/*fraction massique de l'hydroxyde*/
real acido=yk[1]/wk[1];/*fraction massique du sel*/

if (base<acido/1.23)
{
    ym=base;
}
else
{
    ym=acido/1.23;
}
nu_t=mu_t/rho;/*viscosité cinématique*/
E=0.058*pow((epsilon/nu_t),0.5);
G=(0.303+17050/schmidt)*E;
ss=C_UDSI(c,tc,1)+C_UDSI(c,tc,2)+C_UDSI(c,tc,3);
if (C_UDSI(c,tc,1)>0 && C_UDSI(c,tc,2)>0 && C_UDSI(c,tc,3)>0)
{
    ts=C_UDSI(c,tc,3)/ss;
}
else
{
    ts=0.;
}

*rate=0.5*A*rho*ts*G*ym;
*rr_t=*rate;
}
```


ANNEXE V Caractéristiques de l'hydroxyde de baryum et de l'eau de ville

Le réactif utilisé est l'hydroxyde de baryum octahydraté dont les teneurs en impuretés spécifiées par le fournisseur sont les suivantes :

- Pureté minimale : 95%
- Insoluble dans HCl : max 500 ppm
- Métaux lourds (en Pb) : max 30 ppm
- Chlorures : max 100 ppm
- Fer : max 50 ppm
- Carbonate de baryum : max 5 %

Pour préparer les solutions pour les expériences de l'eau de ville est utilisé. La qualité de l'eau publiée dans le rapport annuel de la Direction Départementale des affaires Sanitaires e Sociales (DDASS) de l'année 2006 de la Moselle sont les suivants (Table A-V-1) :

Tableau A-V-1 : Caractéristiques de l'eau de Nancy

Paramètres	Moyenne annuelle	Limite de qualité	Référence de qualité
pH	7,95		6,5-9
Conductivité μS/cm	304,83		
Dureté Degré français	10,35		
Sodium Mg/l Na	17,3		200
Nitrates Mg/l NO ₃	5	50	
Sulfates Mg/l SO ₄	53,7		250
Fluorures μg/L	0,08	1500	
Turbidité	0,23	1	0,5
Fer μg/l	39,0		200
Manganèse μg/l	0,8		50
Pesticides (atrazine et autres) μg/l	0	0,1 (par substance)	

ANNEXE VI Dosage des prélèvements de suspension et des réactifs frais

La concentration des solutions réactifs de $Ba(OH)_2$ et Na_2CO_3 sont mesurées par un double dosage acide (acide chlorhydrique 0,1 N) en présence de phénolphthaléine pour le première virage, et de rouge de méthylène pour le deuxième virage. Au premier virage (ajout V_1 d'HCl) les hydroxydes ainsi que les carbonates sont neutralisés :



On continue à ajouter de l'acide jusqu'au deuxième virage (V_2 d'HCl), où tous les hydrogénocarbonates sont neutralisés en acide carbonique (neutralisation de la deuxième basicité des carbonates) :



Les concentrations sont donc calculées grâce aux équations suivantes :

$$[Ba(OH)_2] = \frac{(2V_1 - V_2)[HCl]}{2V_{\text{échantillon}}} \quad \text{Eq. A-VI-4}$$

$$[Na_2CO_3] = \frac{2(V_2 - V_1)[HCl]}{V_{\text{échantillon}}} \quad \text{Eq. A-VI-5}$$

La concentration de la solution réactive de NaOH est mesurée par un dosage acide (acide chlorhydrique 0,1 N) en présence de phénolphthaléine. Au virage (ajout de V_1 de HCl toutes les ions hydroxydes sont neutralisés (éq. A-VI-1). La concentration est calculée avec l'équation suivante :

$$[NaOH] = \frac{V_1[HCl]}{V_{\text{échantillon}}} \quad \text{Eq. A-VI-6}$$

La concentration de la solution réactive de H_2SO_4 est mesurée par un dosage basique (hydroxyde de sodium 0,1 N) en présence de phénolphthaléine. Au virage (ajout de V_1 de NaOH toutes les ions hydroxydes sont neutralisés (éq. A-VI-1). La concentration est donc calculée avec l'équation suivante :

$$[H_2SO_4] = \frac{V_1[NaOH]}{2V_{\text{échantillon}}} \quad \text{Eq. A-VI-7}$$

ANNEXE VII Code de calcul de l'étude de la précipitation

```

#include "udf.h"
#include "sg.h"
#include "sg_pb.h"
#include "sg_mphase.h"
#define schmidt 600
#define R 2.
#define Diff 2e-9
#define rho 1000
#define A 1
#define ksp 2.58e-9/*Produit de solubilité de carbonate de Baryum(mol2L-2)*
#define solubilite 0.011 /*g/L*/
#define bM1 0.0022
#define sM1 0.098
#define bM2 0.
#define sM2 0.028
#define bX1 0.028
#define sX1 -0.67
#define bX2 0.076
#define sX2 -0.10
#define ZM1 2.
#define ZX1 -2.
#define ZM2 1.
#define ZX2 -1.
#define UDM0 0
#define UDM1 1
#define UDM2 2
#define ZONE_ID_fluid 2
#define ZONE_ID_rt 4
#define ZONE_ID_rtf 3
#define WATER_ID 2

DEFINE_PB_NUCLEATION_RATE(nuc_rate, cell, thread)
{
    real J,S;
    real aux;
    real mM1X1;/*concentration molaire d'ions de Ba 2+*/
    Thread *tc = THREAD_SUPER_THREAD(thread);
    Thread **pt = THREAD_SUB_THREADS(tc);
    Thread *tp = pt[P_PHASE];/*Primary phase thread*/

    S=C_UDMI(cell, tp,0);
    mM1X1=C_YI(cell,tp,0)*1000/197.3;/*baco3*/

    if(S<=1.)
    {
        J = 0;
    }
    else
    {
        J = 6.73e20*exp(-52.6/pow(log(S),2));
    }

    if(J>=1e30)
    {
        aux=1e30;
    }
    else
    {

```

```

        aux=J;
    }

    C_UDMI(cell, tp,3)=aux;

    return aux;
}

DEFINE_PB_GROWTH_RATE(growth_rate, cell, thread, d_i)
{
    real G;
    real s;
    Thread *tc = THREAD_SUPER_THREAD(thread);
    Thread **pt = THREAD_SUB_THREADS(tc);
    Thread *tp = pt[P_PHASE]; /*Primary phase thread*/
    real mM1X1; /*concentration molaire d'iones de Ba 2+*/
    mM1X1=C_YI(cell, tp, 0)*1000/197.3; /*baco3*/
    s=C_UDMI(cell, tp, 1);

    if(s<=1e-99)
    {
        G = 0.;
    }
    else
    {
        G = 9.49e-7*pow(s, 2)*tanh(1.35e-2/s);
    }

    C_UDMI(cell, tp, 4)=G;
    return G;
}

/*UDS 0*/
DEFINE_DIFFUSIVITY(mixtfractdiff, c, tc, i)
{
    real mu_t=C_MU_T(c, tc);
    return mu_t/schmidt;
}

DEFINE_UDS_FLUX(mixtfract, f, tc, i)
{
    return F_FLUX(f, tc);
}

DEFINE_SOURCE(mixtfract_sourc, c, tc, ds, eqn)
{
    real source;
    if (C_UDSI(c, tc, 0)<0)
    {
        C_UDSI(c, tc, 0)=0;
    }
    if (C_UDSI(c, tc, 0)>1)
    {
        C_UDSI(c, tc, 0)=1;
    }
    C_UDMI(c, tc, 2)=NV_MAG2(C_UDSI_G(c, tc, 0));
    ds[eqn]=0.;
    source=0.;
    return source;
}

```

```

}

/*UDS 1*/
DEFINE_DIFFUSIVITY(s1_diff, c, tc, i)
{
    real mu_t = C_MU_T(c,tc);
    real nu_t;
    real Diff_T;
    nu_t = mu_t/rho; /*viscosité cinématique*/
    Diff_T = nu_t/schmidt;
    return rho*(Diff+Diff_T);
}

DEFINE_UDS_FLUX(s1_flux,f,tc,i)
{
    return F_FLUX(f,tc);
}

DEFINE_SOURCE(s1_sourc,c,tc,ds,eqn)
{
    real nu_t;
    real Diff_T;
    real source;
    real epsilon=C_D(c,tc);
    real k=C_K(c,tc);
    real mu_t=C_MU_T(c,tc);
    nu_t=mu_t/rho; /* viscosité cinématique*/
    Diff_T=nu_t/schmidt;
    if (C_UDSI(c,tc,1)>1)
    {
        C_UDSI(c,tc,1)=1;
    }
    if (C_UDSI(c,tc,1)<=0)
    {
        C_UDSI(c,tc,1)=0;
    }
    if (C_UDSI(c,tc,0)<0)
    {
        C_UDSI(c,tc,1)=0;
        source=0;
        ds[eqn]=0;
    }
    else
    {
        ds[eqn]=rho*R*epsilon/k;
        source=2.*rho*Diff_T*C_UDMI(c,tc,2)-
C_UDSI(c,tc,1)*R*rho*epsilon/k;
    }
    return source;
}

/* UDS 2*/

DEFINE_UDS_FLUX(s2_flux,f,tc,i)
{
    return F_FLUX(f,tc);
}

```

```
DEFINE_SOURCE(s2_sourc,c,tc,ds,eqn)
{
    real nu_t;
    real Diff_T;
    real source;
    real E;
    real epsilon=C_D(c,tc);
    real k=C_K(c,tc);
    real mu_t=C_MU_T(c,tc);
    nu_t=mu_t/rho; /* viscosité cinématique */
    Diff_T=nu_t/schmidt;
    E=0.058*pow((epsilon/nu_t),0.5);
    if (C_UDSI(c,tc,2)<0)
    {
        C_UDSI(c,tc,2)=0;
    }
    if (C_UDSI(c,tc,2)>1)
    {
        C_UDSI(c,tc,2)=1;
    }
    if (C_UDSI(c,tc,1)<=0)
    {
        source=0;
        ds[eqn]=0;
    }
    else
    {
        ds[eqn]=rho*E;
        source = C_UDSI(c,tc,1)*R*rho*epsilon/k-rho*E*C_UDSI(c,tc,2);
    }
    return source;
}

/* UDS 3 */

DEFINE_UDS_FLUX(s3_flux,f,tc,i)
{
    return F_FLUX(f,tc);
}

DEFINE_SOURCE(s3_sourc,c,tc,ds,eqn)
{
    real nu_t;
    real Diff_T;
    real source;
    real E;
    real G;
    real epsilon=C_D(c,tc);
    real mu_t=C_MU_T(c,tc);
    nu_t=mu_t/rho; /* viscosité cinématique */
    Diff_T=nu_t/schmidt;
    E=0.058*pow((epsilon/nu_t),0.5);
    G=(0.303+17050/schmidt)*E;
    if (C_UDSI(c,tc,2)<=0)
    {
        source=0;
        ds[eqn]=0;
    }
    else
```

```

    {
        ds[eqn]=rho*G;
        source=rho*E*C_UDSI(c,tc,2)-rho*G*C_UDSI(c,tc,3);
    }
    return source;
}

DEFINE_VR_RATE(eddy_diss_liqu,c,tc,r,wk,yk,rate,rr_t)
{
    real ym, G, E, nu_t,ss,ts;
    real epsilon=C_D(c,tc);
    real mu_t=C_MU_T(c,tc);
    real coeff_act;
    real log_coeff_act;
    real S,s;
    real mM1,mM1X1; /*concentration molaire d'iones de Ba 2+*/
    real mM2,mM1X2; /*concentration molaire d'iones de Na +*/
    real mX1,mM2X1; /*concentration molaire d'iones de CO3 2-*/
    real mX2,mM2X2; /*concentration molaire d'iones de OH -*/
    real BM1X1,BM1X2,BM2X1;
    real B1M1X1,B1M1X2,B1M2X1;
    real ZM1X1,ZM1X2,ZM2X1;
    real F1,F2,I;
    real base=yk[2]/wk[2]; /*fraction massique de l'hydroxyde*/
    real acido=yk[1]/wk[1]; /*fraction massique du sel*/

    mM1X1=yk[0]*1000/197.3; /*baco3*/
    mM2X1=yk[1]*1000/106; /*na2co3*/
    mM1X2=yk[2]*1000/171.3; /*ba (oh)2*/
    mM2X2=yk[3]*1000/40; /*na0h*/

    if (base<acido/0.6186)
    {
        ym=base;
    }
    else
    {
        ym=acido/0.6186;
    }
    nu_t=mu_t/rho; /* viscosité cinématique*/
    E=0.058*pow((epsilon/nu_t),0.5);
    G=(0.303+17050/schmidt)*E;
    ss=C_UDSI(c,tc,1)+C_UDSI(c,tc,2)+C_UDSI(c,tc,3);
    if (C_UDSI(c,tc,1)>0 && C_UDSI(c,tc,2)>0 && C_UDSI(c,tc,3)>0)
    {
        ts=C_UDSI(c,tc,3)/ss;
    }
    else
    {
        ts=0.;
    }

    C_UDMI(c,tc,5)=C_YI(c,tc,0);
    C_UDMI(c,tc,6)=yk[1];
    C_UDMI(c,tc,7)=yk[2];
    C_UDMI(c,tc,8)=yk[3];

    mM1=mM1X1+mM1X2; /*ba*/
    mM2=2.*mM2X1+mM2X2; /*na*/
    mX1=mM1X1+mM2X1; /*co3*/
    mX2=2*mM1X2+mM2X2; /*oh*/
}

```

```

/*calcule des constantes B1,M1Xm*/
B1M1X1 = bM1 + bX1 + sM1*sX1;/*=B1 BaCO3*/
B1M1X2 = bM1 + bX2 + sM1*sX2;/*=B1 BaOH2*/
B1M2X1 = bM2 + bX1 + sM2*sX1;/*=B1 Na2CO3*/
/*calcule de la force Ionique I*/
I = 0.5 * (pow(ZM1,2)*mM1 + pow(ZX1,2)*mX1 + pow(ZM2,2)*mM2 +
pow(ZX2,2)*mX2);
/*calcule de constantes BM1X1*/
BM1X1 = (0.06+0.6*B1M1X1)/pow(1+(1.5*I/fabs(ZM1*ZX1)),2)+B1M1X1;/*=B
BaCO3*/
BM1X2 = (0.06+0.6*B1M1X2)/pow(1+(1.5*I/fabs(ZM1*ZX2)),2)+B1M1X2;/*=B
BaOH2*/
BM2X1 = (0.06+0.6*B1M2X1)/pow(1+(1.5*I/fabs(ZM2*ZX1)),2)+B1M2X1;/*=B
Na2CO3*/

/*Calcule de ZMiXj*/
ZM1X1 = (fabs(ZM1) + fabs(ZX1))/2.;/*=Z BaCO3*/
ZM1X2 = (fabs(ZM1) + fabs(ZX2))/2.;/*=Z BaOH2*/
ZM2X1 = (fabs(ZM2) + fabs(ZX1))/2.;/*=Z Na2CO3*/

/*calcule de F1 et F2*/
F1 = BM1X1 * pow(ZM1X1,2) * mX1 + BM1X2 * pow(ZM1X2,2) * mX2;
F2 = BM1X1 * pow(ZM1X1,2) * mM1 + BM2X1 * pow(ZM2X1,2) * mM2;

/*calcule du coefficient d'activité*/

log_coeff_act = -0.511 * fabs(ZM1*ZX1) * sqrt(I) / (1+sqrt(I)) +
fabs(ZM1*ZX1) / (fabs(ZM1) + fabs(ZX1)) * (F1 / fabs(ZM1) + F2/fabs(ZX1));
coeff_act = pow(10,log_coeff_act);

/*sursaturation absolue*/
s = coeff_act * pow((mM1*mX1),0.5) - pow(ksp,0.5);
/*rapport de sursaturation*/
S = coeff_act * pow(((mM1*mX1)/ksp), 0.5);

C_UDMI(c,tc,0)=S;
C_UDMI(c,tc,1)=s;

*rate=0.5*A*rho*ts*G*ym;
*rr_t=*rate;
}

DEFINE_PROPERTY(d43,c,t)
{
    real diameter;
    real moment_4;
    real moment_3;
    moment_4 =
C_PB_DISCI(c,t,0)*0.000240+C_PB_DISCI(c,t,1)*0.000220+C_PB_DISCI(c,t,2)*0.0
00200+C_PB_DISCI(c,t,3)*0.000180+C_PB_DISCI(c,t,4)*0.000160+C_PB_DISCI(c,t,
5)*0.000140+C_PB_DISCI(c,t,6)*0.000120+C_PB_DISCI(c,t,7)*0.000100+C_PB_DISC
I(c,t,8)*0.000080+C_PB_DISCI(c,t,9)*0.000060+C_PB_DISCI(c,t,10)*0.000040+C_
PB_DISCI(c,t,11)*0.000020+C_PB_DISCI(c,t,12)*0.000010+C_PB_DISCI(c,t,13)*0.
000005+C_PB_DISCI(c,t,14)*0.000001+C_PB_DISCI(c,t,15)*0.0000005+C_PB_DISCI(
c,t,16)*0.0000001+C_PB_DISCI(c,t,17)*0.00000001+C_PB_DISCI(c,t,18)*0.000000
001;
    moment_3 =
C_PB_DISCI(c,t,0)+C_PB_DISCI(c,t,1)+C_PB_DISCI(c,t,2)+C_PB_DISCI(c,t,3)+C_P
B_DISCI(c,t,4)+C_PB_DISCI(c,t,5)+C_PB_DISCI(c,t,6)+C_PB_DISCI(c,t,7)+C_PB_D
ISCI(c,t,8)+C_PB_DISCI(c,t,9)+C_PB_DISCI(c,t,10)+C_PB_DISCI(c,t,11)+C_PB_DI

```



```
SCI(c,t,12)+C_PB_DISCI(c,t,13)+C_PB_DISCI(c,t,14)+C_PB_DISCI(c,t,15)+C_PB_D
ISCI(c,t,16)+C_PB_DISCI(c,t,17)+C_PB_DISCI(c,t,18);
    if (moment_3>0.&&moment_4>0.)
    {
        diameter=moment_4/moment_3;
    }
    else
    {
        diameter=0.000000001;
    }

    return diameter;
}
```


BIBLIOGRAPHIE

1. Adachi, Y., Cohen Stuart, M. A. et Fokkink, R. —Kinetics of turbulent coagulation studies by means of end-over-end rotation". *Journal of colloid and interface science*. 165(1994): 310-317.
2. Alder, B. J. et Wainwright T. E. —Studies in Molecular Dynamics II: Behaviour of a Small Number of Elastic Spheres". *J. Chem. Phys.* 33(1990): 1439.
3. Aldaco, R., Garea, A. et Irabien, A. —Calcium fluoride recovery from fluoride wastewater in a fluidized bed reactor". *Water Research*. 41(2007)4: 810-818
4. Aldaco, R., Garea, A., Fernández, I. et Irabien, A. —Resources reduction in the fluorine industry: fluoride removal and recovery in a fluidized bed crystallizer". *Clean Techn Environ Policy*. 10(2008)10: 203-210.
5. Anderson, T. B. et Jackson, R. —A Fluid Mechanical Description of Fluidized Beds". *I & EC Fundam.* 6 (1967): 527-534.
6. Armenante, P.M. Kirwan, D.J. —Mass transfer to microparticles in agitated systems". *Chem. Eng. Sci.* 44(1989): 2781-2796.
7. Baldyga, J. —Turbulent Mixer Model with application to homogenous, instantaneous chemical reactions". *Chemical Engineering Science*, 44(1989)5: 1175-1182.
8. Baldyga, J. et Makoski, L. "Interaction between Mixing, Chemical reactions, and Precipitation." *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005): 5342-5352.
9. Baldyga, J. et Jasinka, M. "Effects of fluid motion and mixing on particle agglomeration and coating during precipitation." *Chemical Engineering Science* 60 (2005): 2167-2178.
10. Baldyga, J. et Wojciech, O. "Barium sulphate precipitation in a pipe - an experimental study and CFD modelling." *Chemical Engineering Science* 56 (2001 a): 2435-2444.
11. Baldyga, J. et Wojciech, O. "Some hydrodynamic aspects of precipitation." *Powder Technology* 121 (2001 b): 9-19.
12. Bénet, N., Muhr, H., Plasari, E., et Rousseaux, J. M. "New technologies for the precipitation of solid particles with controlled properties." *Powder Technology* 128 (2002): 93-98.
13. Boistelle, R., Astier, J. P. —Crystallisation mechanism in solution". *Journal of crystal growth*. 90(1998): 14-30.
14. Bramley, A.S., Hounslow, M.J. et Ryall, R.L. —Aggregation during precipitation from solution: A method for extracting rates from experimental data". *Journal of Colloid and Interface Science*. 183(1996)1: 155-165
15. Brandani, S. et Zhang, K. "A new model for the prediction of the behaviour of fluidized beds." *Powder Technology* 163 (2006): 80-87.
16. Briesen, H. "Hierarchical Characterization of aggregates for Monte Carlo Simulations." *AIChE Journal* 52, no. 7 (2006): 2436-2446.

17. Brunisma, O. S. L., Seckler, M. M. et van Rosmalen, G. M. "Phosphate removal in a fluidized bed I. Identification of physical processes." *Wat. Res.* 30(1996)7: 1585-1588.
18. Bromley, L. A. Thermodynamics Properties of strong electrolytes in aqueous solutions, *AIChE Journal* 19(1973)2: 313-320.
19. Burton, W. K. Cabrera, F.C. Frank, F. C. The growth of crystals and the equilibrium structure of their surface, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London.* 243(1951): 299-358.
20. Cao, M., Wu, X., He, X. et Hu, C. —Microemulsion-Mediated Solvothermal Synthesis of SrCO₃ Nanostructures". *Langmuir* 21(2005) : 6093-6096.
21. Camp, T. R. et Stein, P. C. "Velocity gradients and internal work in fluid motion ". *J. Boston Soc. Civ. Eng.* 30(1943): 219.
22. Cate, A ten, J J Derksen, H J. M Kramer, G M van Rosmalen, and H E. A Van den Akker. "The microscopic modelling of hydrodynamics in industrial crystallisers." *Chemical Engineering Science* 56 (2001): 2495-2509.
23. Chapman, S. et Cowling, T. G. —The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases". *Cambridge University Press.* Cambridge, England, 3^{ème} édition, 1990.
24. Chen, P.-C. Cheng, G.Y., Kou, M.H., Shia, P.Y., Chung, P.O. —Nucleation and morphology of barium carbonate crystals in a semi-batch crystallizer". *Journal of Crystal Growth.* 226(2001): 458–472.
25. Chen, Aihua, John R Grace, Norman Epstein, and Jim C Lim. "Steady state dispersion of mono-size, binary and multi-size particles in a liquid fluidized bed classifier." *Chemical Engineering Science* 57 (2002): 991-1002.
26. Chen, J. P. et Yu, H. "Lead removal from synthetic wastewater by crystallisation in a fluidized-bed reactor." *J. Environ. Sci. Health A35*(2000)6: 817-835.
27. Chen, Ming Quayer, Chyi Hwang, and Yen Ping Shih. "A wavelet-Galerkin Method for solving population balance equations." *Computers chem engng* 20(1996)2: 131-145.
28. Chen, P, J Sanyal, and M P Dudokovic. "CFD modeling of bubble columns flow: implementation of population balance." *Chemical Engineering Science* 59(2004): 5201-5207.
29. Clifford, Y, Jenn Fang Wu, and Cheng Yi Shih. —Crystal Growth Mechanism of size dependent systems in a fluidized bed". *Journal of chemical engineering of Japan* 23(1990)5: 562-567.
30. Coste, J. et Courdec, J.P. —Study by laser Doppler anemometrie of the turbulent flow induced by a Rushton turbine in a stirred tank. Influence of the size of the mean flow and turbulence (Unit I), the spectral analysis of turbulence (Unit II)". *Chem. Eng. Sci.* 10(1988): 2751-2772.
31. Cruz, E, F R Steward, and T Pugsley. "New closure models for CFD modeling of high density circulating fluidized beds." *Powder Technology.* 169(2006): 115-122.

32. Dandea, A. Maîtrise de la précipitation des polymorphes du carbonate de calcium en vue de la conception d'un procédé de purification en réacteur à lit fluidisé. *Thèse INPL*. 2006
33. Deen, N G, M Van Sint Annaland, M A Van der Hoef, and J A. M Kuipers. "Review of discrete particule modeling of fluidized beds." *Chemical Engineering Science* 62 (2007): 28-44.
34. Derksen, J. J., E. D. Hollander, H.M.J. Kramer, G. M. Van Rosmalen, and H. E. A. Van den Akker. "A numerical study on orthokinetic agglomeration in stirred tanks." *Powder technology* 130 (2003): 169-173.
35. Dinamani, M. Vishnu Kamath, P. and Seshadri, R. —"Electrodeposition of BaCO₃ Coatings on Stainless Steel Substrates". *Crystal Growth & Design*, 3(2003): 417-423.
36. Ding, J. et Gidaspow, D. —"A Bubbling Fluidization Model Using Kinetic Theory of Granular Flow." *AIChE J.* 36(1990)4: 523-538.
37. Dirksen, J.A. et Ring T. A. Fundamentals of crystallization: Kinetic effects on particle size distributions and morphology. *Chem Eng Sci.* 45(1991): 2381-2427.
38. Dorao, C A, and H A Jakobsen. "Numerical calculation of the moments population balance equation." *Journal of Computational and Applied Mathematics* 196 (2006): 619-633.
39. Doroodchi, E, D F Fletcher, and K P Galvin. "Influence of inclined plates on the expansion behaviour of particle suspensions in a liquid fluidised bed." *Chemical Engineering Science* 59 (2004): 3559-3567.
40. Doroodchi, E, K P Galvin, and D F Fletcher. "The influence of inclined plates on expansion behaviour of solid suspensions in a liquid fluidised bed - a computational fluid dynamics study." *Powder Technology* 156 (2005): 1-7.
41. Doss, Nizar, Hervé Muhr, and Edouard Plasari. "Influence du mode de mise au contact des fluides réactifs sur la qualité des précipités. Cas du carbonate de baryum." *Récents Progrès en Génie des Procédés*, no. 92 (2005).
42. Drew, D. A. and Lahey, R. T. —"Particle Two-Phase Flow". *Butterworth-Heinemann*, Boston, (1993): 509-566
43. Elimelech, M., Gregory, J., Jia, X. et Williams, R. A. —"Particle deposition and aggregation: Measurement, modeling and simulation". *Butterworth-Heinemann*, London (1995)
44. Enwald, H, E Peirano, and A E Almstedt. "Eulerian two-phase flow theory applied to fluidization." *Int. J. Multiphase Flow* 22 (1997): 21-66.
45. Ergun, S. —"Fluid flow through packed columns". *Chem. Eng. Progress.* 48(1952): 89-94.
46. Fan, Rong, Daniele L Marchisio, and Rodney O Fox. "Application of the direct quadrature method of moments to polydisperse gas-solid fluidized beds." *Powder Technology* 139 (2004): 7-20.

47. Farmer, Richard, Ralph Pike, and Gary Cheng. "CFD analyses of complex flows." *Computers and Chemical Engineering* 29 (2005): 2386-2403.
48. Fletcher, David Frederick, and Catherine Xuereb. "Mécanique des fluides numérique." In *Techniques de l'ingénieur*, 1-11.
49. Fox, R. O. "The Lagrangian spectral relaxation model and of the scalar dissipation in homogeneous turbulence". *Physics of fluids*. 9(1997): 2364-2386.
50. Fox, Rodney O. "On the relationship between Lagrangian micromixing models and computational fluid dynamics." *Chemical Engineering and processing* 37 (1998).
51. Fox, R. O. "The Lagrangian spectral relaxation model for differential diffusion in homogeneous turbulence". *Physics of fluids*. 11(1999)6: 1550-1571.
52. Frances, C, B Biscans, and C Laguerie. "Modelling of a continuous fluidized-bed crystallizer effects of mixing and segregation on crystal size distribution during the crystallization of tetrahydrate sodium perborate." *Chemical engineering science* 49(1994)19: 3269-3276.
53. Gidaspow, D. Bezburuah, R. et Ding, J. "Hydrodynamics of Circulating Fluidized Beds, Kinetic Theory Approach". *Fluidization VII, Proceedings of the 7th Engineering Foundation Conference on Fluidization*, (1992): 75-82.
54. Giesen, Andreas. "Specialty treatment: Crystallisation process enables low-cost fluoride removal." *Ultrapure Water*. (1999): 56-60.
55. Gordon, S. "Error bounds in equilibrium statistical mechanics". *Journal of Mathematical Physics*. 9(1968)5:655-663.
56. Grace, John R, and Fariborz Taghipour. "Verification and validation of CFD models and dynamic similarity for fluidized beds." *Powder Technology* 139 (2004): 99-110.
57. Gran, I. R. et Magnussen, B. F. "A numerical study of a bluff-body stabilized diffusion flame. Part 2. Influence of combustion modeling and finite rate chemistry". *Combustion Science and Technology*, 119(1996): 191-217.
58. Halfon, A. et Kaliaguine, S. "Alumina trihydrate crystallization - 2. A model of agglomeration". *Canadian Journal of Chemical Engineering*. 54(1976)3: 168-172.
59. Hjertager, L. K., Hjertager, B. H. and Solberg, T. "CD modelling of fast chemical reactions in turbulent liquid flows". *Computers and Chemical Engineering*. 26(2002): 507-515.
60. Houcine, I., Plasari, E., David, R. et Villermaux, J. Influence of mixing characteristics on the quality and size of precipitated calcium oxalate in a pilot scale reactor. *Chemical Engineering Research and design*. 75(1997) A2: 252-256.
61. Hounslow, M. J., Ryall, R. L. and Marshall, V. R. A. "Discretized Population Balance for Nucleation, Growth, and Aggregation". *AIChE Journal*, 34(1988)11: 1821-1832.
62. Hollander, E D, J J Derksen, H M. J Kramer, G M van Rosmalen, and H E. A van den Akker. "A numerical study on orthokinetic agglomeration in stirred tanks." *Powder Technology* 130 (2003): 169-173.

63. Hollander, E D, J J Derksen, O S. L Bruinsma, H E. A van den Akker, and G M van Rosemalen. "A numerical study on the coupling of hydrodynamics and orthokinetic agglomeration." *Chemical Engineering Science* 56 (2001): 2531-2541.
64. Hostomsky, J., Jones, A.G. —Crystallization and agglomeration kinetics of calcium carbonate and barium sulphate” *MSMPR crystallizer Proceedings of the 12th Symposium on Industrial Crystallization* 1(1993): 49-54.
65. Huang, H. Vermillion, B. A. Brown, L. C. Besenbruch, G. E. Goodin, D. T. Stemke, R. W. et Stephens, R. B. —Evaluation of Fluidized Beds for Mass Production of IFE Targets”. *Fusion Science and Technology*.47(2005)1: 46-55.
66. Ilievski, D. et White, E.T. —Agglomeration during precipitation: agglomeration mechanism identification for Al(OH)₃ crystals in stirred caustic aluminate solutions” *Chemical Engineering Science*. 49(1994)19: 3227-3239.
67. Ishii, M. —Thermo-fluid dynamic theory of two-phase flow”. *Eyrolles*, Paris; 1975.
68. Jackson, R. —Locally averaged equations of motion for a mixture of identical spherical particles and a Newtonian fluid”. *Chemical Engineering Science*. 52(1997)15:2457-2469
69. Jackson, R. —erratum: 'Locally averaged equations of motion for a mixture of identical spherical particles and a Newtonian fluid'(Chemical Engineering Sciences (19917)) 52 (2457-2469)”. *Chemical Engineering Science*. 53(1998)10:1955.
70. Jiradilok, Veeraya, Dimitri Gidaspow, Somsak Damronglerd, William J. Koves, and Reza Mostofi. "Kinetic theory based CFD simulation of turbulent fluidization of FCC particles in a riser." *Chemical Engineering Science* 61 (2006): 5544-5559.
71. Jones, Alan, Stelios Rigopoulos, and Rudi Zauner. "Crystallisation and precipitation engineering." *Computers and Chemical Engineering* 29 (2005): 1159-1166.
72. Kader, B.A. —Temperature and concentration profiles in fully turbulent boundary layers”. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 24(1981)9: 1541-1544.
73. Kaksonen, A H, M L Riekkola-Vanhanen, and J A Puhakka. "Optimization of metal sulphide precipitation in fluidized bed treatment of acidic wastewater." *Water Research* 37, no. 2 (2003): 255-266.
74. Karagiozov, C., Momchilova, D. —Synthesis of nano-sized particles from metal carbonates by the method of reversed mycelles” *Chem. Eng. Process*. 44(2005): 115-119.
75. Klein, Jean-Paul, Roland Boistelle, and Jacques Dugua. *Cristallisation industrielle: Aspects pratiques*. Vol. J B3, in *Techniques de l'ingenieur*, by ETI sciences et techniques. Editions TI, 1994.
76. Kolmogorov, A. N. —The local structure of turbulence in incompressible viscous fluid for very large Reynolds number”. *Akad. Nauk. U. S. S. R.* 30(1941): 301

77. Kurita, Yuji, Hideto Iida, and Isao Sekiguchi. "Fluidization characteristics of particles in conical fluidized bed granulators with vortex orifice." *Journal of Chemical Engineering of Japan* 30, no. 1 (1997): 166-169.
78. Kubota, N. T. Sekimoto, K. Shimizu, J. —"Precipitation of BaCO₃ in a semi-batch reactor with double-tube gas injection nozzle" *Crystal Growth* 102 (1990) 434-440.
79. Launder, B. E. and Spalding, D. B. 1972, Lectures in mathematical models of turbulence. Academic Press, London.
80. Lebowitz, J. L. —"Exact Solution of Generalized Percus-Yevick Equation for a Mixture of Hard Spheres". *The Phy. Rev.*, 133(1964) 4A: A895-A899.
81. Lettieri, Paola, Renzo Di Felice, Roberta Pacciani, and Olumuyiwa Owoyemi. "CFD modelling of liquid fluidized beds in slugging mode." *Powder Technology* 167 (2006): 94-103.
82. Li, S., Feindt, H., Giannaras, G., Scarpino, R., Salamone, S et Niedbala, R. S. —"Preparation, characterization, and fabrication of uniform coated Y₂O₃:RE³⁺ up-converting phosphor particles for biological detection applications". *Proc. SPIE*, 4809(2002)100.
83. Li, Yong, Jianping Zhang, and Liang-Shih Fan. "Numerical simulation of gas-liquid-solid fluidization systems using a combined CFD-VOF-DPM method: bubble wake behavior." *Chemical Engineering Science* 54 (1999): 5101-5107.
84. Liang, Wugeng, Shuliang Zhang, Jing Xu Zhu, Yong Jin, Zhiqing Yu, and Zhanwen Wang. "Flow characteristics of the liquid-solid circulating fluidized bed." *Powder Technology* 90 (1997): 95-102.
85. Limtrakul, Sunun, Jinwen Chen, Palghat A Ramachandran, and Milorad P. Dudokovic. "Solids motion and holdup profiles in liquid fluidized beds." *Chemical Engineering Science* 60 (2005): 1889-1900.
86. Limtrakul, Sunun, Milorad P Dudokovic, and Palghat A Ramachandran. "Solids motion and holdup profiles in liquid fluidized beds." *Chemical Engineering Science* 60 (2005): 1889-1900.
87. Litster, J. D., Smit, D. J. et Hounslow, M. J. —"Adjustable Discretization Population Balance for Growth and Aggregation". *AIChE Journal*, 41(1995): 3591-3603.
88. Lun, C. K. K. Savage, S. B. Jeffrey, D. J. et Chepur, N. —"Kinetic Theories for Granular Flow: Inelastic Particles in Couette Flow and Slightly Inelastic Particles in a General Flow Field". *J. Fluid Mech.* 140(1984):223-256.
89. Luo, J. Y., Issa, R. I., Gosman, A. D. Prediction of impeller-induced flows in mixing vessels using moving reference frames of reference. Dans IChemE Symposium series, pages 549-556, 1994.

90. Magnussen, B. F. and Hjertager, B. H. —On the mathematical modelling of turbulent combustion with special emphasis on soot formation and combustion". *16th International symposium on Combustion. The Combustion Inst.* 1976.
91. Magnussen, B. F. —On the Structure of Turbulence and a Generalized Eddy Dissipation Concept for Chemical Reaction in Turbulent Flow". *Nineteenth AIAA Meeting, St. Louis.* 1981.
92. Magnussen, B. F. —Modeling of pollutant formation in gas turbine combustors based on the eddy dissipation concept". *Eighteenth AIAA Meeting, Tianjin, China.* 1989.
93. Marchisio, Daniele L, A A Barresi, G Baldi, and Rodney O Fox. "Comparison between the classes method and the quadrature method of moments for multiphase flow." Alba, Italy: 8th conference "Multiphase flow in industrial plants", 2002.
94. Marchisio, Daniele L, R Dennis Vigil, and Rodney O Fox. "Quadrature method of moments for aggregation-breakage processes." *Journal of colloid and interface science* 258 (2003): 322-334.
95. Marchisio, Daniele L, R Dennis Virgil, and Rodney O Fox. "Implementation of the quadrature method of moments in CFD codes for aggregation-breakage problems." *Chemical Engineering Science* 58 (2003): 3337-3351.
96. Marchisio, Daniele L, and Rodney O Fox. "Solution of population balance equations using the direct quadrature method of moments." *Aerosol Science* 36 (2005): 43-73.
97. Marriet, C. http://iramis.cea.fr/lps/Phocea/Vie_des_labos/Ast/ast_technique.php?id_ast=348. Laboratoire Pierre Süe UMR 9956 CEA-CNRS date : 24-03-2009.
98. Massey, M.S., Davis, J.G., Sheffield, R.E., Ippolito, J.A. —Stuvite production from dairy wastewater and its potential as a fertilizer for organic production in calcareous soils". *ASABE - Proceedings of the International Symposium on Air Quality and Waste Management for Agriculture.* 2007.
99. McCabe, W. L. —Crystal growth in aqueous solution". *Industrial and engineering chemistry.* 20(1929): 30-33.
100. McGraw, R. —Description of aerosol dynamics by the quadrature method of moments". *Aerosol Science and Technology.* 27(1997)2 : 255-265.
101. Mersmann, A. —Calculation of interfacial tensions", *J. Cryst. Growth*, 102(1990): 841-847.
102. Mersmann, A. et Kind, M. —Chemical engineering aspects of precipitation from solution", *Chem Eng Technol.* 11(1988): 264-276.
103. Montastruc, L, C Azzaro-Pantel, B Biscans, M Cabassud, and S Domenech. "A thermochemical approach for calcium phosphate precipitation modeling in a pellet reactor." *Chemical Engineering Journal* 94 (2003): 41-50.
104. Montastruc, L, C Azzaro-Pantel, L Pibouleau, and S Domenech. "Use of genetic algorithms and gradient based optimization techniques for calcium phosphate precipitation." *Chemical Engineering and Processing*, no. 43 (2004): 1289-1298.

105. Montastruc, Ludovic. "Modélisation et optimisation d'un réacteur en lit fluidisé de déphosphatation d'effluents aqueux." *These*. Toulouse: Institut National Polytechnique de Toulouse, 2003.
106. Navier, C. —Mémoire sur les lois du mouvement des fluides —Mem. Acad. Sci. Inst. France 6, no; 2 (1822), pp. 375-394
107. Oberkampf, William L, and Timothy G Truncano. "Verification and validation in computational fluid dynamics." *Progress in Aerospace Sciences* 38 (2002).
108. Ogawa, S. Umemura, A. et Oshima, N. —On the Equation of Fully Fluidized Granular Materials". *J. Appl. Math. Phys.*, 31(1980): 483.
109. Packter, A.J. —Precipitation of sparingly soluble alkane-earth metal and lead salts: Nucleation and growth orders during the induction period" Chem. Soc. A (1968) 859-862.
110. Peglow, Mirko, et al. "A generic population balance model for simultaneous agglomeration and drying in fluidized beds." *Chemical Engineering Science* 62 (2007): 513-532.
111. Perry G. —Chemical engineers Handbook". *McGraw Hill*. 1999.
112. Pont, V, K Saleh, D Steinmetz, and M Hémati. "Influence of the physicochemical properties on the growth of solid particles by granulation in fluidized bed." *Powder Technology* 120 (2001): 97-104.
113. Pope, S.B. —Computationally efficient implementation of combustion chemistry using in situ adaptive tabulation". *Combustion Theory and Modelling*. 1(1997)1:41-63.
114. Puel, François, Stéphane Veessler, and Denis Mangin. "Cristallisation Aspects théoriques." In *Techniques de l'ingénieur*.
115. Randolph, A. D. et Larson, M. A." Theory of Particulate Processes: Analysis and Techniques of Continuous Crystallization". Academic Press, San Diego, CA, 1971.
116. Ramkrishna, D. *Population balances*. London: Academic Press, 2000.
117. Renganathan, T, and K Krishnaiah. "Spatio-temporal evolution of void fraction in liquid-solid inverse fluidized bed." *Chemical Engineering Science* 62 (2007): 328-338.
118. Richardson, J F, and W N Zaki. "Sedimentation and fluidization. Part I." *Trans. Int. Chem. Engrs* 32 (1954): 35-53.
119. Robling, G. Microscopie. Microscopie électronique. *Techniques de l'ingénieur*. R6710(1998).
120. Rouseaux, J-M, Ch Vial, H Muhr, and E Plasari. "Experimental and CFD characterization of mixing in a novel Sliding-surface Mixing device." *10th European Conference on Mixing*. Delft: H. E. A van den Akker and J. J. Derksen, 2000. 305-312.
121. Rouseaux, J M, C Vial, H Muhr, and E Plasari. "CFD simulation of precipitation in the sliding-surface mixing device." *Chemical Engineering Science* 56 (2001): 1677-1685.
122. Rozen, A, R A Bakker, and J Baldyga. "Application of an integral method to modelling of laminar micromixing." *Chemical Engineering Journal* 84 (2001): 413-428.

123. Salvatori, Fabien. "Les procédés de précipitation polyphasiques: De l'étude des mécanismes fondamentaux à la modélisation." *Thèse*. Nancy: INPL, 2003.
124. Salvatori, Fabien, Hervé Muhr, and Edouard Plasari. "A new solution for closure problem in crystalization modeling using moments method." *Powder Technology*, no. 157 (2005): 27-32.
125. Salvatori, Fabien, hervé Muhr, Edouard Plasari, and Jean Michel Bossoutrot. "Determination of nucleation and crystal growth kinetics of barium carbonate." *Powder Technology* 128 (2002): 114-123.
126. Schaeffer, D.G. —"Instability in the evolution equations describing incompressible granular flow". *Journal of Differential Equations*. 66(1987)1: 19-50.
127. Schwarzer, Hans Christoph, and Wolfgang Peukert. "Prediction of aggregation kinetics based on surface properties of nanoparticles." *Chemical Engineering Science* 60 (2005): 11-25.
128. Schwazer, Hans Christoph, Florian Schwertfirm, Michael Manhart, Hans Joachim Schmid, and Wolfgang Peukert. "Predictive simulation of nanoparticule precipitation based on the population balance equation." *Chemical Engineering Science* 61 (2006).
129. Seckler, M. M. —"Calcium phosphate precipitation in a fluidized bed" Ph.D Thesis. Delft University of thecnology, 1994.
130. Seckler, M M, M L. J van Leewen, O S. L Bruinsma, and G M van Rosmalen. "Phosphate removal in a fluidized bed - II. Process Optimization." *Wat. Res.* 30, no. 7 (1996 b): 1589-1596.
131. Seckler, M M, O S. L Bruinsma, and G M van Rosmalen. "Calcium phosphate precipitation in a fluidized bed in relation to process conditions: A black box approach." *Wat. Res.* 30, no. 7 (1996 c): 1677-1685.
132. Seckler, M M, O S. L Brunisma, and G M van Rosmalen. "Crystallisation of calcium and magnesium phosphates in a fluidized bed." *Crystal Properties and Preparation* 36-38 (1991): 263-272.
133. Sekler, M M, O S. L Bruinsma, and G M Van Rosmalen. "Phosphate removal in a fluidized bed-I. Identification of physical processes." *Wat. Res.* 30, no. 7 (1996): 1585-1588.
134. Sellami, J, H Muhr, and E Plasari. "Mise en oeuvre d'un procédé de précipitation en réacteur à lit fluidisé." *Process manutention*, no. 38: 44-46.
135. Sellami, Jawhar, Imed Ataallah, Hervé Muhr, and Edouard Plasari. "Experimental study on mixing and precipitation in a fluidized bed reactor." *Powder Technology* 157 (2005): 163-167.
136. Shakourzadeh, Khalil. "Techniques de Fluidisation." In *Techniques de l'ingénieur*.
137. Smoluchowski, M. —"Versuch eine matematischen theorie der koagulationskinetick kolloider lösungen". *Zeitschrift für physikalische chemie*. 92(1917): 129-168.
138. Söhnel, Otakar, and John Garside. *Precipitation: Basic principles and industrials applications*. Oxford: Butterwoth Heinemann, 1992.

139. Söhnel, O., Matějčková, E. —Bath precipitation of alkaline earth carbonates. Effect of reaction conditions on the filterability of resulting suspensions". *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*. 20 (1981) 525-528
140. Sommer de Gelicourt, Y. "Précipitation Turbulente d'Oxalate d'Uranium en Réacteur Vortex." *Thèse*. Nancy: INPL, 2004.
141. Stokes, G.G. On the theories of the internal friction of fluids in motion, and of the equilibrium and motion of elastic solids *Trans. Cambridge Philos. Soc.* 8(1845) : 287-305
142. Syamlal, M. Rogers, W. et O'Brien T. J. MFIX Documentation: Volume 1, Theory Guide. *National Technical Information Service*, Springfield, VA, 1993. DOE/METC-9411004, NTIS/DE9400087.
143. Tai, Clifford, W C Chien, and C Y Chen. "Crystal growth kinetics of calcite in a dense fluidized bed crystallizer." *AIChE Journal* 45(1999) 8.
144. Tan, H S, A D Salman, and M J Hounslow. "Kinetics of fluidized bed melt granulation - II: Modeling the net rate of growth." *Chemical Engineering Science* 61 (2006): 3930-3941.
145. Utikar, Ranjeet P, and Vivek V Ranade. "Single jet fluidized beds: Experiments and CFD simulations with glass and polypropylene particles." *Chemical Engineering Science* 62 (2007): 167-183.
146. van Leeuwen, M L. J, O S. L Bruinsma, and G M van Rosmalen. "Influence of mixing on the product quality in precipitation." *Chemical Engineering Science* 51, no. 11 (1996): 2595-2600.
147. van Wachem, B G. M, and A E Almstedt. "Methods for multiphase computational fluid dynamics." *Chemical Engineering Journal* 1996 (2003): 81-98.
148. Vicum, Lars, Stefan Ottiger, Marco Mazzotti, Lukasz Makowski, and Jerzy Baldyga. "Multi-scale modeling of a reactive mixing process in a semibatch stirred tank." *Chemical Engineering Science* 59 (2004): 1767-1781.
149. Villermaux: Micromixing phenomena in stirred reactor, *Encyclopedia of fluid mechanics*. Gulf publishing compagny, Texas, 1986.
150. Weber, Sarah, Cedric Briens, Franco Berruti, Eduard Chan, and Murray Gray. "Agglomerate stability in fluidized beds of glass beads and silica sand." *Powder Technology* 165 (2006): 115-127.
151. Wei, H, and J Garside. "Application of CFD modelling to precipitation systems." *ICHEME* 75 (1997): 219-227.
152. Wei, Hongyuan, Wei Zhou, and John Garside. "Computational Fluid Dynamics Modeling of the Precipitation Process in a semibatch crystallizer." *Ind Eng Chem* 40 (2001): 5255-5261.
153. Wen, C. Y. et Yu, Y. H. "Mechanics of fluidisation" *AIChE symp.* 62(1966): 100-111.
154. Wojcik, Janusz A. "Modelling of fluidized bed crystallizers." *Industrial Crystallization*, 1999.
155. Wu, H., Patterson, G. —Laser doppler measurements of turbulent flow parameters in a stirred mixer". *Chem. Eng. Sci.* (1989): 44.10

156. Yu, S.H., Clfen, H., Xu,A.W., Dong, W.F. –Complex Spherical BaCO₃ Superstructures Self-Assembled by a Facile Mineralization Process under Control of Simple Polyelectrolytes”. *Cryst. Growth Des.* 4(2004):33-37.
157. Zauner, Rudolf, and Alan G Jones. "On the influence of mixing on crystal precipitation processes - application of the segregated feed model." *Chemical Engineering Science* 57 (2002): 821-831
158. Zhang, Q., Chen, C., Fang, L. —Synthesis of thorny BaCO₃ dendritic structures via a simple PEG-assisted method” *Materials Chemistry and Physics.* 111(2008): 191–194
159. Zhao, Haibo, and Chuguang Zheng. "Monte Carlo slution of wet removal of aerosols by precipitation." *Atmospheric Enviroment.* 40(2006): 1510-1525.
160. Zhou, Ping, Ju-Chang Huang, Alfred W F Li, and Shirly Wei. "Heavy Metal Removal from wastewater in fluidized bed reactor". *Wat. Res.* 33, no. 8 (1999): 1918-1924.
161. Zukoski, C F, D F Rosenbaum, and P C Zamora. "Aggregation in precipitation reactions: stability of Primary Particules." *IChem* 74 (1996): 723-731.

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur Angelo CHIANESE, Professeur, Universita di Roma "LaSapienza", Italie

Monsieur Jean-Paul KLEIN, Professeur, Université Claude Bernard Lyon 1, Villeurbanne

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Madame FERNANDEZ MOGUEL Leticia

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Modélisation par CFD de la précipitation du carbonate de baryum en réacteur à lit
fluidisé"**

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX

en vue de l'obtention du titre de :

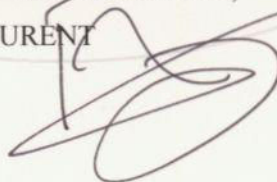
DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Génie des Procédés et des Produits** »

Fait à Vandoeuvre, le 02 novembre 2009.

Le Président de l'I.N.P.L.,

F. LAURENT



Modélisation par CFD de la Précipitation du Carbonate de Baryum en Réacteur à Lit Fluidisé

Résumé

Mots-clés : précipitation, carbonate de baryum, réacteur à lit fluidisé, CFD, bilan de population, méthode des classes

La mécanique des fluides numérique (CFD) est utilisée pour modéliser la précipitation du carbonate de baryum dans un réacteur à lit fluidisé. L'étude est divisée en deux parties : la modélisation de l'hydrodynamique du réacteur et la modélisation de la précipitation du carbonate de baryum. Pour ces deux parties, les modèles sont validés par l'expérience. Dans la première partie de l'étude, des réactions instantanées de neutralisation en absence et en présence de particules solides inertes sont mises en œuvre dans le réacteur à lit fluidisé. Pour représenter la réaction chimique dans la phase liquide, plusieurs modèles sont testés : le modèle *Eddy Dissipation* (EDM), le modèle *Eddy Dissipation Concept* (EDC) et le modèle modifié *Eddy Dissipation- Multiple Time Scale turbulent mixer* (EDM-MTS). Le modèle qui donne la meilleure prédiction de la réaction chimique est choisi : il s'agit du modèle EDM-MTS, qui demande aussi le moins de temps de calcul. Dans la deuxième partie, l'équation de bilan de population est incorporée au code de calcul pour prédire la distribution de taille des particules (PSD). La méthode des classes est implémentée couplée avec le modèle des écoulements multiphasiques *Eulérien-Eulérien*, le modèle de turbulence k-ε et le modèle *EDM-MTS*. Les cinétiques de précipitation de BaCO₃ sont incluses dans le modèle. Des expériences de précipitation du BaCO₃ en réacteur à lit fluidisé permettent de valider le modèle de CFD développé. La PSD donnée par le modèle de CFD est en bonne concordance avec les résultats expérimentaux.

CFD Simulation of Barium Carbonate Precipitation in a Fluidized Bed Reactor

Abstract

Keywords: precipitation, population balance equation, fluidized bed reactor, CFD, discrete method.

Computational Fluid Dynamics (CFD) techniques are used to model the precipitation of Barium Carbonate in a solid-liquid fluidized bed reactor. The study is divided in two sections: The hydrodynamic behavior and the barium carbonate precipitation. The CFD model is validated with experimental results for both cases. In the first part, a neutralization reaction in the fluidized bed column with and without solids is carried out. In order to simulate the liquid phase reaction, the *Eddy Dissipation Model* (EDM), the *Eddy Dissipation - Multiple Time Scale turbulent mixer model* (EDM-MTS) and the *Eddy Dissipation Concept* (EDC) reaction models are tested. The model EDM-MTS is chosen for giving the best approach and for being the less computationally expensive. In the second part, the population balance equation is added to the model in order to calculate the Particle Size Distribution (PSD) in the fluidized bed reactor. The discrete method is chosen to solve the population balance equation coupled with the multi-phase Eulerian-Eulerian model, the k-ε turbulence model and the EDM-MST model. The nucleation, growth and aggregation kinetics of BaCO₃ are included in the precipitation model. The experimental BaCO₃ precipitations realized in a fluidized bed reactor allowed the CFD precipitation model validation. The PSD obtained by CFD are in good agreement with the experimental PSD.
