HAL
open science

Caractérisation chimique du micromélange par la réaction iodure-iodate : application aux milieux visqueux et aux suspensions liquide-solide

Pierrette Guichardon

▶ **To cite this version:**

Pierrette Guichardon. Caractérisation chimique du micromélange par la réaction iodure-iodate : application aux milieux visqueux et aux suspensions liquide-solide. Alimentation et Nutrition. Institut National Polytechnique de Lorraine, 1996. Français. NNT : 1996INPL163N . tel-01751149

HAL Id: tel-01751149

https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751149

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.

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

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

1360089913

96 INPL 168 N

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
ENSIC

[M] 1996 GUICHARDON, P.

THESE

Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

présentée en vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR

de

L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

CARACTERISATION CHIMIQUE DU MICROMELANGE PAR LA REACTION IODURE-IODATE

Application aux milieux visqueux et aux suspensions liquide-solide

par

Pierrette GUICHARDON
Ingénieur ENSIC

SOUTENUE LE 20 DECEMBRE 1996 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

Rapporteurs:	A. W. NIENOW
	A. M. WILHELM
Examinateurs:	J. VILLERMAUX
	R. DAVID
	L. FALK
	N. MIDOUX
	C. TONDRE

A mes grands-parents

A mes parents et beaux-parents

A mes frère et soeur, beaux-frères et belle-soeur

A Jean

" Ils croyaient que si l'on cuisait un métal pendant des années et des années, celui-ci finirait par se libérer de toutes ses propriétés spécifiques, et qu'alors il ne resterait plus à sa place que l'Ame du Monde.
J'ai appris que de nombreux alchimistes [...] ont fini par découvrir l'Ame du Monde, la Pierre Philosophale, l'Elixir de longue vie. Mais j'ai appris surtout, que ces choses sont si simples qu'elles peuvent être gravées sur une émeraude."

Paulo Coelho. "L'alchimiste".

REMERCIEMENTS

J'ai débuté cette étude en octobre 1993 au sortir de ma formation en génie des procédés. Durant les 3 années qu'elle a nécessitées, j'ai été accueillie au sein du Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (LSGC) à Nancy, dans le groupe Génie de la Réaction Chimique et sous la direction de J. Villermaux et de L. Falk.

J'adresserai, en premier lieu, mes remerciements au professeur J. Villermaux. Ceux-ci sont bien entendu teintés de reconnaissance pour la confiance qu'il m'a accordée, pour la disponibilité dont il a fait preuve et ceci malgré le poids de ses nombreuses responsabilités. J'ai eu l'opportunité de présenter les résultats de mes travaux lors de congrès ainsi que de prendre part à une école d'été ("Mixing: Chaos and turbulence", Cargèse juillet 96). Je tiens aussi à accompagner ces remerciements de tous mes voeux de prompt rétablissement à J. Villermaux qui a tenu à relire ce manuscrit dans des conditions particulièrement pénibles.

Ces 3 ans de proche collaboration scientifique avec L. Falk m'ont énormément apporté. Conseils, soutien, disponibilité, qualités scientifiques et humaines, tel est le début d'une liste qui peut donner une idée de l'étendue de ma gratitude.

R. David n'a pas hésité à reprendre ce document dans des conditions délicates malgré le temps que lui réclame sa charge officielle. Ce geste m'a beaucoup touchée et je lui en remercie.

J'ai bien sûr une pensée toute particulière pour les membres du jury qui ont assuré le rapport de cette étude. Que A. M. Wilhelm et N. Nienow qui ont endossé cette charge reçoivent ici la preuve de ma reconnaissance. A N. Midoux, à C. Tondre et à R. David qui ont rejoint les membres du jury, merci pour votre disponibilité.

A nombre d'interrogations posées tout au long de ces 3 années, G. Schacchi, N. Midoux et P. Dupuis ont apporté des réponses éclairées de rigueur et de patience. Merci Messieurs pour cette aide précieuse.

Je tiens à associer à ces remerciements l'ensemble des personnels de l'atelier qui ont construit les cuves expérimentales et l'ensemble des stagiaires qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

Au moment de conclure ces remerciements, je ne peux oublier mes proches qui m'ont tant apporté: A mes amis, ceux de toujours, comme ceux qui sont apparus dans les moments difficiles. A ma famille, mes parents et leurs sacrifices, pour tout ce qu'ils ont fait depuis 26 ans pour que ce document voit le jour. A toi aussi Jean, un immense merci pour tes idées, pour tes conseils, pour ton soutien, pour ta compréhension, pour ta complicité...

RESUME

Le micromélange ou mélange à l'échelle moléculaire a une influence déterminante sur la qualité des produits, la sélectivité, le rendement de réactions d'importance industrielle comme certaines synthèses organiques, les réactions de polymérisation et de précipitation. Aussi l'optimisation du fonctionnement de réacteurs mettant en oeuvre de telles réactions nécessite de disposer d'outils permettant l'accès à l'état du micromélange. Dans ce but, nous avons développé une méthode chimique de caractérisation du micromélange: la réaction iodure-iodate. Notre investigation s'est orientée suivant trois directions.

Nous avons, tout d'abord, consolidé le protocole expérimental et proposons à terme une méthode "clef en main" de caractérisation du micromélange, méthode adaptable à tous types de mélangeurs. Nous avons aussi étudié les cinétiques des réactions mises en jeu.

La deuxième partie plus théorique concerne l'interprétation des résultats par les modèles de micromélange. Pour les mesures dans l'eau, nous avons utilisé le modèle d'incorporation et nous avons montré que les temps de micromélange obtenus sont pour une large gamme de conditions expérimentales (différentes concentrations de réactifs, différentes positions de l'injection, différentes vitesses d'agitation, réacteurs de capacités variées) en très bon accord avec ceux prédits par la théorie de la turbulence à partir de l'analyse spectrale.

Enfin, nous avons étendu l'utilisation de ce test aux milieux visqueux et aux suspensions liquide-solide afin d'appréhender l'influence des phénomènes de micromélange dans les réactions de polymérisation et de précipitation. Nous avons, en particulier, mis en évidence le ralentissement du micromélange au fur et à mesure que la viscosité augmente, ralentissement que nous pouvons décrire par un modèle couplé IEM/incorporation. De plus, nous avons montré pour nos conditions d'étude (fraction massique de solide inférieure à 6% et diamètre de particule compris entre 20 et 1300 μm) que la présence de billes de verre ne modifie pas de manière significative la qualité du micromélange.

ABSTRACT

Micromixing plays an important role in the product distribution and quality of fast multiple chemical reactions such as polymerization and precipitation processes. The aim of this study was to develop the iodide-iodate reactions system, a system of parallel-competing reactions which can be used as a "tracer reaction" to characterize micromixing.

First, the experimental method was established in order to study in water the influence of initial concentrations, stirring speed and feed location in reactors of 1 l, 20 l and 100 litres equipped with a 6 blades Rushton turbine. The results were interpreted by applying the incorporation model and the calculated micromixing times were found in agreement with the turbulence theory.

The iodide-iodate test reaction was also used in the presence of glycerin to determine the influence of viscosity on micromixing. Experiments were carried out in a 1 litre reactor and the viscosity was increased up to 170.10^{-3} Pa.s. It was shown that the segregation intensity increased with viscosity of the solution. Experimental results were well accounted for by a model involving two steps: incorporation and diffusion.

Finally, micromixing was characterized in liquid-solid suspensions of glass beads. In a 20 litres reactor, a range of solid concentrations in mass ($0\% < C_S < 6\%$) and sizes of particles ($20\ \mu m < d_p < 1300\ \mu m$) were examined and no significant influence of the presence of solid was detected on micromixing intensity.

SOMMAIRE

Remerciements.....VII
Resumé.....IX
Notations.....XVIII

PARTIE I
MESURE CHIMIQUE DU MICROMELANGE

CHAPITRE I
PROBLEMATIQUE ET ENJEU

I.1 LE MELANGE: DE L'ART A LA SCIENCE.....1
I.2 COMMENT CARACTERISER LA QUALITE DU MELANGE?.....4
I.2.1 Les méthodes physiques.....4
I.2.2 Les méthodes chimiques.....6
I.3 LE BUT DE L'ETUDE.....8
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....11

CHAPITRE II
PERFORMANCES DU SYSTEME IODURE-IODATE DANS LA CARACTERISATION DU MICROMELANGE

II.1 INTRODUCTION.....13
II.2 FONCTIONNEMENT DU SYSTEME IODURE-IODATE.....13
II.2.1 Principe.....13
II.2.2 Dépouillement des résultats expérimentaux.....16
II.2.2.1 Analyse de l'iode par spectrophotométrie
II.2.2.2 Calcul de l'indice de ségrégation X_S
II.3 MISE EN OEUVRE DE LA REACTION TEST.....18
II.3.1 Caractérisation d'un système fermé: La cuve agitée.....18
II.3.1.1 Le protocole expérimental
II.3.1.2 Le temps d'injection
II.3.2 Caractérisation d'un système continu: le réacteur continu à deux alimentations séparées.....21
II.4 COMMENT ADAPTER LE PROTOCOLE A SON PROPRE MELANGEUR?.....23
II.4.1 Comment résoudre un problème de sensibilité?.....25
II.4.2 Comment résoudre un problème de mesure?.....26
II.4.3 Quelques précautions.....27
II.5 INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX.....29

II.5.1 En système fermé 30
II.5.1.1 Influence des concentrations des réactifs
II.5.1.2 Influence de la localisation de l'injection
II.5.2 En système ouvert.....31
II.6 CONCLUSION 33
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....34

CHAPITRE III
ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION DE DUSHMAN PAR SPECTROPHOTOMETRIE

III.1 INTRODUCTION 35
III.2 REVUE BIBLIOGRAPHIQUE 36
III.2.1 Une loi cinétique du 6ème ordre.....36
III.2.2 Une loi cinétique du 4ème ordre.....37
III.2.3 Une loi cinétique du 5ème ordre.....37
III.2.4 Une loi de vitesse à deux termes 38
III.3 DISPOSITIF EXPERIMENTAL.....38
III.3.1 Préparation des solutions.....38
III.3.2 Mesure de la vitesse de réaction 39
III.4 TRAITEMENT DES DONNEES 41
III.4.1 Equations bilans.....41
III.5 RESULTATS.....42
III.5.1 La méthode graphique 42
III.5.1.1 Influence de H^+
III.5.1.2 Influence de I^-
III.5.1.3 Influence de IO_3^-
III.5.2 La méthode d'optimisation.....45
III.6 DISCUSSION.....51
III.7 CONCLUSION 55
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....56

PARTIE II
MICROMELANGE ET THEORIE DE LA TURBULENCE

CHAPITRE IV
LE MELANGE TURBULENT

IV.1 INTRODUCTION 59
IV.2 LA THEORIE DE LA TURBULENCE 60
IV.2.1 Description du champ de vitesse 60
IV.2.1.2 La décomposition de Reynolds
IV.2.1.2 Approche statistique et analyse spectrale
IV.2.2 Description du champ de concentration 65
IV.2.3 Le temps de décroissance de ségrégation: la théorie de Corrsin... 69
IV.3 LES MODELES DE MICROMELANGE 71
IV.3.1 Le modèle d'incorporation 73
IV.3.1.1Description
IV.3.2 Le modèle de diffusion 76
IV.3.2.1 Description
IV.3.2.2 Mise en équations
IV.3.2.3 Résultats et comparaison avec le modèle d'incorporation
IV.3.3 Le modèle IEM 82
IV.4 CONCLUSION 83
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 84

CHAPITRE V
DE L'EXPERIENCE AU TEMPS DE MICROMELANGE

V.1 INTRODUCTION 87
V.2 LA PUISSANCE DISSIPEE DANS UN REACTEUR AGITE 87
V.2.1 La puissance moyenne 87
V.2.2 La puissance locale 89
V.2.2.1 La théorie de l'isotropie locale de Kolmogorov
V.2.2.2 Cas particuliers de la zone proche de l'agitateur
V.2.2.3 Les cartes de ϕ
V.3 INTERPRETATION PAR LE MODELE D'INCORPORATION 93
V.3.1 Influence des concentrations des réactifs 94
V.3.2 Influence du point d'injection 97
V.3.3 Influence de la taille du réacteur 99
V.5 CONCLUSION 101
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 102

PARTIE III
APPLICATIONS DU SYSTEME IODURE-IODATE

CHAPITRE VI
INFLUENCE DE LA VISCOSITE SUR LE MICROMELANGE

VI.1 INTRODUCTION 105
VI.2 COMPATIBILITE DE LA GLYCERINE AVEC LE MILIEU REACTIONNEL 106
VI.2.1. La glycérine, un acide et/ou une base? 107
VI.2.2 La glycérine, un oxydant et/ou un réducteur? 107
VI.2.3 Les réactions de substitution 108
VI.2.4 Influence de la glycérine sur les potentiels redox du couple eau/iode 109
VI.3 QUELQUES PROPRIETES PHYSIQUES DE LA GLYCERINE 109
VI.3.1. Viscosité des solutions eau/glycérine 109
VI.3.2 Transparence des solutions eau/glycérine 111
VI.3.3 Constante diélectrique des solutions eau/glycérine 111
VI.4 CINETIQUE DES REACTIONS EN PRESENCE DE GLYCERINE 112
VI.4.1 Dispositif expérimental et traitement des données 113
VI.4.2 Résultats 114
VI.4.2.1 La constante d'équilibre K_3
VI.4.2.2 La cinétique de la réaction
VI.4.3 Discussion 119
VI.4.3.1. Influence de la constante diélectrique
VI.4.3.2 Influence de la force ionique
VI.5 INFLUENCE DE LA VISCOSITE SUR LE MICROMELANGE 123
VI.5.1 Dispositif expérimental 123
VI.5.2 Résultats expérimentaux 124
VI.5.2.1 Influence du temps d'injection
VI.5.2.2. Influence de la vitesse d'agitation
VI.5.3 Comparaison avec les modèles de micromélange 126
VI.5.3.1 Le modèle incorporation-diffusion
VI.5.3.2 La puissance locale dissipée
VI.5.3.3 Résultats du modèle
VI.6 CONCLUSION 136
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 137

CHAPITRE VII
LE MICROMELANGE DAS UNE SUSPENSION LIQUIDE-SOLIDE
VII.1 INTRODUCTION 139
VII.2 DISPOSITIF EXPERIMENTAL 141
VII.3 CARACTERISATION DU COMPORTEMENT DU SOLIDE 144
VII.3.1 La vitesse minimale de mise en suspension 144
VII.3.2 Mesures de turbidité 145
VII.4 MESURES DE MICROMELANGE 148
VII.5 DISCUSSION 151
VII.6 CONCLUSION 153
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 155

CHAPITRE VIII
CARACTERISATION DU MELANGE LORS DE LA MISE EN CONTACT DES REACTIFS DANS UN PRECIPITEUR SEMI-CONTINU
VIII.1 INTRODUCTION 157
VIII.2 DESCRIPTION ET FONCTIONNEMENT DU PRECIPITEUR 157
VIII.2.1 Le précipiteur 157
VIII.2.2 Fonctionnement du précipiteur et influence des conditions de mélange 158
VIII.3 CARACTERISATION DE LA QUALITE DU MELANGE 159
VIII.3.1 Visualisation par une méthode de coloration/décoloration 159
VIII.3.2 Caractérisation par le système iodure-iodate 160
VIII.3.2.1 Mise en oeuvre du test
VIII.3.2.2 Résultats expérimentaux
VIII.3.2.3 Estimation des puissances dissipées
VIII.3.3 Conséquences sur le fonctionnement du précipiteur 166
VIII.4 CONCLUSION 167
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 168

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES 169

ANNEXE A
MODELISATION - MISE EN EQUATIONS ET RESOLUTION 173

ANNEXE B DESCRIPTION TECHNIQUE DES REACTEURS 179

ANNEXE C
CARACTERISATION CHIMIQUE DE LA MISE EN CONTACT DES REACTIFS DANS UN PRECIPITEUR SEMI-CONTINU 183

NOTATIONS

a	invariant stoechiométrique $=y_A-y_B$	[-]
B	constante de Batchelor	[-]
C'_j	concentration de l'espèce j avant mélange	[M]
C_0	concentration de référence	[M]
C_S	rapport massique du solide	[-]
d	diamètre interne du tube d'injection	[m]
d_p	diamètre de la particule solide	[m]
Do	densité optique	[-]
D	diamètre de l'agitateur	[m]
$\mathcal{D}$	diffusivité moléculaire	$[m^2.s^{-1}]$
e	invariant stoechiométrique $=y_D-y_S$	$[m^2.s^{-1}]$
E(k)	spectre du champ de vitesse	$[m^3.s^{-1}]$
$E_c(k)$	spectre du champ de concentration	$[mol^2.m^{-5}]$
f	invariant stoechiométrique $=y_D-y_T$	[-]
F	fonction objectif	[-]
F_j	flux de matière de l'espèce j	$[mol.s^{-1}]$
f_Z	coefficient d'activité de l'espèce Z	[-]
g(t)	fonction d'incorporation	[-]
G	indication brute du turbidimètre	[-]
H	hauteur de liquide dans le réacteur	[m]
I	force ionique	[M]
I_s	intensité de ségrégation	[-]
k_i	constante cinétique	$[M^{-4}.s^{-1}]$
k	longueur d'onde	$[m^{-1}]$
K_3	constante d'équilibre	$[M^{-1}]$
l	trajet optique	[m]
L	macroéchelle du champ de vitesse	[m]
L_c	macroéchelle du champ de concentration	[m]
M	unité de concentration	$[mol.dm^{-3}]$
m	ordre partiel par rapport à IO_3^-	[-]
n	ordre partiel par rapport à I^-	[-]
n_j	nombre de moles de l'espèce j	[mol]
n_Z	nombre de moles de l'espèce Z	[mol]
n_0	nombre de moles de référence	[mol]
N	vitesse d'agitation	$[s^{-1}]$
N_{mS}	vitesse minimale de mise en suspension	$[s^{-1}]$
p	ordre partiel par rapport à H^+	[-]

q	débit volumique	$[m^3.s^{-1}]$
$Q(r)$	fonction d'autocorrélation spatiale du champ de vitesse	[-]
$Q_c(r)$	fonction d'autocorrélation spatiale du champ de concentration	[-]
q	longueur de la pale	[m]
$\overline{q^2}$	énergie turbulente	$[m^2.s^{-2}]$
r	coordonnée radial	[m]
r_i	vitesse de la réaction i	$[M.s^{-1}]$
r_b	vitesse de réaction	$[M.s^{-1}]$
R_j	débit de production normé de l'espèce j $=\mathcal{R}_j/C_0$	$[s^{-1}]$
$\mathcal{R}_j$	débit net de production de l'espèce j	$[M.s^{-1}]$
T	diamètre interne du réacteur	[m]
t	temps	[s]
t_I	temps caractéristique du processus d'incorporation	[s]
t_μ	temps caractéristique du processus d'interaction	[s]
t_m	temps caractéristique de micromélange	[s]
t_r	temps caractéristique de réaction	[s]
t_S	temps caractéristique de décroissance de ségrégation	[s]
U	vitesse instantanée	$[m.s^{-1}]$
$\overline{U}$	vitesse instantanée moyenne	$[m.s^{-1}]$
u	vitesse fluctuante	$[m.s^{-1}]$
u'	valeur quadratique moyenne de la vitesse fluctuante	$[m.s^{-1}]$
u_t	vitesse terminale de chute	$[m.s^{-1}]$
V	volume	[m]
V_{inj}	volume de l'injection	$[m^3]$
w	épaisseur de la pâle	[m]
X_i	avancement généralisé de la réaction i	[-]
X_S	indice de ségrégation	[-]
x_V	fraction volumique de solide	[-]
y_j	nombre de moles normé de l'espèce j $=n_j/n_0$	[-]
z	coordonnée axial	[m]
z_i	valence de l'ion i	[-]
(Z)	concentration du réactif Z	[M]
$(Z)_0$	concentration initiale du réactif Z	[M]
α	rapport de micromélange	[-]
ε	coefficient d'extinction	$[m^2.mol^{-1}]$
ε	taux de dissipation d'énergie	$[W.kg^{-1}]$
ε_c	taux de dissipation de concentration	$[mol^2.m^{-6}.s^{-1}]$
ε_r	constante diélectrique	[-]

$\bar{\varepsilon}$	puissance moyenne dissipée	[W.kg^{-1}]
$\bar{\varepsilon}_s$	puissance moyenne dissipée dans la suspension liquide-solide	[W.kg^{-1}]
$\phi = \frac{\varepsilon}{\bar{\varepsilon}}$		[-]
λ	microéchelle du champ de vitesse	[m]
λ_B	échelle de Batchelor	[m]
λ_c	microéchelle du champ de concentration	[m]
λ_K	échelle de Kolmogorov	[m]
μ	viscosité dynamique	[Pa.s]
ν	viscosité cinématique	[m^2.s^{-1}]
ρ	masse volumique	[kg.m^{-3}]
ρ_S	masse volumique du solide	[kg.m^{-3}]
ρ_{Seq}	masse volumique équivalente de la suspension liquide-solide	[kg.m^{-3}]

Indice

A	$H_2BO_3^-$
B	H^+
D	I^-
E	IO_3^-
R	H_3BO_3
S	I_2
T	I_3^-

Nombre adimensionnel

$N_p = \frac{P}{\rho N^3 D^5}$	Nombre de puissance
$Re = \frac{\rho N D^2}{\eta}$	Nombre de Reynolds d'agitation
$Re_t = \frac{\rho u' \lambda}{\eta}$	Nombre de Reynolds turbulent
$Sc = \frac{\nu}{\mathcal{D}}$	Nombre de Schmidt

PARTIE I

CARACTERISATION CHIMIQUE DU MICROMELANGE

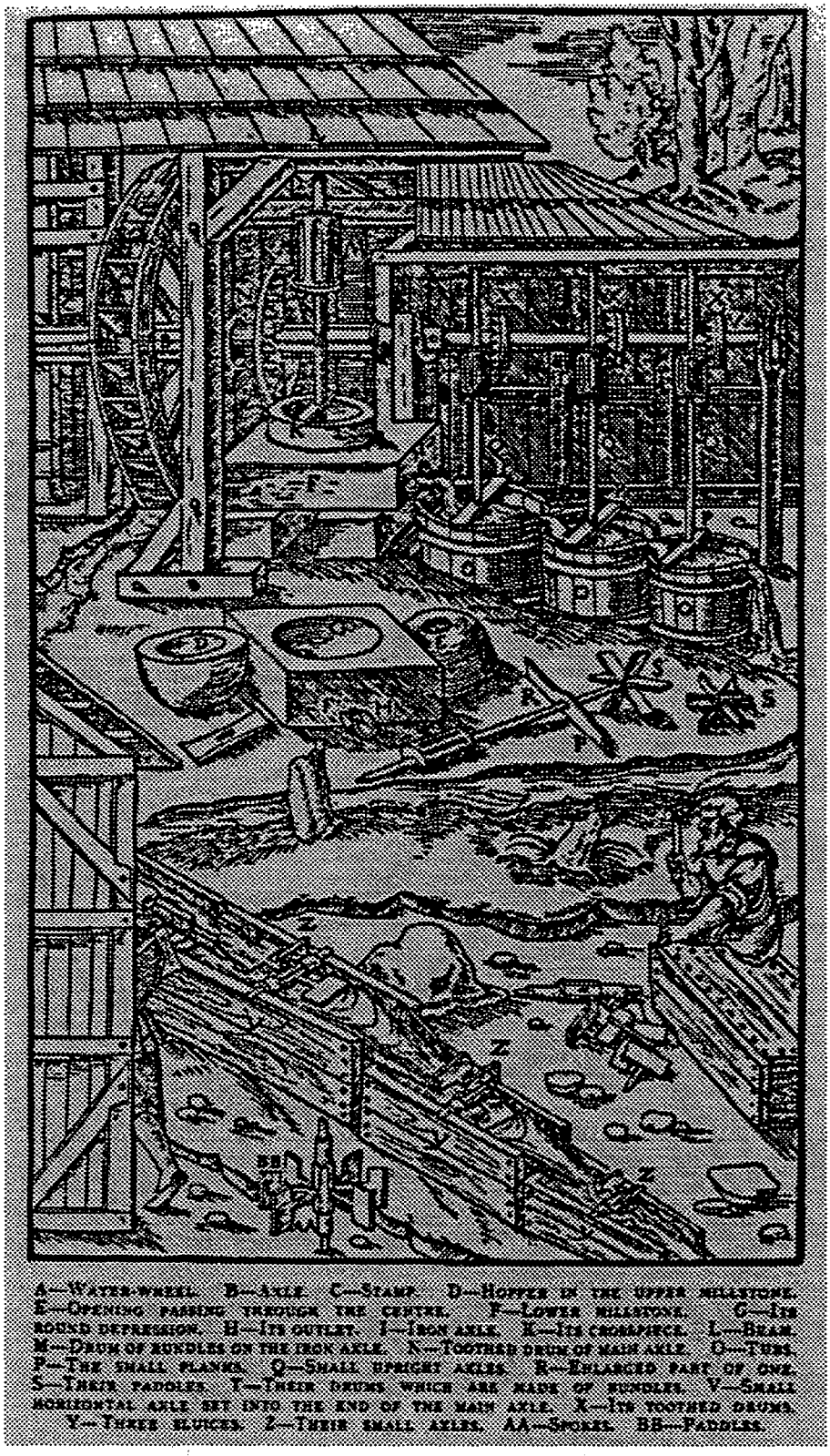


Figure I.1: Les diverses techniques de mélange au 16 siècle [Agricola 1556]

Chapitre I

PROBLEMATIQUE ET ENJEU

Au travers de ce premier chapitre, nous souhaitons présenter et discuter les points les plus importants pour la problématique de notre étude et non faire une revue bibliographique exhaustive du micromélange, de ses applications et des méthodes chimiques d'investigation.

I.1 LE MELANGE: DE L'ART A LA SCIENCE

Comme l'illustre la gravure ci-contre (Figure I.1), le mélange était déjà une préoccupation au 16ème siècle [Agricola 1556]. Les méthodes de mélangeage qui dérivaient des techniques traditionnelles n'étaient guère plus rudimentaires que celles que nous utilisons aujourd'hui. Pour preuve, la ressemblance frappante entre les bacs et agitateurs utilisés à cette époque et nos cuves agitées et mobiles d'agitation actuels!

Plus de 400 ans se sont écoulés et aujourd'hui, l'opération de mélangeage a conquis une place prépondérante dans toute les industries. C'est, par exemple, dans les industries alimentaire, pharmaceutique, cosmétique, dans les industries des polymères, des colles, du papier, des peintures... que l'évolution de l'agitation a été très sensible. Son rôle s'étant progressivement étendu pendant cette période, on entend maintenant par "agitation", un ensemble de processus très variés parmi lesquels on trouve:

- l'homogénéisation d'une phase liquide,
- la création d'une aire interfaciale entre deux phases non miscibles,
- le maintien en suspension d'un solide divisé au sein d'une phase fluide,
- l'augmentation du transfert de matière et de chaleur entre une phase solide et une phase liquide.

Prenons l'exemple d'un fermenteur industriel. Dans ce cas, seul un système d'agitation adapté permet à la fois l'oxygénation et la thermostatation optimales du milieu, nécessaires pour assurer l'ensemble des processus biologiques, sans perturbation du métabolisme des bactéries.

En fait, l'un des rôles les plus importants du mélange est de favoriser le contact entre des espèces réactives en vue de l'optimisation d'un processus qu'il soit physique ou chimique. Dans le cas d'une réaction chimique, la transformation des réactifs s'opère à l'échelle moléculaire et est, par conséquent, fortement conditionnée par l'agencement des molécules les

unes par rapport aux autres. On entrevoit ici, l'idée d'une échelle du mélange, celui-ci pouvant être achevé à l'échelle du réacteur (concentration homogène) sans pour autant être réalisé à l'échelle moléculaire. Cette distinction a amené à définir deux concepts:

- le macromélange, mélange à l'échelle du réacteur,
- le micromélange, mélange à l'échelle moléculaire.

Si, par exemple, on injecte une bouffée de réactif A dans un réacteur agité contenant au préalable une solution de B, compte tenu du cisaillement induit par le mobile d'agitation, cette quantité de A est fragmentée, dans un premier temps, en agrégats de taille macroscopique. Ceux-ci sont ensuite, entraînés dans le mouvement d'ensemble du fluide, mis en circulation (courants de recirculation) et dispersés dans le réacteur. La répartition spatiale des agrégats dans le réacteur constitue la phase de macromélange qui s'achève lorsque leur dispersion dans la totalité du volume laisse apparaître un fluide macroscopiquement homogène.

Maintenant, si l'on réduit l'échelle d'observation de la structure du fluide, on retrouve microscopiquement des hétérogénéités amenées, à leur tour, à disparaître au cours de la deuxième phase du mélange: le micromélange. Le micromélange représente l'ensemble des processus de mélange qui ont lieu à l'échelle moléculaire, échelle que nous préciserons par la suite. Cette notion de micromélange a vu le jour dans les années 50 suite aux travaux novateurs de Danckwerts [1959], Zwietering [1959] et Corrsin [1958]. Depuis cette époque, de nombreuses études ont été effectuées reconnaissant l'importance du micromélange dans le processus général de mélange. On s'est rendu compte, en effet, que le micromélange avait une influence déterminante sur la qualité des produits, la sélectivité, le rendement de réactions d'importance industrielle comme certaines synthèses organiques, les réactions de polymérisation, cristallisation et de précipitation. En particulier, dans le processus de précipitation, le mélange des jets réactifs influe sur la sursaturation puis sur tous les processus de nucléation et de croissance des cristaux produits. La phase initiale du mélange joue, dans ce cas, un rôle capital vis à vis de la morphologie et de la distribution en taille des cristaux obtenus. En général, il est avantageux de former des particules les plus monodisperses possible pour ensuite faciliter les opérations de lavage, filtration, séchage et conditionnement qui succèdent à la phase réaction.

Le mélange joue également un rôle en matière de sécurité; on peut citer à ce titre le tristement célèbre accident de Seveso, survenu en 1976 sur une unité de fabrication de 2-4-5 trichlorophénol. Les nombreuses simulations du réacteur postérieures à la catastrophe ont mis, en effet, en évidence la responsabilité d'un dysfonctionnement du système d'agitation dans l'apparition de points chauds qui déclenchèrent l'emballement des réactions puis l'explosion du réacteur [Theofanous 1983].

Ainsi, une bonne connaissance et une bonne maîtrise du mélange et du micromélange contribuent à:

- une qualité de produits mieux contrôlée,
- une utilisation plus rationnelle de l'énergie,
- une meilleure sécurité des procédés.

Pour répondre à cette demande industrielle présente et croissante depuis le début du 20ème siècle, l'art du mélangeage s'est enrichi de nombreux concepts scientifiques grâce au développement de la mécanique des fluides appliquée au génie des procédés. De considérables progrès ont notamment été possibles dans le domaine de l'étude du mélange par:

- le développement de la théorie de la turbulence,
- la caractérisation des écoulements par des grandeurs typiques (débit de pompage, débit de recirculation, puissance dissipée),
- l'extrapolation et le dimensionnement de réacteurs industriels,
- la modélisation mathématique des écoulements,
- la sophistication des techniques de mesure (Anémométrie Doppler Laser, Fluorescence induite par laser...),
- le développement de méthodes originales pour caractériser la qualité du micromélange.

Ce dernier point constitue le thème central de notre étude. En effet, l'intérêt que porte l'ingénieur des procédés aux processus de mélange et micromélange nous incite à développer des outils de caractérisation de ces phénomènes. Prenons l'exemple académique d'un ingénieur des procédés qui souhaite obtenir par injection de B dans A un produit R par une réaction {1} à laquelle malheureusement est couplée une réaction {2} parasite:

$$A + B \rightarrow R \qquad \{1\}$$
$$R + B \rightarrow S \qquad \{2\}$$

La formation de S va à l'encontre de l'objectif initial en diminuant la formation de R et oblige à ajouter dans le procédé une étape supplémentaire de séparation des produits S et R. Il est donc préférable de déterminer les conditions de mise en oeuvre de la réaction pour obtenir S en quantité minimale. Comme nous le préciserons plus en détails par la suite, dans le cas où la cinétique de la réaction {1} est beaucoup plus rapide que celle de la réaction {2}, les conditions de micromélange influent sur la sélectivité du système réactionnel c'est à dire sur la quantité de S formé:

- si le micromélange est beaucoup plus rapide que la réaction {2}, les molécules R

formées s'échappent facilement de la zone réactionnelle et n'ont pas le temps de revoir B. On forme alors majoritairement R,

- si le micromélange est plus lent que la réaction {2}, le produit R tarde à quitter la zone d'injection riche en espèce B et la formation de S est favorisée.

Ainsi, l'ingénieur cherchant à optimiser le procédé doit porter son effort sur la qualité du micromélange afin que celui-ci soit plus rapide que la réaction {2} et que la formation de S soit minimale. Pour mener cette étude, il lui est, par conséquent indispensable de disposer de moyens de caractérisation du micromélange. Par la suite, nous présenterons d'autres exemples typiques illustrant l'importance industrielle des phénomènes de micromélange.

I.2 COMMENT CARACTERISER LA QUALITE D'UN MELANGE?

La qualité d'un mélange ou l'état d'un mélange dépend de la distribution locale de concentration (par exemple de traceur) et peut être caractérisée par l'intensité de ségrégation I_S. Comme nous le préciserons plus loin (chapitre 4), I_S se définit par:

$$I_S = \frac{\overline{c^2}}{\overline{c_0^2}} \qquad (I.1)$$

où $\overline{c^2}$ est la variance de la distribution de concentration et $\overline{c_0^2}$ la variance au début du processus de mélange.

Initialement, $I_S=1$ et à mesure que le mélange devient intime, I_S tend vers 0.

Les techniques de caractérisation de l'état de mélange peuvent se regrouper en deux catégories:

- les méthodes physiques,
- les méthodes chimiques.

I.2.1 Les méthodes physiques

Une première méthode, sans doute la plus classique, est l'étude de la distribution des temps de séjours (DTS) [Danckwerts 1953, Villermaux 1993]. Elle consiste à suivre, en sortie du réacteur et en fonction du temps, la réponse du système à une impulsion de traceur à l'entrée. La comparaison de la réponse du système à celles de modèles à base de réacteurs idéaux (réacteur parfaitement agité, réacteur piston) permet alors le développement d'un modèle de description du comportement hydrodynamique du système. Cette méthode, qui présente l'avantage d'une mise en oeuvre assez aisée, ne peut, en revanche, fournir qu'une

information globale sur la circulation du fluide. Par conséquent, elle permet l'accès à certains paramètres caractérisant le macromélange mais n'apporte aucun élément sur la qualité du micromélange.

Signalons également que la méthode de visualisation par nappe laser de l'écoulement [Houcine 1995] permet de recueillir d' intéressantes informations. Elle consiste à mesurer l'intensité de fluorescence d'un traceur excité par une nappe laser très mince. Grâce à une analyse d'images, on peut alors mesurer le champ de concentration et en déduire ainsi l'état de mélange en chaque point d'intersection de la nappe laser et du fluide.

De nouvelles possibilités sont également offertes par l'analyse mathématique de trajectoires au sein d'un écoulement de fluide [Wittmer 1996]. Ces trajectoires sont matérialisées par un marqueur, particule de petite dimension et de même densité que le fluide, suivi par un ensemble de caméras vidéo. Par reconstitution de la trajectoire, un nouveau concept riche en informations voit alors le jour: la Distribution de Longueurs de Trajectoires (DLT) [Villermaux 1996].

Une méthode plus fine consiste à mesurer ponctuellement et en fonction du temps, par le biais d'une sonde placée in situ et à poste fixe, une propriété physique. Une première possibilité, vraisemblablement la moins coûteuse, consiste à suivre à l'aide d'une sonde conductimétrique les fluctuations de concentration d'un sel après son injection. D'autres types de sondes correspondant à d'autres types de mesure peuvent être utilisés: thermocouple, sondes pHmétriques, optiques...
Ces méthodes mesurent pratiquement aussi bien la qualité du macromélange que celle du micromélange. Elles présentent également l'avantage de réaliser un mesure locale de la concentration du traceur. Cependant, leur inconvénient majeur reste leurs résolutions spatiale (échelle à laquelle la mesure est effectuée qui est déterminée par le volume de mesure de la sonde) (Figure I.2) et temporelle (temps de réponse de la sonde).

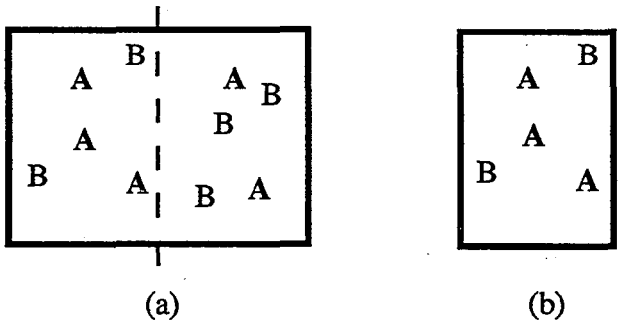


Figure I.2: Influence du volume de mesure de la sonde sur la caractérisation du mélange

Considérons une solution équimolaire d'espèces A et B (Figure I.2). L'analyse des

concentrations à l'échelle du volume (a) révèle des concentrations moyennes identiques pour A et B. Ce que l'on peut traduire de la façon suivante: Globalement, le volume (a) semble homogène et donc bien mélangé puisque les concentrations moyennes en A et B y sont identiques. En effectuant la mesure sur un volume plus petit (volume (b)), on constate, en revanche, un excès de A. On met ainsi en évidence le fait que la qualité du mélange est une notion relative à l'échelle d'observation. Ceci montre la difficulté d'une mesure physique du micromélange qui doit être appliquée à un volume de mesure très réduit. On se heurte alors à deux types de problème:

- le problème technologique de miniaturisation des techniques de mesures qui relèvent de la micromécanique,
- le problème de détection d'un signal dont l'intensité est très faible [Vacus 1991].

P. Vacus [Vacus 1991] montre en particulier que la méthode optique qu'il a développée (qui est beaucoup plus performante qu'une méthode conductimétrique) permet d'atteindre une résolution spatiale comparable à l'échelle de Kolmogorov (plusieurs dizaines de micromètres) mais qu'une échelle plus fine comme celle de Batchelor (quelques micromètres) paraît quasi inaccessible. Or, comme nous le verrons plus loin, les processus de micromélange ont lieu à des échelles comprises entre celles de Kolmogorov et Batchelor. Aussi, leur caractérisation nécessite l'utilisation de méthodes plus fines: les méthodes chimiques.

I.2.2 Les méthodes chimiques

Comme nous l'avons brièvement évoqué précédemment, certains systèmes réactionnels sont sensibles au mode de mise en contact des réactifs et peuvent donc être utilisés comme indicateurs de la qualité du micromélange. Leur principe repose sur l'influence des conditions de mélange sur la distribution des produits réactionnels. Un grand nombre de systèmes ont été développés au cours des 20 dernières années [M. C. Fournier 1994].

Les différentes qualités requise par un système chimique apte à mesurer le mélange sont principalement:

- une des étapes cinétiques très rapide,
- une mise en oeuvre simple des réactions: utilisation de réactifs courants, non toxiques et de coût raisonnable,
- une analyse aisée des produits réactionnels.

Deux types de systèmes chimiques sont généralement utilisés:

- système de réactions consécutives concurrentes,
- système de réactions consécutives parallèles.

Le lecteur pourra trouver un résumé fort complet des différents systèmes chimiques existants dans la thèse de M. C. Fournier [Fournier 1994].

I.2.2.1 Les réactions consécutives-concurrentes

Le mécanisme réactionnel s'écrit dans ce cas:

$$A + B \rightarrow R \qquad \{1\} \qquad (I.2)$$

$$R + B \rightarrow S \qquad \{2\} \qquad (I.3)$$

Le principe de la mesure chimique est basé sur l'influence du mélange sur le couplage des deux processus chimiques {1} et {2} pour lesquels on définit des temps caractéristiques t_{r1} et t_{r2} par:

$$t_{ri} = -\frac{r_i}{(dr_i / dt)_{t=0}} \qquad (I.4)$$

avec r_i: vitesse de la réaction i

De même, le processus de micromélange s'il s'effectue en une seule étape peut se caractériser par une constante de temps t_m, appelée temps de micromélange. Pour observer un couplage entre les trois processus, les cinétiques des réactions {1} et {2} doivent être telles que respectivement t_{r1} soit très court (réaction {1} quasi-instantanée) mais t_{r2} du même ordre de grandeur que t_m.

Le test consiste à injecter, en défaut stoechiométrique, B dans A. Si le mélange est parfait, B est instantanément réparti dans l'ensemble du réacteur et est prioritairement et complètement consommé par A. En conséquence, il n'y a pas formation de S. Au contraire, si le fluide n'est pas totalement mélangé (ségrégé), il existe localement une surconcentration de B qui après consommation totale du A environnant, réagit avec R pour former S. Si cette mise en contact est infiniment lente, seul S peut subsister; chaque molécule de R formée à l'interface A/B est happée par l'excès de B puisqu'elle ne peut quitter l'interface. Ainsi, la 2ème réaction joue le rôle de capteur permettant de mesurer la qualité de mise en contact de A et B et la sélectivité du système en S rend compte de l'état de ségrégation définie par X_S, l'indice de ségrégation:

$$X_S = \frac{2(S)}{2(S) + (R)} \qquad (I.5)$$

X_S représente en fait la quantité de S formé par rapport à la quantité totale de B injecté. Il vaut

de 0 à 1 d'après ce qui vient d'être dit.

La méthode la plus connue et la plus utilisée qui est construite suivant ce schéma est celle développée par "l'école suisse": le couplage du naphtol-1 et 2 avec l'acide sulfanilique diazoté [Bourne 1992]. Notons que ce système réactionnel met en jeu plus de deux réactions et que le calcul de X_S est alors plus compliqué que celui proposé par l'équation (I.5).

I.2.2.2 Les réactions consécutives-parallèles

Pour cette nouvelle famille de réactions sensibles aux effets de micromélange, les étapes réactionnelles mises en jeu s'écrivent:

$$A + B \rightarrow R \qquad \{1\} \qquad \text{(I.6)}$$

$$C + \nu B \rightarrow S \qquad \{2\} \qquad \text{(I.7)}$$

Pour les mêmes raisons que précédemment, la cinétique de la réaction {1} est quasi instantanée et celle de la réaction {2} suffisamment rapide pour qu'elle ait un temps caractéristique du même ordre de grandeur que le temps de micromélange.

Une des façons d'opérer (on peut imaginer d'autres combinaisons des réactifs A, B et C), similaire au cas précédent, consiste à injecter B, en défaut stoechiométrique, dans un mélange de C et A en excès. Là encore, au regard des mêmes mécanismes, la sélectivité en S du système informe sur l'état de ségrégation. Elle s'écrit ici sous la forme [Villermaux 1993]:

$$X_S = \frac{\nu n_S}{n_{B0}}\left(1 + \frac{n_{A0}}{\nu n_{C0}}\right)$$

avec n_X: nombre de moles de l' espèce X (I.8)

n_{X0}: nombre de moles initiales de l' espèce X

La valeur de X_S qui varie de 0 à 1 est d'autant plus faible que la qualité du mélange étudié est meilleure. La plus récente des méthodes fonctionnant suivant ce principe est le système iodure-iodate. C'est sur cette méthode que porte notre étude. L'équipe du professeur Bourne a également développé ce genre de systèmes chimiques comme la réaction d'hydrolyse alcaline du chloroacétate d'éthyle [Yu 1993].

I.3 LE BUT DE L'ETUDE

Ce travail s'inscrit dans la suite logique de la thèse de M. C. Fournier [1994] qui consistait à développer une nouvelle méthode chimique de mesure du micromélange.

Pourquoi une nouvelle réaction test ?
La réaction de formation de colorants diazoïques [Bourne 1992] et la réaction d'hydrolyse du chloroacétate d'éthyle [Yu 1993] sont des méthodes performantes de caractérisation du micromélange. Cependant, ces deux méthodes sont de mise en oeuvre délicate; pour la première, par exemple, il est d'une part nécessaire de synthétiser les réactifs de départ et d'autre part, l'analyse des produits de réactions est difficile. Nous cherchons donc une réaction test plus simple, moins coûteuse mais qui soit suffisamment rapide. En effet, pour certains systèmes chimiques sensibles aux effets de micromélange comme la précipitation du sulfate de baryum [Barthole 1984], il s'est avéré que des cinétiques trop lentes ne permettaient pas de caractériser un mélange très efficace. Plus simplement, la phase de micromélange pouvait être achevée avant même que la réaction la plus lente du système n'ait eu lieu.

Ainsi, en 1992, un nouveau test, le système iodure-iodate, fut proposé par M. C. Fournier, qui prouva sa faisabilité par de nombreuses campagnes expérimentales en réacteurs fermés. M. C. Fournier a notamment étudié l'influence de paramètres essentiels comme:

- les concentrations des réactifs,
- le type du mobile d'agitation,
- la capacité du réacteur.

Simultanément, M. C. Fournier a cherché à étendre cette méthode qualitative aux milieux polyphasiques (gaz-liquide et solide-liquide) et aux milieux visqueux, la méthode pouvant être utile à la compréhension des processus de mélange dans les procédés de précipitation et polymérisation. Cependant, devant ce trop vaste programme, M. C. Fournier n'a pu approfondir l'étude du micromélange dans les suspensions liquide-solide et en milieu visqueux; les premiers résultats obtenus en présence de billes de verre montrèrent des effets inattendus et les essais avec quelques viscosifiants (saccharose, carboxyméthylcellulose et la glycérine) ne furent pas concluants.

Compte tenu de ces éléments, la poursuite de ce travail, s'est orientée dans les trois directions suivantes:

- affermir le protocole opératoire afin d'améliorer la mise en oeuvre du système et la reproductibilité des résultats,
- transformer cette méthode qualitative de caractérisation du micromélange en un test quantitatif donnant accès au temps de micromélange,
- adapter ce test à des milieux plus complexes (milieux visqueux, milieu liquide-solide) en vue d'étudier ses applications en polymérisation et en cristallisation.

Dans un premier temps, notre travail a consisté à approfondir les conditions de mise en oeuvre du système iodure-iodate et à établir un protocole expérimental fiable pour la caractérisation de systèmes ouvert et fermé. Nous avons proposé, à terme, une méthode "clef en main" d'appréciation des qualités d'un mélangeur, méthode adaptable à de nombreux mélangeurs. Nous avons montré également que l'appréciation de la qualité du mélangeur peut être menée, qualitativement, par comparaison directe des indices de ségrégation X_S. Ceci fait l'objet du chapitre II.

X_S ne reflète, en aucun cas, la valeur absolue de la qualité ou plutôt de la mauvaise qualité du mélange puisqu'il dépend, à la fois du processus hydrodynamique (possédant un ou plusieurs temps caractéristiques t_m) et du processus chimique (de temps caractéristiques t_{r1} et t_{r2}). Le processus chimique étant fonction des concentrations des réactifs, l'utilisation de concentrations de réactifs variées rend impossible l'interprétation directe des résultats à partir de X_S. Il faut, dans ce cas, recourir à une interprétation quantitative à travers un modèle de mélange. L'interprétation quantitative des mesures de micromélange, notre 2ème objectif, a consisté à calculer, à partir de X_S, le temps de micromélange t_m correspondant. Pour cela, nous avons étudié, tout d'abord, la cinétique globale des réactions mises en jeu puis avons utilisé, comme description du couplage mélange/réaction, des modèles de micromélange. Le choix du modèle de micromélange adéquat réalisé, nous avons procédé à l'interprétation de l'ensemble de nos mesures (réalisées à différentes concentrations de réactifs, pour différentes positions de l'injection de B et dans des réacteurs de différentes capacités) et avons comparé les temps de micromélange obtenus à ceux prédits par la théorie de la turbulence. Cette étape de validation achevée, nous disposons, en milieu aqueux, d'une méthode solide de caractérisation quantitative du micromélange. Cette partie concerne les chapitres III, IV et V.

Nous avons ensuite cherché à adapter la méthode aux milieux visqueux et aux suspensions de solide pour ensuite discuter des applications en polymérisation et précipitation. Ces éléments sont détaillés dans les chapitres VI, VII. Enfin, le dernier chapitre (chapitre VIII), plus prospectif, a comme but de caractériser le mélange et la mise en contact des réactifs par jets d'impact dans un précipiteur semi-continu. Ces résultats nous ont permis de choisir les conditions de fonctionnement du précipiteur pour la fabrication de silice et nous ont conduit à d'intéressantes perspectives concernant de nouvelles utilisations du système iodure-iodate.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Agricola G. (1556), "De Re Metallica", extrait de la version latine de 1556 et traduit par H. C. Hoover et L. H. Hoover, 1950, Publication Dover, New York

Barthole J. P., R. David, J. Villermaux (1984), "Eine neue chemische Methode zur Untersuchung des Mikrovermischungsgrades in Rührbehältern", Chem. Ing. Tech., 56(1), 63

Bourne J. R. (1992), "An Improved Reaction System To Investigate Micromixing in high Intensity Mixers", Ind. Eng. Chem. Res., 32, 949-958

Danckwerts P. V. (1953), Chem. Eng. Sci., 2, 1

Danckwerts P. V. (1959), "The Effect of Incomplete Mixing on Homogeneous Reactors", Chem. Eng. Sci., 8, 93

Fournier M.C.(1994), "Caractérisation de l'efficacité de micromélange par une nouvelle réaction test", thèse INPL, Nancy

Houcine I. (1995), "Etude du mélange dans une cuve agitée de taille pilote par conductimétrie et visualisation par nappe laser couplée à un traitement d'images. Application à la précipitation de l'oxalate de calcium", thèse INPL

Théofanous T.G. (1983), "The physical origins of the Seveso accident", Chem. Eng. Sci. , 38, 10, 1615-1625

Vacus P. (1991), "Mise au point d'une nouvelle méthode optique pour la mesure de concentrations locales en phase liquide. Application au mélange dans une cuve agité", thèse INPL Nancy

Villermaux J. (1993), "Génie de la réaction chimique. Conception et fonctionnement des réacteurs", collection Lavoisier, 2ième édition, Paris

Villermaux J., L. Falk, M. C. Fournier (1993), "Potential use of a New Parallel System to Characterize Micromixing in Stirred Reactors", AIchE Symposium Series, 299 (90), 50-54

Villermaux J. (1996), "Trajectory Length Distribution (TLD), a Novel Concept to

characterize mixing in Flow systems", Chem. Eng. Sci., 51(10), 1939-1946

Wittmer S. (1996), "Caractérisation du mélange dans une cuve agitée par trajectographie", thèse INPL, Nancy

Zwietering T. N. (1959), Chem. Eng. Sci., 11, 1

Yu S. (1993), "Micromixing and parallel reaction", thèse au Swiss Federal Institute of technology, Zürich

Chapitre II

PERFORMANCES DU SYSTEME IODURE-IODATE DANS LA CARACTERISATION DU MICROMELANGE

II.1 INTRODUCTION

En 1992, le système test iodure-iodate en était au stade des premiers balbutiements. M. C. Fournier poursuivit ensuite son développement en mettant au point l'analyse des produits de réactions et en vérifiant sa sensibilité au effets de mélange. Ces résultats prometteurs ont alors suscité l'intérêt d'industriels et de laboratoires universitaires comme le CEA, Elf Atochem, Rhône Poulenc et l'ENSIGC de Toulouse sans oublier diverses applications au LSGC, telle que l'étude des réacteurs de polymérisation. Leur but commun consistait à caractériser, par notre méthode, l'état de micromélange dans des réacteurs spécifiques. Pour être en mesure de répondre à leurs diverses exigences, nous avons dû consolider et préciser les protocoles d'utilisation du test chimique en fonction des caractéristiques du mélangeur étudié. Nous montrons notamment que notre méthode permet grâce à l'adaptation du protocole expérimental d'étudier avec la meilleure sensibilité possible aussi bien des mélangeurs médiocres que performants, fonctionnant en discontinu ou en continu. La qualité des résultats dépend principalement du choix des conditions chimiques d'utilisation de la réaction (concentrations des réactifs) qui doivent être judicieusement adaptées à la performance et au type du mélangeur étudié.

De par ces nombreuses collaborations, nous avons choisi de présenter tout d'abord de manière pratique, à tout utilisateur désireux de mettre en oeuvre la méthode, deux protocoles expérimentaux types, l'un pour les systèmes fermés et l'autre pour les systèmes continus. Nous indiquerons aussi la marche à suivre pour les ajuster spécifiquement à d'autres mélangeurs. Ensuite, nous présenterons et interpréterons qualitativement les mesures expérimentales obtenues pour la mise au point des protocoles. Enfin, nous discuterons les limites de cette première interprétation qualitative des résultats.

II.2 FONCTIONNEMENT DU SYSTEME IODURE-IODATE

II.2.1 Principe

La méthode chimique iodure-iodate repose sur l'utilisation d'un système réactionnel constitué des deux réactions parallèles:

$$H_2BO_3^- + H^+ \rightarrow H_3BO_3 \qquad \{1\} \quad \text{instantanée} \qquad (II.1)$$

$$5I^- + IO_3^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O \qquad \{2\} \quad \text{rapide} \qquad (II.2)$$

La cinétique de la réaction {2}, réaction redox, est rapide mais toutefois beaucoup plus lente que celle de la réaction {1}, réaction acide-base dont la contante cinétique vaut approximativement 10^{11} M^{-1} s^{-1} à 25 °C [Laidler 1987]. La loi cinétique de la réaction {2} a été déterminée expérimentalement et fait l'objet du chapitre III suivant: "Étude cinétique de la réaction du Dushman par spectrophotométrie".

L'iode formé réagit, suivant la réaction {3} quasi-instantanée, avec les ions iodure I^- pour former les ions triiodure I_3^- dont la concentration est facilement mesurée par spectrophotométrie à 353 nm:

$$I_2 + I^- \rightleftarrows I_3^- \qquad \{3\} \qquad (II.3)$$

Le test consiste à ajouter, en défaut stoechiométrique, une quantité d'acide sulfurique à un mélange contenant des ions iodure, iodate et borate.
Dans les conditions de mélange parfait, l'acide injecté est instantanément disséminé au sein du mélange réactif et est entièrement consommé par la réaction de neutralisation {1} qui est infiniment plus rapide que la réaction {2}. La quantité d'iode produite est alors nulle.
Si par contre, les conditions de mélange sont telles que le temps caractéristique de dissipation des agrégats d'acide (t_m) ou temps de micromélange, est du même ordre de grandeur (ou supérieur) que le temps caractéristique de la réaction {2}, ces agrégats représentent localement une surconcentration d'acide qui réagit, après consommation totale des $H_2BO_3^-$ environnant, avec les ions iodure et iodate pour former de l'iode. La sélectivité en iode est donc une mesure de l'état de ségrégation du fluide.

Les ions borate jouent ici un double rôle. Il participent à la fois à la réaction {1} et fixent le pH du milieu réactionnel. Le choix du pH qui doit être judicieusement fixé est fait à l'aide du diagramme potentiel-pH du système eau/iode. Celui-ci fait apparaître le pH de dismutation de l'iode (pH*) (Figure II.1) qui dépend uniquement de la concentration totale en élément iode I [Pourbaix 1963, Fournier 1994].

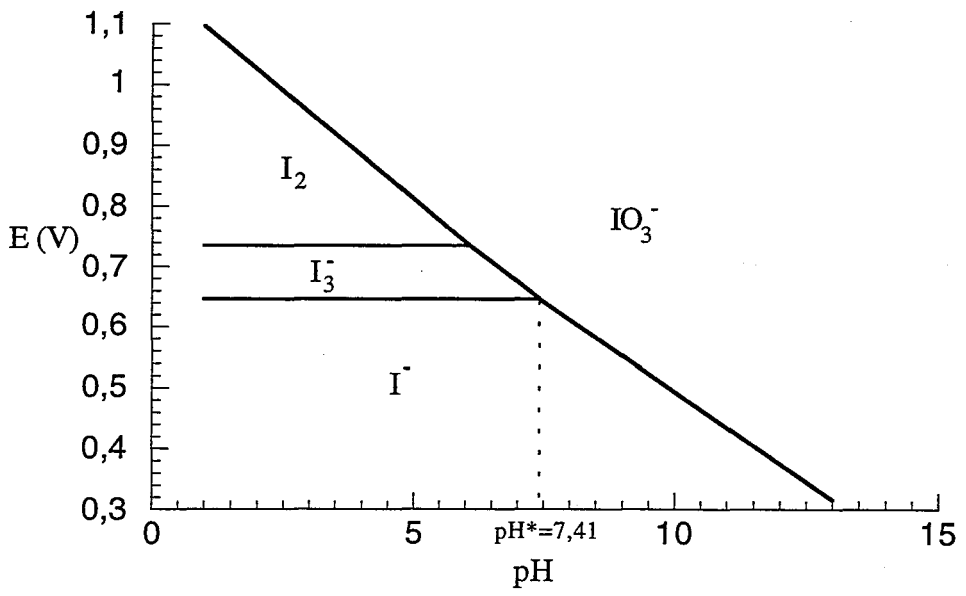


Figure II.1: Diagramme potentiel pH du système eau/iode

Concentration totale en élément I: 0.014 M

En état de ségrégation, il existe localement au voisinage des agrégats d'acide, des zones telles que le pH soit inférieur au pH*. Dans ces zones, la formation d'iode est thermodynamiquement possible. Puis, au fur et à mesure de la dissipation turbulente des agrégats et de la consommation de H^+, le pH de ces zones augmente jusqu'à sa valeur finale, égale à la valeur moyenne de l'ensemble de la solution. Si cette valeur moyenne est encore inférieur à pH*, l'iode continue à se former sans que cette formation soit inhérente à la présence des agrégats d'acide. En effet, les ions iodure et iodate réagissent avec les H^+ libérés par le tampon $H_2BO_3^-/H_3BO_3$ dont l'équilibre se déplace dans le sens de la dissociation de H_3BO_3. Il est donc nécessaire pour la validité de la méthode de travailler à pH moyen ou macroscopique supérieur à pH*.

Cependant, au delà de pH*, l'iode est thermodynamiquement instable et tend à se dismuter plus ou moins rapidement. Il faut donc aussi assurer une bonne stabilité de l'iode formé en se rapprochant de sa zone d'existence thermodynamique c'est à dire en choisissant un pH proche de pH*.

Ainsi, le choix du protocole expérimental, présenté ci-après, consiste, en partie, à fixer en fonction de la concentration en ions iodure et iodate et de l'apport d'acide le pH du milieu afin de respecter:

- $pH_{initial} > pH^*$
- pH_{final} proche de pH*

II.2.2 Dépouillement des résultats expérimentaux

II.2.2.1 Analyse de l'iode par spectrophotométrie

La quantité de triiodure formé est liée par la loi de Beer-Lambert à la densité optique Do, mesurée à 353 nm, correspondant seulement au maximum du spectre d'absorption:

$$(I_3^-) = \frac{Do}{\varepsilon l} \qquad (II.4)$$

avec ε: coefficient d'extinction de I_3^- à 353nm

l: trajet optique de la cellule de mesure

ε a été mesuré avec deux spectrophotomètres différents, l'un à simple faisceau (SF) et l'autre à double faisceaux (DF). Les valeurs obtenues sont en bon accord avec les résultats déjà publiés (tableau II.1). Le mode de détermination du coefficient d'extinction est détaillé en annexe II.1.

Particule	Auteur	λ en nm	coefficient d'extinction (m^2/mol)
I_3^-	Custer [1949]	352	2590
I_3^-	Audrey [1951]	353	2640
I_3^-	Herbo [1957]	350	2510
I_3^-	Palmer [1984]	350	2575
I_3^-	ce travail spectrophotomètre SF	353	2395.9
I_3^-	ce travail spectrophotomètre DF	353	2606

Tableau II.1: Coefficient d'extinction de I_3^-.

Les écarts numériques constatés sont essentiellement dus à la diversité des appareillages utilisés.

II.2.2.2 Calcul de l'indice de ségrégation X_S

Pour quantifier de manière explicite la qualité du mélange, on traduit les résultats obtenus en terme d'indice de ségrégation X_S, grandeur comprise entre 0 et 1:

en micromélange parfait $X_S=0$

en ségrégation totale $X_S=1$

en ségrégation partielle $X_S = \frac{Y}{Y_{ST}}$ (II.5)

avec $$Y = \frac{2(n_{I_2} + n_{I_3^-})}{n_{H^+,o}} = \frac{2\,V_{réacteur}[(I_2)+(I_3^-)]}{V_{injection}(H^+)_0} \qquad (II.6)$$

$$Y_{ST} = \frac{6\,n_{H^+2}}{6\,n_{H^+2} + n_{H^+1}} = \frac{6\dfrac{(IO_3^-)_o}{(H_2BO_3^-)_o}}{6\dfrac{(IO_3^-)_o}{(H_2BO_3^-)_o} + 1} \qquad \text{(II.7)}$$

n_{H^+i} représentant la quantité d'acide consommée par la réaction{i}

Y, rapport du nombre de moles d'acide consommé par {2} au nombre de moles total d'acide injecté, représente la sélectivité du système réactionnel.

Dans le cas de ségrégation totale correspondant à un mélange infiniment lent, on l'écrit Y_{ST}. Dans ce cas, les deux réactions {1} et {2} apparaissent comme instantanées au regard de la vitesse de mélange et la consommation d'acide se fait au prorata des concentrations locales de borate et iodure-iodate.

La valeur de X_S dépend de la concentration en iode formé dont le calcul est présenté ci-après.

Le bilan de matière sur les ions iodure et la constante d'équilibre K_3 de la réaction {3} s'écrivent:

$$(I^-) = (I^-)_0 - \frac{5}{3}[(I_2) + (I_3^-)] - (I_3^-)$$

$$K_3 = \frac{(I_3^-)}{(I_2)(I^-)} \qquad \text{(II.8)}$$

En combinant ces deux équations, nous obtenons une équation du second degré dont la concentration en iode est solution, la concentration en I_3^- étant mesurée par spectrophotométrie:

$$-\frac{5}{3}(I_2)^2 + \left[(I^-)_0 - \frac{8}{3}(I_3^-)\right](I_2) - \frac{(I_3^-)}{K_3} = 0 \qquad \text{(II.9)}$$

La constante d'équilibre K_3 est donnée en fonction de la température T par [Palmer 1984]:

$$\log_{10} K_3 = \frac{555}{T} + 7.355 - 2.575 \log_{10} T \qquad K_3 \text{ en l/mol} \qquad \text{(II.10)}$$

En supposant que le milieu ségrégé se compose d'un mélange de deux fluides, l'un parfaitement micromélangée de volume V_{PM}, l'autre totalement ségrégé de volume V_{ST} on peut écrire:

$$(V_{PM}+V_{ST})\,X_S = V_{PM}\,(X_S)_{\text{micromélange parfait}} + V_{ST}\,(X_S)_{\text{ségrégation totale}}$$

ou encore $$\left[\frac{V_{PM}}{V_{ST}} + 1\right] X_S = 0 + 1$$

soit $$\alpha = \frac{\text{volume parfaitement micromélangé}}{\text{volume totalement ségrégé}} = \frac{V_{PM}}{V_{ST}} = \frac{1 - X_S}{X_S} \qquad \text{(II.11)}$$

α, directement lié à l'indice de ségrégation X_S s'appelle le rapport de micromélange. α caractérise une efficacité de mélange à partir des mesures, pour des conditions expérimentales données (concentration en particulier). Nous avons choisi de présenter nos résultats expérimentaux en terme de α puisqu'il représente directement le rapport du volume parfaitement micromélange sur le volume totalement ségrégé. Aussi, nous avons estimé à 17% l'erreur relative commise sur α.

II.3 MISE EN OEUVRE DE LA REACTION TEST

Les protocoles expérimentaux que nous allons maintenant détailler sont issus d'expériences réalisées dans un réacteur standard de 1 litre agité par une turbine Rushton et dans un réacteur ouvert à doubles jets. Nous présenterons plus loin ces réacteurs avec plus de détails.

II.3.1 Caractérisation d'un système fermé: La cuve agitée

II.3.1.1 Le protocole expérimental

a) Pour caractériser une cuve agité de L litres , un premier protocole (I) consiste à injecter $L.10^{-3}$ litre d'acide sulfurique 4N à L litres de solution d'ions iodure, iodate (mélange stoechiométrique) et borate dont les concentrations caractéristiques sont avant mélange:

$$(I_2)_{potentiel} = 3(IO_3^-)_0 = \frac{3}{5}(I^-)_0 = 7.10^{-3}\text{M}$$

$$\left.\begin{array}{l}(H_3BO_3)_0 = 0.1818\text{ M}\\ (NaOH)_0 = 0.0909\text{ M}\end{array}\right\}\begin{array}{l}(H_2BO_3^-) = (H_3BO_3) = 0.0909\text{ M}\\ \text{mélange tampon: pH} = \text{pKa}_1 = 9.14\end{array}$$

On appelle iode potentiel $(I_2)_{potentiel}$, l'iode sous forme I_2 et I_3^- qu'il est stoechiométriquement possible de former pour une consommation totale des ions iodure ou des ions iodate. Pour un mélange stoechiométrique d'ions iodure et iodate, établi d'après la réaction {2} nous avons: $(I_2)_{potentiel} = 3(IO_3^-)_0 = \frac{3}{5}(I^-)_0$.

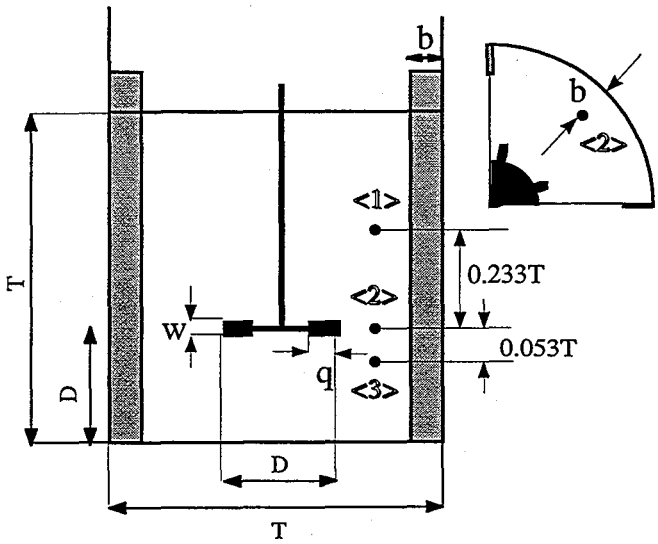
La soude, base forte, réagit entièrement avec l'acide orthoborique pour former un mélange équimolaire $H_2BO_3^- / H_3BO_3$. Dans ces conditions, le pH du tampon est égal à la première acidité de l'acide orthoborique pKa_1 qui vaut 9.14.

Environ 2 minutes après la fin de l'injection d'acide, le prélèvement, à un endroit quelconque du réacteur, d'un échantillon de la solution finale et la mesure par spectrophotométrie à 353 nm de la quantité de triiodure formé donne l'indice de ségrégation X_S caractéristique du système. En raison de la bonne stabilité des produits formés, nous disposons environ d'une trentaine de minutes pour réaliser le dosage par spectrophotométrie de l'iode apparu.

b) Un deuxième protocole (II), très proche du précédent, offre la possibilité de réaliser avec

la même solution iodure, iodate et borate plusieurs mesures de micromélange par ajouts successifs d'acide (une injection = une mesure). Ceci constitue un réel avantage lors de la caractérisation d'une cuve de grande capacité en réduisant d'une part le temps de préparation des solutions et d'autre part le coût moyen des expériences. Toutes choses étant égales par ailleurs, on injecte cette fois ci $2L.10^{-3}$ litre d'acide sulfurique 1N.
Une première injection d'acide dans la solution suivant le cas a) permet de faire une première mesure de X_S. A cette solution de couleur jaune due à la présence d'iode en solution, nous injectons une deuxième dose d'acide et mesurons à nouveau, après consommation totale de l'acide, la densité optique. Le processus est réitéré (en général 3 ou 4 ajouts d'acide) jusqu'à atteindre la limite de mesure du spectrophotomètre.
Le dépouillement des résultats se fait, par différence d'une injection à l'autre, de la même façon que lors d'une injection unique d'acide tout en prenant en compte l'évolution progressive des concentrations initiales des ions iodure, iodate et borate au cours des injections.

Pour des conditions opératoires données, nous avons testé cette méthode d'injections multiples, au point d'injection <2>, dans un réacteur standard de 1 litre muni de 4 chicanes et équipé d'une turbine Rushton à 6 pâles (Figure II.2). Le tube d'injection de l'acide de diamètre interne d=2mm est placé verticalement au point <2>. Les descriptions techniques des différents dispositifs expérimentaux (réacteur, tube d'injection et mobiles d'agitation) utilisés sont répertoriés en annexe B.



$$D = \frac{T}{3}$$
$$w = \frac{D}{5}$$
$$q = \frac{D}{4}$$
$$b = \frac{T}{10}$$

Réacteur de 1 L - T=0.110 m - tube d'injection d=2 mm
Réacteur de 100 L - T=0.503 m - tube d'injection d=4 mm

Figure II.2: Dispositif expérimental. Un réacteur standard.

Comme le montre la figure II.3, nous obtenons bien, pour des conditions de mélange

identiques, le même X_S lors d'injections successives.

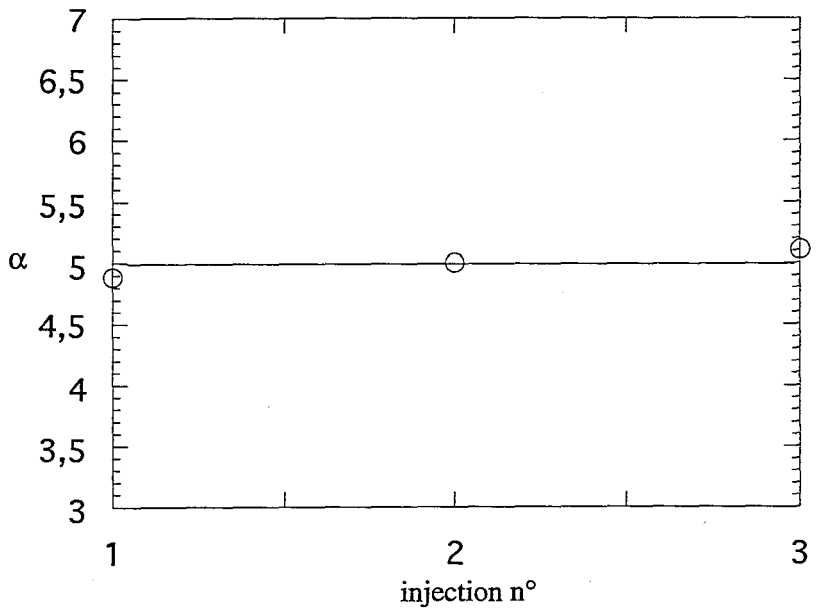
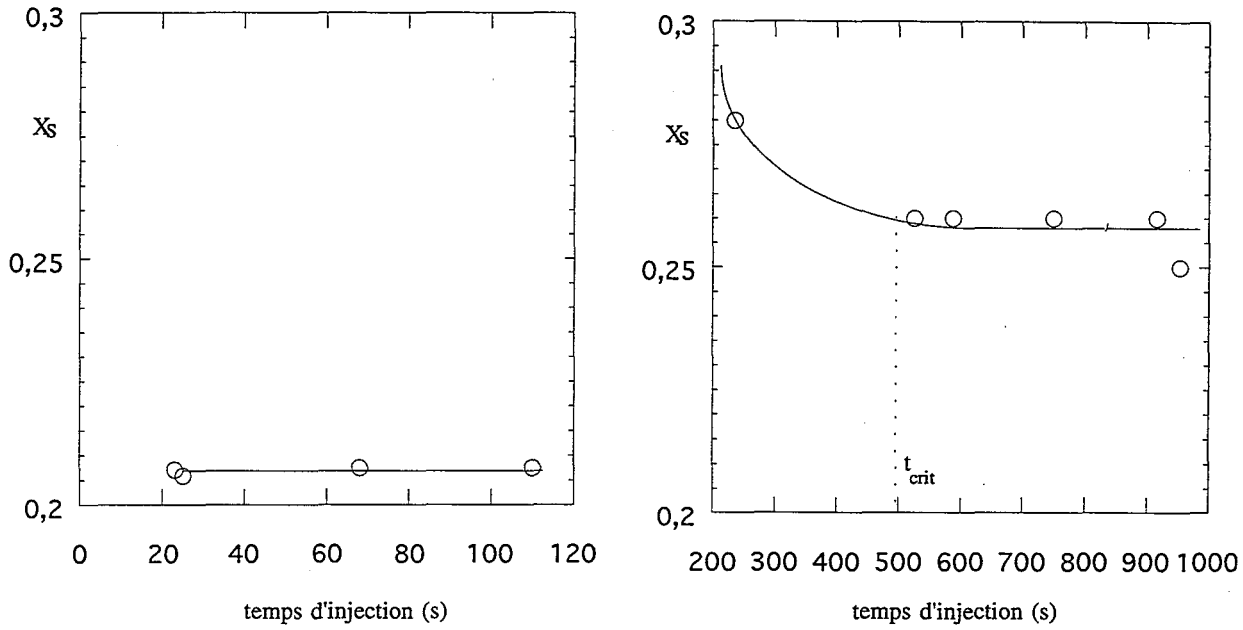


Figure II.3: Méthode des injections multiples. N=9 s^{-1}
réacteur de 1 L - point d'injection <2>

Ces deux protocoles ont donné entière satisfaction quant à la caractérisation de mélangeurs au sein desquels la puissance moyenne dissipée variait de 0.01 à 200 W/kg.

II.3.1.2 Le temps d'injection

Pour réaliser correctement des mesures de micromélange, il est nécessaire de travailler dans des conditions où l'état de macromélange est établi. On peut déterminer expérimentalement l'existence ou non de gradients macroscopiques de concentration en mesurant, pour différents temps d'injection (injection d'une quantité donnée de réactifs à des vitesses d'injection variables), la distribution des produits. Une injection rapide de l'acide provoque localement de forts gradients de concentrations et une formation importante d'iode. Si on augmente ce temps d'injection, la sélectivité en iode diminue progressivement jusqu'à atteindre une valeur minimale au delà de laquelle la phase de macromélange devient rapide devant la vitesse d'injection et par conséquent n'entraîne plus la formation notable d'iode. Le processus est alors entièrement contrôlé par le micromélange. Cette valeur limite du temps d'injection des réactifs s'appelle le temps critique d'injection t_{crit}. La Figure II.4 rassemble les résultats obtenus aux points d'injection <1> et <2> sur des cuves standards de 1 et 100 litres agitées par une turbine Rushton.



Réacteur de 1 L - Point d'injection <2> - N=12.67 s^{-1}

$(I_2)_{potentiel}$=0.007 M - $(H_2BO_3^-)_0$=0.0909 M

$(H)^+_0$=4 M

Réacteur de 100 L - Point d'injection <1> - N=1.5 s^{-1}

$(I_2)_{potentiel}$=0.007 M - $(H_2BO_3^-)$=0.0682M

$(H)^+_0$=4 M

Figure II.4: Influence du temps d'injection sur l'indice de ségrégation X_S

Les mesures effectuées dans le réacteur d'un litre font seulement apparaître la partie asymptotique de la courbe. Les tests de micromélange doivent donc être faits avec un temps d'injection supérieur à t_{crit} qui doit être redéterminé pour chaque jeu de concentrations des réactifs, chaque géométrie d'injection et dans les conditions de mélange les plus défavorables (faible vitesse d'agitation, point d'injection le plus éloigné du mobile d'agitation).
Pour les protocoles (I) et (II), on utilise, en général pour un réacteur de 1 litre, une vitesse d'injection proche de 1cm³/mn.

II.3.2 Caractérisation d'un système continu: le réacteur continu à deux alimentations séparées

Pour un réacteur à deux alimentations séparées, les alimentations en acide et en solution iodure, iodate et borate se font séparément par l'intermédiaire des entrées du réacteur (Figure II.5). Ce genre de mélangeurs fonctionne en général avec des alimentations de débits volumiques très voisins. Si on utilise un des deux protocoles préconisés pour un système fermé, la quantité d'acide injecté devient très importante par rapport à la quantité de solution iodure, iodate et borate. Ceci entraîne une très grande formation d'iode et, par conséquent, une limitation dans la mesure par spectrophotométrie de sa concentration. De plus, dans le cas d'un mélangeur continu, comme pour un mélangeur en fonctionnement discontinu, le pH final de la solution après mélange et réaction doit être légèrement supérieur à pH* de manière à

éviter la formation naturelle d'iode: les ions borate doivent donc être en large excès vis à vis de la quantité d'acide injecté. La concentration de chaque flux de réactifs doit donc être adaptée au rapport des débits volumiques des courants. Une règle envisageable en première approche est d'avoir par rapport à un réacteur fermé (Figure II.5):

$$\left[\frac{n_{I_2\,potentiel}}{n_{H^+,o}}\right]_{\substack{\text{réacteur}\\ \text{fermé}}} = \left[\frac{q_{I_2\,potentiel}(I_2)_{potentiel}}{q_{H^+,0}(H^+)_0}\right]_{\substack{\text{réacteur}\\ \text{ouvert}}}$$

$$\left[\frac{n_{H_2BO_3^-}}{n_{H^+,0}}\right]_{\substack{\text{réacteur}\\ \text{fermé}}} = \left[\frac{q_{H_2BO_3^-}(H_2BO_3^-)_0}{q_{H^+,0}(H^+)_0}\right]_{\substack{\text{réacteur}\\ \text{ouvert}}} >> 1 \qquad \text{(II.12)}$$

où $q_{I_2\,potentiel}$ et $q_{H^+,0}$ désignent les débits volumiques respectifs des solutions d'ions iodure, iodate, borate et d'acide. Les ions iodure, iodate et borate font partie de la même solution et nous avons $q_{I_2\,potentiel} = q_{H_2BO_3^-}$

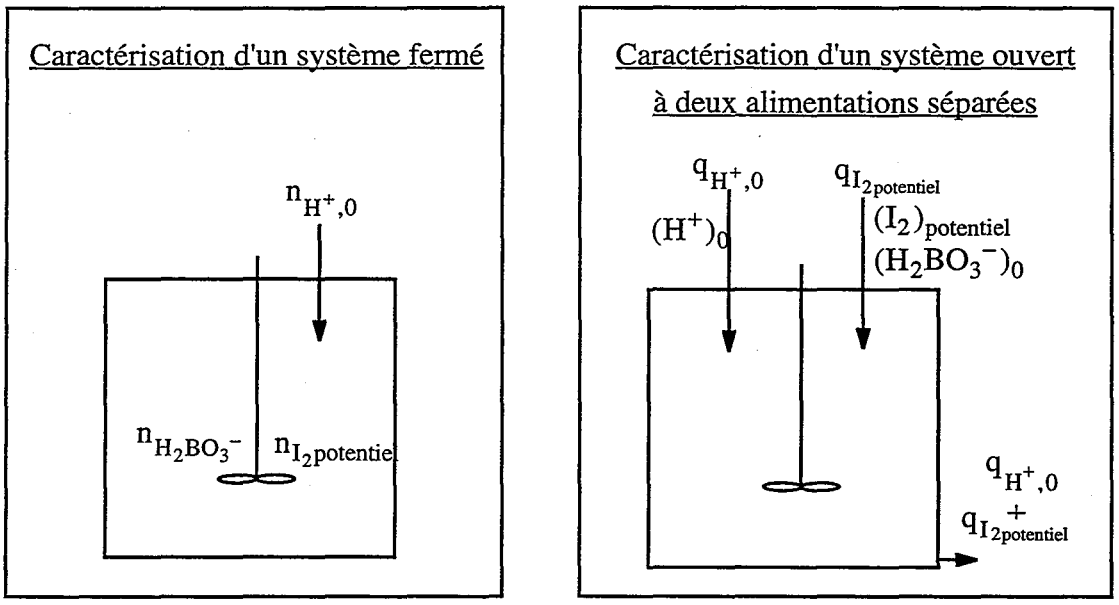


Figure II.5: Caractérisation du micromélange dans un système ouvert ou fermé

Ces conditions permettent de proposer un troisième protocole (III) adapté aux mélangeurs continus à deux alimentations séparées:

$$(I_2)_{potentiel} = 3(IO_3^-)_0 = \frac{3}{5}(I^-)_0 = 21.10^{-3}\ \text{M}$$

$$\left.\begin{array}{l}(H_3BO_3)_0 = 0.5\ \text{M}\\ (NaOH)_0 = 0.25\ \text{M}\end{array}\right\}\ \begin{array}{l}(H_2BO_3^-) = (H_3BO_3) = 0.25\ \text{M}\\ \text{mélange tampon: pH} = \text{pKa}_1 = 9.14\end{array}$$

$$(H^+)_0 = 0.18\ \text{M pour R} = \frac{q_{I_2potentiel}}{q_{H^+,0}} = 10$$

Pour d'autres valeurs de R (rapport du débit volumique de la solution iodure, iodate et borate à celui de l'acide), les concentrations de l'acide sulfurique et des ions borate sont ajustées selon:

$$\frac{q_{I_2\,potentiel}(I_2)_{potentiel}}{q_{H^+,0}(H^+)_0} = \text{constante et } \frac{q_{H_2BO_3^-}(H_2BO_3^-)_0}{q_{H^+,0}(H^+)_0} = \text{constante} \qquad (II.13)$$

L'apport de soude est aussi modifié suivant la concentration en ions borate de manière à garder un mélange équimolaire $H_2BO_3^-$ / H_3BO_3 et donc un pH égal à 9.14.

II.4 COMMENT ADAPTER LE PROTOCOLE A SON PROPRE MELANGEUR?

L'expérimentateur qui souhaite mettre en oeuvre l'un des trois protocoles précédents dans son propre mélangeur peut rencontrer deux types de problèmes:

- un problème de sensibilité: l'indice de ségrégation reste constant ou varie faiblement en fonction des conditions de mélange (vitesse d'agitation pour un réacteur agité mécaniquement ou débits volumiques des réactifs pour un réacteurs à jets).
- un problème de mesure: suite à une formation trop faible ou trop grande d'iode, la densité optique à mesurer ne s'inscrit pas dans la gamme de mesure du spectrophotomètre.

Comme illustration, nous avons choisi de présenter une série d'expériences qui a permis de proposer les protocoles (I) et (II) et à travers laquelle nous retrouvons ces deux types de problèmes. Ces expériences dont les caractéristiques sont rassemblées dans le tableau (II.2) suivant ont été réalisées dans le réacteur standard de 1 litre agité par une turbine Rushton. Le tube d'injection est placé au point <2> dans le courant de refoulement de la turbine (Figure II.2). Les concentrations de l'expérience 1 sont celles généralement utilisées par M. C. Fournier, à la seule différence du pH de la solution tampon qui s'élevait dans son cas à 11.

expérience n°	$(I_2)_{potentiel}$ M	$(H^+)_0$ M	Volume d'injection (ml)	$(H_2BO_3^-)_0$ M	pH du tampon
1	0.007	4	1	0.0909	9.14
2	0.007	1	4	0.0909	9.14
3	0.007	0.5	8	0.0909	9.14
4	0.007	0.25	16	0.0909	9.14
5	0.014	1	4	0.1818	9.14
6	0.0035	1	4	0.04545	9.14
7	0.042	1	4	0.0909	9.14
8	0.0035	4	1	0.04545	9.14

Tableau II.2: Caractéristiques chimiques des expériences

(concentrations avant mélange)

Sur la Figure II.6, nous avons reporté, pour chaque expérience, α en fonction de la vitesse d'agitation. Les résultats concernant l'expérience n°7 n'y figurent pas car l'iode formé en trop grande quantité (densité optique>2) n'a pu être dosé à l'aide de notre spectrophotomètre.

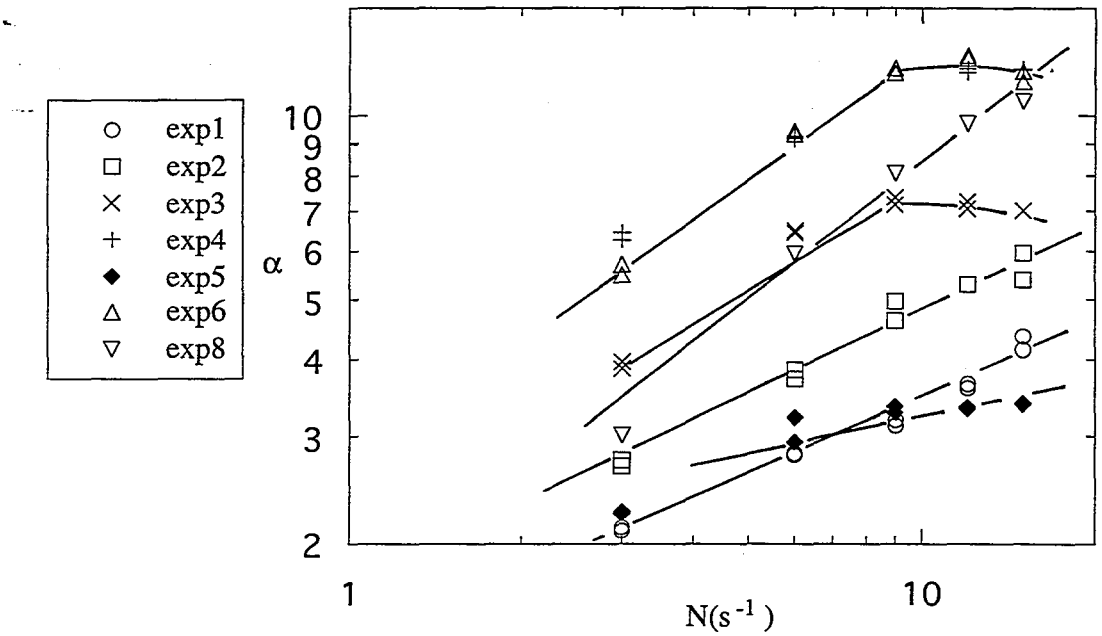


Figure II.6: α en fonction de la vitesse d'agitation

réacteur de 1 litre - point d'injection <2>

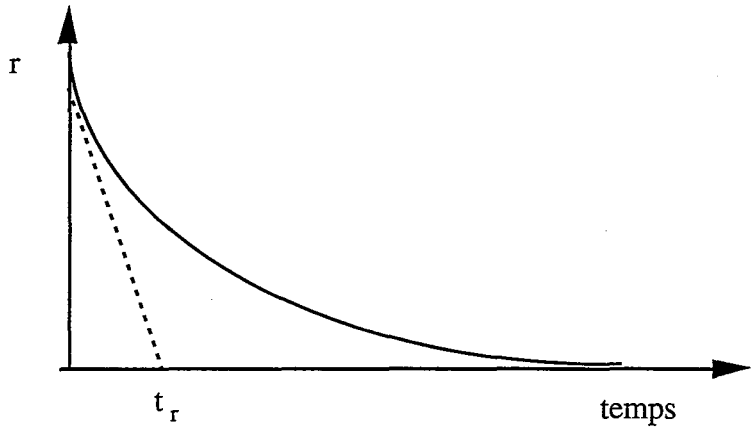
Concernant les expériences pour lesquelles l'acide injecté est très dilué (expériences 3 et 4) ou l'iode potentiel faible (expérience 6), nous observons typiquement un problème de sensibilité. En effet, α est quasi-constant pour une vitesse d'agitation supérieure à 8 s^{-1}, comme si les conditions de mélange n'avaient plus aucune influence sur la sélectivité du système chimique.

L'influence des conditions chimiques sur la précision des mesures apparaît aussi. Lorsque la vitesse d'agitation varie de 3 à 15 s^{-1}, α varie de 5.5 à 12.5 si la solution d'acide et/ou celle de iodure, iodate et borate sont diluées (expérience 6) et seulement de 2.3 à 3.4 lorsqu'ils sont plus concentrés (expérience 5). Dans ce dernier cas, la variation réduite des valeurs de α confère à la méthode une précision peu satisfaisante qu'on s'attachera donc à rendre optimale en ajustant convenablement les conditions chimiques.

Remarquons enfin, mais nous y reviendrons plus loin, que ces séries d'expériences illustrent bien le fait que l'état de ségrégation vu au travers d'un système chimique est une notion relative: à même vitesse d'agitation, le milieu apparaît plus ou moins ségrégé lorsque les concentrations, et donc les vitesses de réaction varient.

II.4.1 Comment résoudre un problème de sensibilité?

Le système chimique nous donne un rapport de micromélange α à partir de la mesure de la densité optique du milieu après consommation totale de l'acide. La valeur de α rend compte du couplage entre deux processus chimiques de temps caractéristiques t_{r1} et t_{r2} fixés respectivement par les cinétiques des réactions {1} et {2} et du processus physique de dispersion des agrégats d'acide de temps caractéristique t_m.
Nous définissons ces temps caractéristiques de réaction à partir des vitesses globales des réactions {1} et {2}, respectivement r_1 et r_2 comme:



$$t_{r1} = -\frac{r_1}{(dr_1 / dt)_{t=0}} \qquad t_{r2} = -\frac{r_2}{(dr_2 / dt)_{t=0}} \qquad \text{(II.14)}$$

Figure II.7: Le temps de réaction t_r. Définition

La réaction {1} étant très rapide, nous avons toujours: $t_{r1} \ll t_{r2}$ et $t_{r1} \ll t_m$. Le principe de la mesure chimique repose sur la compétition entre les processus de micromélange et de réaction qui se traduit par une variation de la sélectivité des produits de réaction en fonction des conditions hydrodynamiques. Ceci peut se traduire comme nous l'expliciterons dans le chapitre V par la relation:

$$\alpha = bDa^{-n} = b\left(\frac{t_{r2}}{t_m}\right)^n \qquad \text{(II.15)}$$

où Da est le nombre de Damkhöler

La meilleure sensibilité du système est obtenue pour t_{r2} proche de t_m. Cependant, si les concentrations des réactifs sont faibles et/ou que le processus de mélange devient très efficace, la valeur de l'indice de ségrégation devient d'une part très faible et d'autre part, l'influence des conditions hydrodynamiques (donc de t_m) sur l'indice de ségrégation devient négligeable.
Pour éviter un tel phénomène, il convient en **augmentant les concentrations des réactifs** participant à la réaction iodure-iodate et à commencer par celle de **l'acide** de rester dans un domaine de concentrations de réactifs, tel que $t_{r2} \approx t_m$. Si cela ne suffit pas à rendre la

réaction {2} suffisamment rapide devant le mélange, on agira sur **l'iode potentiel.**
Cette façon de résoudre un problème de sensibilité se vérifie expérimentalement. Effectivement, l'utilisation d'un acide concentré dans les expériences 1, 2 et 8 a permis contrairement aux expériences 3 et 4 de mesurer sans aucun problème et pour toute la gamme de vitesse la qualité du mélange. C'est pour cette raison que nous avons proposé comme protocole les conditions des expériences 1 et 2. Les conditions de l'expérience 8 sont également satisfaisantes mais nous ne l'avons pas testé pour une large gamme de puissance dissipée.

En revanche, si on augmente trop fortement les concentrations, l'écart relatif entre les deux vitesses des réactions {1} et {2} se réduit et on retrouve paradoxalement un problème de sensibilité qui se traduit par une faible variation de l'indice de ségrégation suivant les conditions de mélange. L'expérience 5 illustre très clairement ce phénomène. En la comparant à l'expérience 6, on constate que diminuer la concentration en iode potentiel par 2 élargit considérablement la gamme de variation de X_S et par conséquent la précision des mesures Les conditions chimiques agissent sur la précision de X_S, de la même façon qu'un calibre sur un appareil de mesure électrique dilate (concentrations faibles) ou bien resserre (concentrations élevées) les valeurs mesurées.

II.4.2 Comment résoudre un problème de mesure?

En modifiant les concentrations des réactifs, il peut apparaître un problème de dosage par spectrophotométrie de l'iode qui se traduit soit par une **saturation** du spectrophotomètre (cas de l'expérience 7) soit par un **signal trop faible** à détecter.
Dans le premier cas, la solution la plus simple consiste à diluer l'échantillon prélevé puis à mesurer sa densité optique. Le calcul de l'iode effectivement formé dans le réacteur nécessite alors de prendre en compte non seulement le facteur de dilution de l'échantillon mais aussi le déplacement de l'équilibre chimique {3} que la dilution entraîne.
Nous préférons, de façon plus générale, **agir,** pour les systèmes fermés, **sur le volume d'acide** injecté de la façon suivante:

- si la densité optique est supérieure à 2 ou 3 on le diminue
- si la densité optique est inférieure à 0.1 on l'augmente

La Figure II.8 représente l'évolution de α en fonction du volume d'acide injecté, à concentration d'acide fixée et à conditions hydrodynamiques constantes.

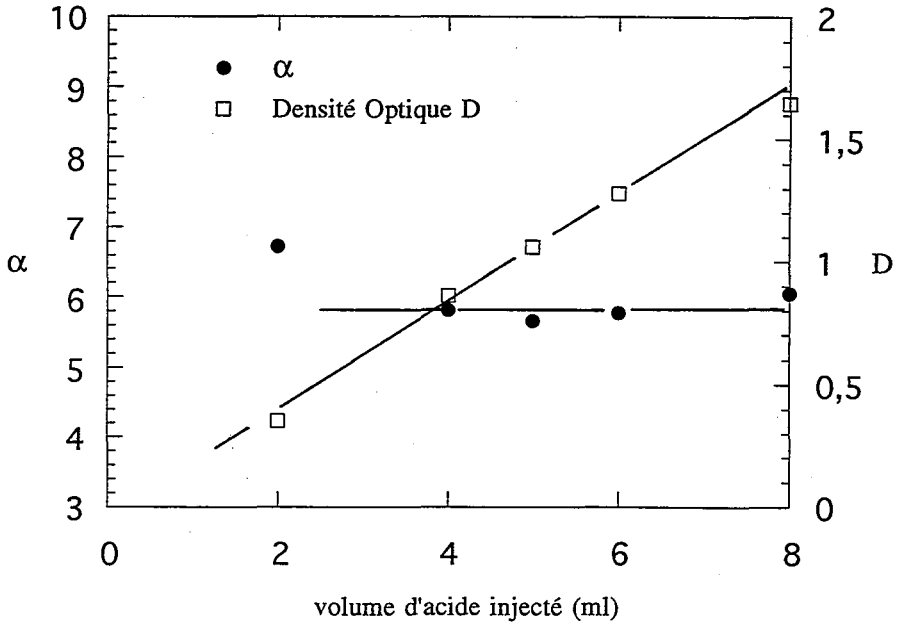


Figure II.8: Influence du volume d'acide injecté sur α et sur la densité optique mesurée D.

N=12 s^{-1} - $(I_2)_{potentiel}$=0.007 M - $(H_2BO_3^-)$=0.0909 M - $(H^+)_0$=1 M

réacteur de 1 litre - point d'injection <2>

Moduler le volume d'acide permet simplement d'ajuster la quantité d'iode formé à la gamme de mesure du spectrophotomètre sans modifier l'indice de ségrégation si nous écartons le point correspondant au volume d'injection égal à 2 cm^3.

Lorsque le système est ouvert ou que les volumes d'injection en système fermé sont peu commodes (trop grands ou trop petits), on **modifie les concentrations des réactifs**, d'abord celle de l'acide puis, si nécessaire, celle de l'iode potentiel. Elles seront à diminuer si le spectrophotomètre sature et inversement à augmenter si la densité optique obtenue est trop faible.

II.4.3 Quelques précautions

Toute modification nécessite quelques précautions vis à vis:

- du volume d'acide injecté,
- de la gamme de variation des concentrations en réactifs,
- du tampon.

Pour garder une bonne précision, le volume injecté en réacteur fermé ne doit pas être inférieur à 1 cm^3.

La modification du volume ou des concentrations des réactifs se fait de manière

progressive avec observation des résultats entre chaque changement. On commence, tout d'abord, par les diminuer ou bien les augmenter d'un facteur 2, ensuite d'un facteur 4, puis si nécessaire d'un facteur 8... jusqu'à obtenir un protocole satisfaisant.
En raison de la viscosité non négligeable des solutions aqueuses d'acide sulfurique concentré, on utilisera des solutions diluées de concentration inférieure à 8N. Rappelons qu'à 8N, la solution d'acide sulfurique est déjà 2 fois plus visqueuse que l'eau.

A chaque modification, il est nécessaire de revoir le choix du mélange tampon afin de respecter les conditions de pH (pH_{final} proche de pH*; pH>pH*) et de garder toujours l'acide en défaut stoechiométrique vis à vis des ions borate. Une diminution de l'iode potentiel peut, en diminuant le pH*, favoriser la dismutation de l'iode formé. Si tel est le cas, on réduira la quantité de soude tout en gardant la même quantité d'acide orthoborique afin d'obtenir un tampon plus acide. Inversement, si on augmente l'iode potentiel, on ajoutera davantage de soude tout en respectant:

$$(NaOH) \leq (H_3BO_3)$$

Nous avons étudié, expérimentalement, l'influence du pH de la solution sur la stabilité des produits de réaction. Pour cela, nous avons réalisé une série de tests de micromélange dans le réacteur de 1 litre décrit précédemment et au point d'injection <2> en faisant varier la quantité de soude et donc le pH de la solution iodure, iodate et borate de 8.5 à 11. Les diverses conditions opératoires sont rassemblées dans le tableau II.3 suivant.

expérience n°	$(I_2)_{potentiel}$ M	$(H^+)_0$ M	Volume d'injection (ml)	$(H_2BO_3^-)_0$ M
9	0.007	1	2	0.0909
10	0.007	1	4	0.0909
11	0.007	1	6	0.0909

Tableau II.3: Influence du pH sur la stabilité des produits. Caractéristiques chimiques des expériences

Dans ces conditions, ($(I_2)_{potentiel}$,=0.007 M), pH* est proche de 7.
Nous avons représenté (Figure II.9), pour des conditions de mélange identiques, les valeurs de α obtenues dans des tampons de pH différents.

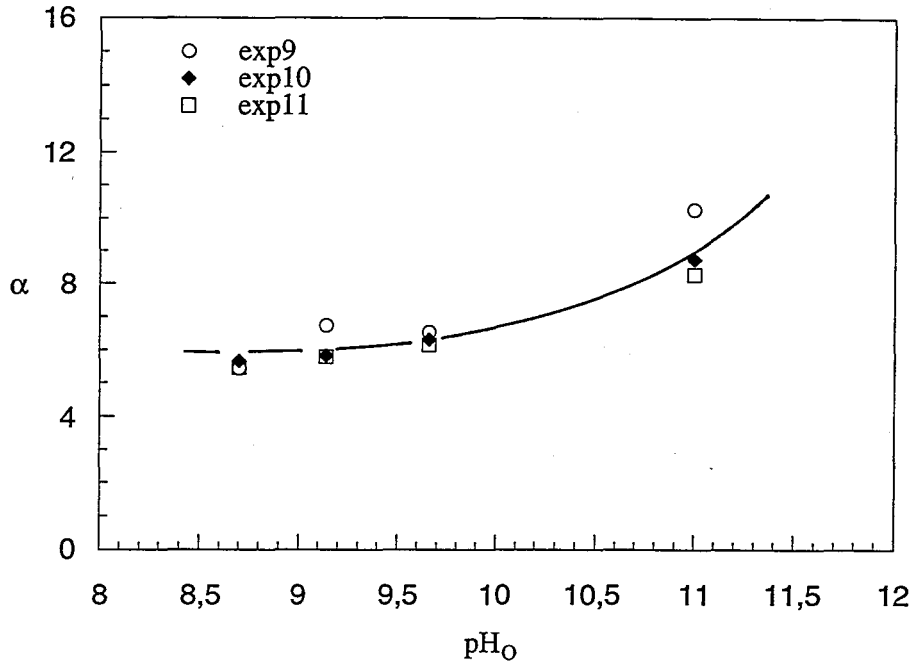


Figure II.9: Influence du pH sur la stabilité de l'iode formé. N=12 s^{-1}
réacteur de 1 litre - point d'injection <2>

Nous constatons que lorsque le pH de la solution tampon est très basique (pH=11), la dissociation de l'iode formé est importante et se traduit par une valeur de α élevée. En revanche, dès que le pH se rapproche suffisamment de pH* (pH≤9.7), la stabilité des produits est bonne et nous obtenons, indépendamment du pH de la solution, le même α.

La dernière précaution consiste à conserver après l'injection d'acide un pH légèrement supérieur à pH*. En effet, augmenter la quantité d'acide injectée (un volume d'injection plus grand ou un acide plus concentré) peut, surtout lors des injections multiples, acidifier trop fortement la solution iodure, iodate et borate jusqu'à obtenir un pH inférieur à pH*. On risque alors, comme nous l'avons expliqué précédemment de former de l'iode non seulement grâce à l'acide injecté mais aussi à partir des H^+ de la solution. Dans ce cas, on augmentera raisonnablement la quantité de soude. On veillera également à garder l'acide en défaut stoechiométrique vis à vis du borate dont on ajustera la concentration.

II.5 INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Immédiatement après l'expérience, nous pouvons procéder à une première interprétation qualitative des résultats.

II.5.1 En système fermé

II.5.1.1 Influence des concentrations des réactifs

Comme nous l'avons mentionné précédemment, le rapport de micromélange α mesure l'influence de l'hydrodynamique sur la sélectivité du système réactionnel. Il dépend alors des deux processus mis en jeu:

- le processus chimique de temps caractéristiques t_{r1} et t_{r2} qui sont directement liés aux cinétiques des réactions {1} et {2} et aux concentrations initiales des réactifs,
- le processus physique de dispersion des agrégats qui peut, comme nous le préciserons plus loin (cf. chapitre V), être caractérisé par un unique paramètre le temps de micromélange t_m.

Pour deux expériences menées avec des concentrations initiales de réactifs identiques (t_{r1} et t_{r2} constants), la variation de α suit fidèlement celle de t_m. Expérimentalement (Figure II.6), nous observons, pour chaque expérience, qu'effectivement une amélioration du micromélange par de grandes vitesses d'agitation se traduit par une augmentation de α dont nous justifierons plus tard la variation linéaire en coordonnées logarithmiques. Dans ces conditions, α permet de comparer directement la performance de deux mélangeurs dont le plus efficace sera caractérisé par un α élevé. Notons par ailleurs que, la pente des droites obtenues varie de 0.25 pour les concentrations les plus fortes (exp 5) à 0.79 pour les plus faibles (exp 8).

A hydrodynamique donnée (t_m constant), α varie suivant le seul processus chimique. S'il est ralenti par l'usage de concentrations de réactifs plus basses, on obtiendra un α plus élevé et inversement. Comparons, par exemple, les expériences 1 et 8. La manipulation 1 utilise des concentrations en I^-, IO_3^-, $H_2BO_3^-$ 2 fois plus grandes que celles de la manipulation 8. Ce facteur 2 apparaît dans la loi de vitesse de la réaction {2} sous la forme d'un facteur multiplicatif 2^3 (cf. chapitre III) et entraîne une diminution de α.

Enfin, si on travaille à t_r et t_m variables, les valeurs de α ne peuvent être simplement comparées. Il est indispensable en connaissant la cinétique de la réaction {2} d'extraire la valeurs du temps de micromélange t_m par un modèle descriptif du couplage mélange/réaction.

II.5.1.2 Influence de la localisation de l'injection

Nous avons aussi étudié l'influence de la position du tube d'injection dans le réacteur sur α. L'obtention de résultats significatifs oblige à utiliser des réacteurs de capacités plus importantes (supérieure à 10 litres). Les résultats présentés par la Figure II.10 sont issus d'une campagne expérimentale réalisée dans le réacteur de 100 litres, réacteur géométriquement similaire à celui de un litre (Figure II.2).

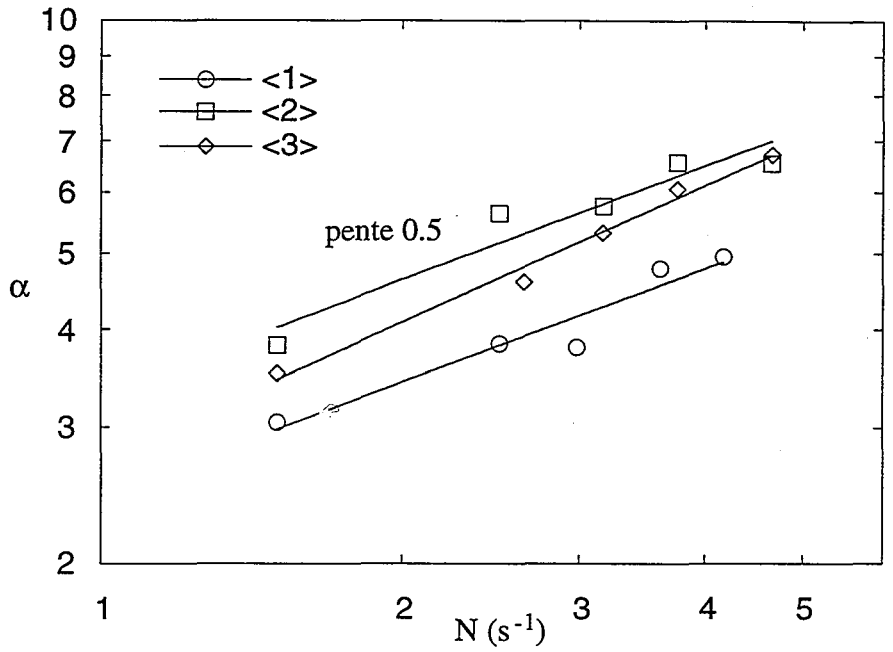


Figure II.10: Evolution de α en fonction de la vitesse d'agitation dans le réacteur de 100 litres.

$(I_2)_{potentiel}$=0.007 M - $(H_2BO_3^-)$=0.0682M - $(H)^+_0$=4 M

réacteur de 100 litres - points d'injection <1>, <2> et <3>

Nous obtenons des droites approximativement parallèles (léger décalage pour le point d'injection <3>) de pente 0.5. Cette pente correspond sensiblement à celle observée pour l'expérience 1 (pente 0.41) précédente pour laquelle les concentrations de réactifs sont proches. C'est une preuve supplémentaire du contrôle de la sensibilité des mesures par les concentrations des réactifs.

D'autre part, l'étagement des différentes droites suivant l'ordre $(\alpha)_{<2>}>(\alpha)_{<3>}>(\alpha)_{<1>}$, montre qu'à vitesse d'agitation donnée, la qualité du mélange est meilleure avec une injection au point <2> qu'au point <3>, elle même meilleure qu'au point <1>. Ceci met en évidence l'existence, dans les réacteurs agités, de zones de mélange très efficaces (au voisinage de l'agitateur) et d'autres où le mélange y est plus médiocre (zone proche de la surface libre). Ainsi, la qualité du micromélange dépend fortement de la zone de réacteur étudiée.

II.5.2 En système ouvert

Au laboratoire, une vaste campagne de caractérisation du micromélange a été menée dans des mélangeurs continus à entrées multiples. Ce travail constitue en partie le sujet de thèse de X. Marcarian qui a réalisé la totalité des expériences. Pour notre part, nous avons largement contribué à la mise au point des protocoles expérimentaux. Pour des raisons de confidentialité, nous ne pouvons décrire précisément la configuration de tels mélangeurs. Ils fonctionnent en continu et sont muni d'une chambre de mélange dans laquelle débouchent plusieurs jets d'alimentation en réactif. L'objectif de l'étude est de déterminer pour quelle

configuration de jets (positionnement relatif des jets, débits d'alimentation) on obtient la meilleure qualité de micromélange dans la chambre de mélange. Quelques résultats obtenus et présentés Figure II.11 montre la faisabilité de la caractérisation chimique du micromélange dans ce type de mélangeur. Nous avons tracé les rapports de micromélange expérimentaux α en fonction du débit total des jets, l'un étant alimenté par la solution d'acide sulfurique et l'autre par la solution d'ions iodure, iodate et borate. Dans le cas présent, le débit du jet d'acide sulfurique est 10 fois plus faible que celui du jet d'ions iodure, iodate et borate (R=10) et les concentrations des solutions sont celle du protocole III proposé précédemment:

$$(I_2)_{potentiel} = 3(IO_3^-)_0 = \frac{3}{5}(I^-)_0 = 0.021\,M$$

$$(H^+)_0 = 0.18\,M$$

$$(H_2BO_3^-)_0 = 0.25\,M$$

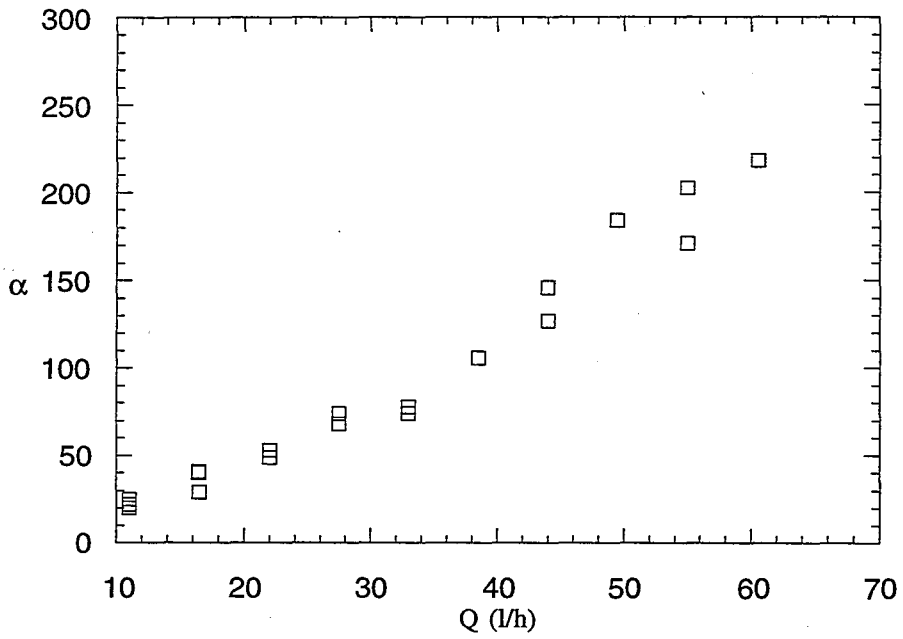


Figure II.11: Evolution du rapport de micromélange en fonction du débit total des jets.
$(I_2)_{potentiel}$=0.021 M - $(H_2BO_3^-)$=0.250 M - $(H)^+_0$=0.18 M

Par comparaison directe des valeurs de α, nous constatons tout d'abord l'amélioration logique de la qualité du micromélange lorsque le débit des jets augmente. En effet, plus les débits des jets sont élevés et plus la puissance dissipée dans le mélangeur est grande.
De plus, la forte variation de α montre que le système iodure-iodate permet de caractériser une large gamme de qualité de mélange si l'on choisit avec soin les conditions chimiques d'utilisation du système.

II.6 CONCLUSION

Cette étude nous a permis de préciser les conditions d'utilisation de la réaction iodure-iodate qui s'adapte par sa flexibilité d'emploi à tous types de mélangeurs. Par analogie avec un appareil électrique comme un voltmètre ou un ampèremètre, le choix des conditions chimiques revient à sélectionner une gamme de mesure de la densité optique pour les mesures spectrophotométriques et un calibre de mesure de l'indice de ségrégation.

Nous avons aussi souligné l'importance du choix des conditions chimiques quant à la qualité des résultats. Tout protocole doit être adapté au mode de fonctionnement et à l'efficacité du mélangeur. Toutefois, dans la mesure du possible, on cherchera à utiliser au maximum le même protocole afin de faciliter l'interprétation des résultats expérimentaux. Pour des conditions chimiques identiques, la comparaison directe des α informe sur l'efficacité des mélangeurs. Dans ces conditions, le système iodure-iodate offre la possibilité de comparer qualitativement diverses qualité de micromélange. Sa mise en oeuvre aisée et peu coûteuse, la précision satisfaisante des mesures et surtout son adaptabilité à tous types de mélangeurs en font un outil de caractérisation du micromélange très intéressant qui, est à l'heure actuelle, de plus en plus demandé.
Nous avons vu que si l'on procède à plusieurs expériences avec des concentrations initiales différentes, on ne peut plus directement tirer une information de la seule observation de la valeur de α. Il est alors nécessaire d'utiliser un modèle descriptif du couplage mélange/réaction. Le chapitre III présente la cinétique de la réaction {2} et le chapitre IV décrit les modèles d'interprétation.

Nous pouvons retenir des observations présentées dans ce chapitre que d'un point de vue industriel, l'optimisation du rendement constitue une étape primordiale dans la conception d'un réacteur. Pour minimiser la formation d'un produit parasite, il ne suffit pas de contrôler le temps de micromélange (t_m) en choisissant la vitesse d'agitation, le débits des jets ou la position de l'injection des réactifs dans le réacteur mais il est aussi important de s'intéresser aux concentrations initiales des réactifs pour éviter d'avoir des systèmes chimiques trop rapides .

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Audrey A. D., R. E. Connick (1951), "The Absorption Spectra of I_2, I_3^-, I^-, IO_3^-, $S_4O_6^-$ and $S_2O_3^-$. Heat of the Reaction $I_3^-=I_2+I^-$", J. Am. Chem. Soc., 73, 1842

Custer J. J., S. Natelson (1949), "Spectrophotometric determination of microquantities of iodine", Anal. Chem., 21 (8), 1005

Fournier M. C. (1994), "Caractérisation de l'efficacité de micromélange par une nouvelle réaction chimique test", thèse INPL, Nancy

Herbo C., J. Sigallia (1957), "Principes de l'iodimétrie absorptiométrique", Analytica Chimica Acta, 17, 199

Laidler K. J. (1987), "Chemical Kinetics", 3th Edition, Masper and Row Publishers, New York

Palmer D. A., R. W. Ramette, R. E. Mesmer (1984), "Triodide Ion Formation Equilibrium and Activity Coefficients in Aqueous Solution", J. Solution Chem., 13(9), 673

Pourbaix M. (1963), "Atlas d'équilibres électrochimiques", Gauthier-Villars, Paris

Chapitre III

ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION DE DUSHMAN PAR SPECTROPHOTOMETRIE

III.1 INTRODUCTION

La réaction d'oxydation des ions iodures par les ions iodates en milieu acide, parfois appelée réaction de Dushman, peut être décrite par l'équation stoechiométrique globale:

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightleftarrows 3I_2 + 3H_2O \qquad \{1\} \qquad \text{(III.1)}$$

La cinétique de cette réaction a fait l'objet de nombreuses études. Après Dushman [1904], qui fut le premier à proposer une loi de vitesse, se sont succédés un grand nombre d'auteurs mais aucun ne s'accorde sur l'ordre global de la réaction et aucun n'a estimé la constante cinétique k pour des forces ioniques s'échelonnant jusqu'à 2 M. La loi de vitesse la plus fréquemment rencontrée s'écrit sous la forme:

$$r = k(IO_3^-)^m(I^-)^n(H^+)^p \qquad \text{(III.2)}$$

les coefficients m, n et p sont les ordres de la réaction respectivement par rapport à IO_3^-, I^- et H^+.

La très grande valeur de la constante d'équilibre de la réaction {1} (10^{45} M^{-6} à 25°C [Palmer 1984] permet de considérer que la réaction est quasi-totale et qu'écrire la loi de vitesse sous la forme (III.2) en faisant apparaitre un seul terme de formation constitue une bonne approximation.

Les premiers résultats cinétiques obtenus par M. C. Fournier sont très éloignés de ceux de la littérature et ne permettent pas de décrire l'ensemble des expériences qu'elle avait réalisées. Ceci provient vraissemblablement du choix des concentrations expérimentales des réactifs (comme nous le détaillerons ci-après la concentration des ions iodure était insuffisante), d'une sous-estimation de l'influence de la force ionique et du dépouillement cinétique qui suppose comme pour un processus élémentaire les ordres partiels m, n et p liés. La réaction mettant en jeu 11 ions, cette dernière hypothèse est largement injustifiée.

La grande disparité des lois proposées nous oblige donc à établir, en fonction de la force ionique I, une nouvelle loi de vitesse sous la forme (III.2). Nos propres résultats seront ensuite comparés à ceux de la littérature.

La vitesse de réaction est déterminée par mesure, en réacteur fermé et en fonction du temps, de l'absorbance dans le visible de I_3^- formé suivant l'équilibre {2} couplé à la réaction {1}:

$$I_2 + I^- \rightleftarrows I_3^- \qquad \{2\} \qquad \text{(III.3)}$$

Pour cette réaction, la constante d'équilibre K_2 varie en fonction de la température T [Palmer 1984] selon:

$$\log_{10} K_2 = \frac{555}{T} + 7.355 - 2.575 \log_{10} T \qquad K_2 \text{ en } M^{-1} \qquad \text{(III.4)}$$

Si nous supposons que la réaction {2} est beaucoup plus rapide que la réaction {1}, la mesure de la densité optique du milieu correspondant rend alors bien compte de la cinétique de la réaction {1} si toutefois, comme nous l'avons précisé dans le mode opératoire, I^- est en fort excès et la consommation de I^- par la réaction {2} est négligeable devant la quantité totale de I^- en solution. Cette hypothèse de travail qui suppose la réaction {1} cinétiquement limitante sera vérifiée par la suite.

III.2 REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Nous avons recensé de manière non exhaustive les principales lois cinétiques rencontrées dans la littérature.

III.2.1 Une loi cinétique du 6ème ordre

Wronska et Banas [1964] ont étudié par spectrophotométrie à 470µm l'oxydation des ions iodure par les ions iodate à des pH de 6.1 et 4.1 grâce respectivement à des tampons de phosphate et d'acétate. Pour déterminer l'ordre partiel par rapport à H^+, ils ont fait varier le pH en ajoutant de l'acide chlorhydrique. Après détermination des ordres par la méthode d'isolation d'Ostwald, ils écrivent la vitesse de la réaction sous la forme:

$$r = k(IO_3^-)(I^-)^2(H^+)^3 \qquad \text{(III.5)}$$

Par ajout de petites quantités de KCl, ils ont fait varier la force ionique et ont observé une augmentation de la vitesse de la réaction lorsque celle-ci variait de 0.3 à 0.7 M.

En raison de l'utilisation de HCl pour acidifier le milieu et de KCl pour contrôler la force ionique, nous portons de sérieux doutes quant à la validité de ces résultats. Il existe, en

effet, entre les ions Cl^- et l'iode une réaction parasite de formation de I_2Cl^- [Plasari 1976] dont ils n'ont pas tenu compte.

III.2.2 Une loi cinétique du 4ème ordre

Abel et Hilferding [1928] ont ajouté de l'iodure d'argent à la solution pour maintenir $(I^-) < 10^{-8}$ M et ils ont obtenu une loi du 4ième ordre:

$$r = k(IO_3^-)(I^-)(H^+)^2 \qquad \text{(III.6)}$$

avec $k=405\ M^{-3}.s^{-1}$

Cependant, il apparaissait que la vitesse dépendait de la quantité de AgI ajouté. On peut penser que la dissolution de AgI était trop lente vis à vis de la vitesse de la réaction pour maintenir constant (I^-) et que par conséquent, la vitesse mesurée n'était autre que celle de la dissolution.

Barton et Cheong [1975] ont établi des lois cinétiques plus complexes mais ils confirment que, pour des concentrations en I^- de l'ordre de 10^{-7} M, l'ordre partiel par rapport à I^- est 1.

III.2.3 Une loi cinétique du 5ème ordre

C'est la loi la plus fréquemment rencontrée. Une loi du 5ième ordre était déjà proposée par Dushman [1904] puis corrigée par Abel et Staedler [1926]:

$$r = k(I^-)^2(IO_3^-)(H^+)^2 \qquad \text{(III.7)}$$

avec $k = 1.3\times10^9 M^{-4}.s^{-1}$ à 25°C

En 1968, Barton et Wright [1968] confirment cette loi de vitesse en l'absence de catalyse nucléophile et donnent, pour une force ionique de 1 M, $k = 3\times10^8 M^{-4}.s^{-1}$.
Ils ont aussi étudié l'effet de sel sur la cinétique en ajoutant du perchlorate de sodium et ont observé deux tendances. Pour les faibles forces ioniques (I< 0.1 M), la vitesse diminue lorsque I augmente alors qu'au contraire, une augmentation de 1 à 1.1 mol/l entraîne un accroissement de la vitesse de 20%.
L'ensemble des théories cinétiques comme, par exemple, celle de Debye-Hückel [Jungers 1958] prévoit une influence monotone d'un sel sur la cinétique d'une réaction ionique; certaines sont ralenties, d'autres accélérées mais les effets ne s'inversent pas suivant la force ionique. L'utilisation de tampons catalyseurs peut avoir été une source insoupçonnée d'erreurs, leur but premier étant de déterminer l'effet catalyseur des phosphates et des

carboxylates sur la réaction iodure-iodate.

De même que pour la loi du 4ème ordre, Barton et Cheong [1975] ont confirmé l'ordre 2 par rapport à I^- pour des concentrations en ions iodures proches de 10^{-3} M. Ils ont aussi restreint le domaine de validité de la loi du 5ième ordre à un pH acide de 3 ou 4.

Enfin, une loi du 5ème ordre a été plus récemment établie par Palmer et Lyons [1988] pour une force ionique de 0.1 M après addition de perchlorate de sodium. Ils ont mis en évidence un effet de sel et ont calculé la constante de vitesse pour différentes forces ioniques:

$$\begin{aligned} &I = 1\,M \quad k = 2.62\times10^{8}\ M^{-4}.s^{-1} \\ &I = 0.1\,M \quad k = 4.27\times10^{8}\ M^{-4}.s^{-1} \end{aligned} \qquad \text{(III.8)}$$

Il apparaît donc qu'une augmentation de la force ionique ralentit la cinétique de la réaction.

III.2.4 Une loi de vitesse à deux termes

Pour clore, cette liste non exhaustive, nous avons rassemblé dans le tableau suivant les lois de vitesse plus compliquées qui comportent deux termes.

Auteur	la loi de vitesse r (M/s)
[Dushman 1904]	$1.3\times10^{9}(H^+)(I^-)^2(IO_3^-)+9\times10^{8}(H^+)^2(I^-)(IO_3^-)(I_3^-)$
[Schildcrout 1975]	$2.5\times10^{6}(H^+)^2(I^-)(IO_3^-)+4.2\times10^{8}(H^+)^2(I^-)^2(IO_3^-)$
[Barton 1968]	$3\times10^{8}(H^+)^2(I^-)^2(IO_3^-)+8\times10^{10}(H^+)^{1.5}(I^-)^4(IO_3^-)^2$

Tableau III.1: Les lois cinétiques à deux termes

r est exprimé en M/s et les concentrations en M

On remarque que deux d'entre elles [Schildcrout 1975] et [Barton 1968] ne sont autres que des lois du 5ième ordre améliorées par l'ajout d'un second terme.

III.3 DISPOSITIF EXPERIMENTAL

III.3.1 Préparation des solutions

Dans un premier temps, nous préparons séparément une solution d'acide diluée à partir d'acide sulfurique concentré et une solution iodure/iodate à partir de poudres sèches de KI et

KIO_3. L'utilisation de H_2SO_4 permet d'éviter, comme nous l'avons souligné précédemment, des réactions parasites telles que l'apparition de I_2Cl^- dans le cas de l'emploi d'HCl.

L'eau déminéralisée utilisée a au préalable subi un barbotage d'azote afin d'éliminer l'oxygène dissous qui pourrait par sa réduction entraîner une oxydation prématurée de I^- en I_2.

Comme la réaction {1} met en jeu des processus élémentaires entre ions, nous choisissons d'ajouter à ces deux solutions la même quantité de K_2SO_4, sel inerte, qui impose une force ionique I constante durant toute la réaction.

Plusieurs séries d'expériences ont été menées pour étudier 4 paramètres différents: d'une part les concentrations initiales des 3 réactifs $(H^+)_0$, $(I^-)_0$ et $(IO_3^-)_0$, pour avoir une bonne précision sur les ordres partiels m, n et p et d'autre part la concentration en sel ajouté K_2SO_4 pour déterminer l'influence de la force ionique sur la cinétique. Les concentrations des réactifs doivent rester dans une gamme bien déterminée afin que la réaction soit suffisamment lente pour permettre une mesure en continu et aisée de la formation de I_3^-. Nous prendrons:

$$\begin{aligned} &8\times10^{-4} < (I^-)_0 < 2\times10^{-3}\,M \\ &10^{-2} < (H^+)_0 < 8\times10^{-2}\,M \\ &10^{-5} < (IO_{3^-})_0 < 7\times10^{-5}\,M \end{aligned} \qquad \text{(III.9)}$$

En raison de la limite de solubilité de K_2SO_4 qui est de 0.689 M à 25°C, nous avons travaillé à des concentrations de sel comprises entre 0 et 0.574 M.

Enfin une dernière précaution consiste à travailler en large excès de I^- par rapport à IO_3^- (environ 16 fois plus) afin d'éviter qu'au cours de la réaction un défaut de I^- entraîne une dissociation de I_3^- selon la réaction inverse de l'équilibre {2}. Son ajout dans un rapport stoechiomérique de 5 (comme l'avait fait M. C. Fournier) s'est avèré largement insuffisant.

III.3.2 Mesure de la vitesse de réaction

Nous plaçons dans le compartiment thermostaté du spectrophotomètre la cellule de référence remplie d'eau distillée et la cellule de mesure en silice de trajet optique 1cm contenant 2ml de solution iodure iodate. A l'aide d'une seringue clinique, nous lui injectons à travers le volet du compartiment 1ml de solution acide et suivons directement dans ce petit réacteur et à l'aide d'un système d'acquisition la formation de I_3^- à 353 nm, pic maximal d'absorption, (Figure III.1). Compte tenu de l'énergie cinétique importante du jet, les réactifs se mélangent très rapidement dans le cellule de mesure. Par des essais préalables de l'injection d'un traceur coloré non réactif, nous avons pu estimer que l'opération de mélange était réalisé en moins de 3 secondes.

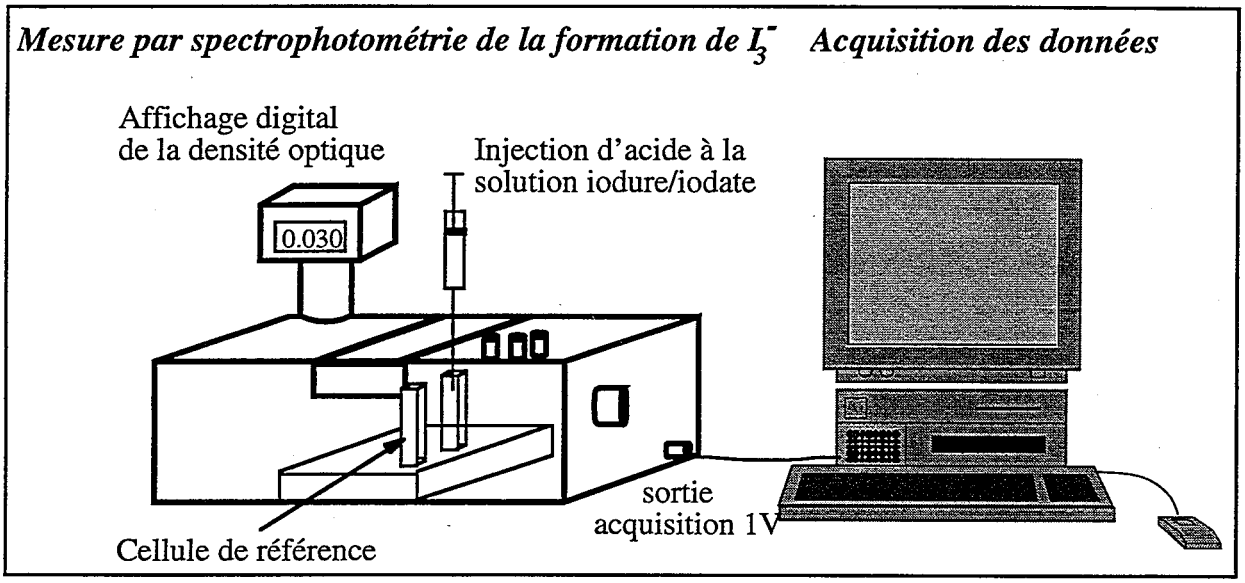


Figure III.1:Dispositif expérimental

Comme nous le montre l'exemple de la figure III.2, cette méthode de mesure présente une très bonne reproductibilité.

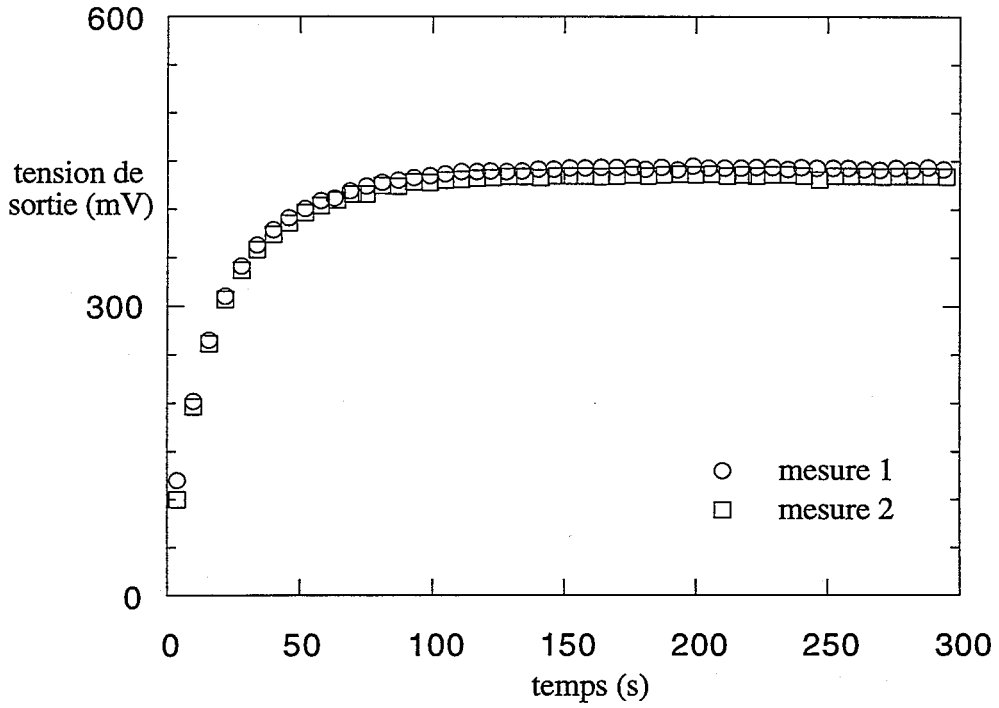


Figure III.2: Reproductibilité des mesures de cinétique.
Tension de sortie du spectrophotomètre en fonction du temps
$(H^+)_0 = 2.295\times10^{-2}M;(I^-)_0 = 8\times10^{-4}M;(IO_{3^-})_0 = 5\times10^{-5}M;I_0 = 0.96M$

III.4 TRAITEMENT DES DONNEES

La meilleure façon pour décrire l'évolution d'une réaction en fonction du temps est de connaître son avancement de réaction. Il en existe de différents types [Villermaux 1993]: l'avancement de De Donder, les avancements normalisé, généralisé... Ce dernier a été choisi, de par son formalisme général, pour représenter l'évolution de notre système chimique. Nous l'avons calculé, pour chaque réaction, à partir de nos données brutes fournies par l'expérience qui se présentent sous la forme d'un fichier d'enregistrement de la tension de sortie du spectrophotomètre en fonction du temps. Cette tension est directement proportionnelle à la densité optique, elle même liée, par la loi de Beer Lambert, à la concentration en I_3^- par le coefficient d'extinction ε de I_3^- à 353 nm, mesuré avec le spectrophotomètre double faisceaux à 2606 m^2/mol (cf. chapitre II).

III.4.1 Equations bilans

En introduisant les avancements généralisés X_1 et X_2 respectivement des réactions {1}et {2}, le bilan sur chaque constituant s'écrit:

$$\begin{aligned}
&(H^+)=(H^+)_0 - 6C_0 X_1\\
&(I^-)=(I^-)_0 - 5C_0\ X_1 - C_0 X_2\\
&(IO_3^-)=(IO_3^-)_0 - C_0\ X_1\\
&(I_2)=3\ C_0\ X_1 - C_0\ X_2\\
&(I_3^-)= C_0\ X_2\\
&\text{avec } C_0 = (H^+)_0 + (IO_3^-)_0 + (I^-)_0
\end{aligned} \qquad \text{(III.10)}$$

Il vient alors pour X_2 :

$$X_2 = \frac{(I_3^-)}{C_0} \qquad \text{(III.11)}$$

X_1 est ensuite calculé à partir de X_2 et de la constante d'équilibre K_2:

$$K_2 = \frac{f_{I_3^-}(I_3^-)}{f_{I_2} f_{I^-}(I^-)(I_2)} \qquad \text{(III.12)}$$

où f_{I^-}, f_{I_2}, $f_{I_3^-}$ sont les coefficients d' activité de I^-, I_2 et I_3^-

Bien que selon Lewis et Randal [1923], le coefficient d'activité $f_{I_3^-}$ soit plus faible que f_{I^-}, Jones et Kaplan [1928] proposent de les considérer comme égaux. De plus, f_{I_2} variant peu avec la force ionique nous l'avons pris égal à 1. En introduisant dans cette dernière équation (III.12) les expressions des différentes concentrations exprimées dans le système (III.10), X_1 devient solution de l'équation (III.13) du second degré et à 2 racines positives:

$$-15X_1^2 + (3y_{I^-,0} + 2X_2)X_1 + X_2^2 - y_{I^-,0}X_2 - \frac{X_2}{K_2C_0} = 0$$

$$\text{avec } y_{I^-,0} = \frac{(I^-)_0}{C_0} \qquad \text{(III.13)}$$

Ces deux avancements caractérisent complètement l'évolution des réactions {1} et {2} et leur seule connaissance permet grâce au système d'équations (III.10) de calculer à l'instant t la concentration de chaque réactif.

III.5 RESULTATS

La détermination de la cinétique a été effectuée suivant deux méthodes. Dans un premier temps, nous avons, par une méthode graphique, déterminer les ordres partiels m, n et p pour une force ionique de 0.96 M. Ces premiers résultats ont ensuite été confirmés puis affinés par une méthode numérique d'optimisation.

III.5.1 La méthode graphique

Cette méthode consiste à comparer les vitesses de réactions obtenues lorsque l'on fait varier la concentration initiale d'un seul réactif, réactif dont nous voulons déterminer l'ordre partiel. Par exemple, en modifiant $(H^+)_0$, nous obtenons en fonction du temps un faisceau de courbes $X_1(t)$ (Figure III.3).

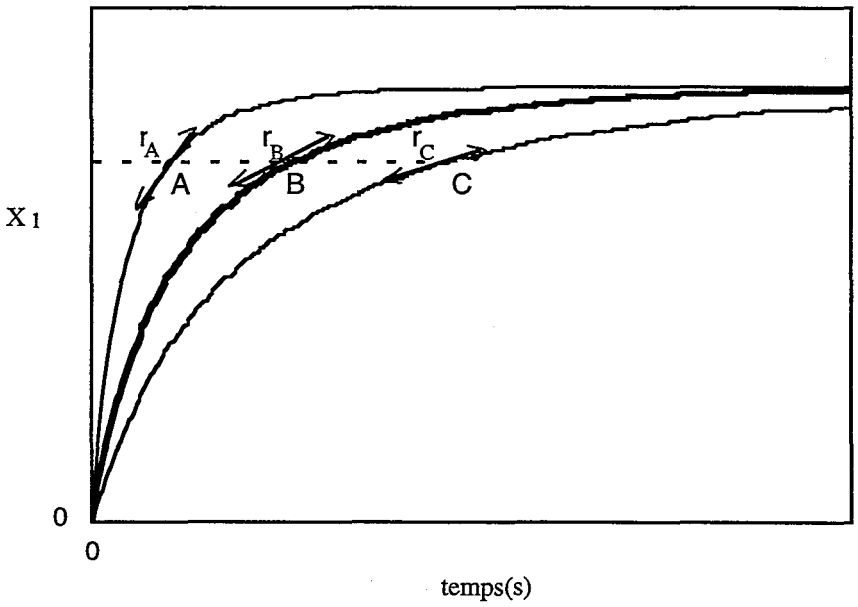


Figure III.3: Influence de $(H^+)_0$ sur l'avancement de la réaction {1}

$(H^+)_{0A} > (H^+)_{0B} > (H^+)_{0C}$

Leur intersection avec une droite horizontale fait apparaitre sur chaque courbe un point caractérisé par le même avancement X_1 c'est à dire par des consommations en H^+, en I^- et en IO_3^- identiques. En ces points, il en résulte donc, au vu des conditions initiales ($(I^-)_0$ et $(IO_3^-)_0$ constants) que:

$$\begin{cases}(I^-)_A = (I^-)_B = (I^-)_C \\ (IO_3^-)_A = (IO_3^-)_B = (IO_3^-)_C\end{cases} \qquad \text{(III.14)}$$

Les vitesses de réaction, directement proportionnelles à la tangente à la courbe $X_1(t)$, s'écrivent donc sous la forme générale:

$$r = C_0 \frac{dX_1}{dt} = K(H^+)^p \qquad \text{(III.15)}$$

$$\text{avec } K = k[I](I^-)_A{}^n(IO_3^-)_A{}^m = k[I](I^-)_B{}^n(IO_3^-)_B{}^m = k[I](I^-)_C{}^n(IO_3^-)_C{}^m$$

La représentation logarithmique de la vitesse en fonction de la concentration en acide doit donc être linéaire et de pente l'ordre partiel par rapport à H^+. La détermination des ordres partiels par rapport aux ions iodures et iodates se fait suivant le même principe.
En pratique, nous avons appliquée cette méthode aux résultats expérimentaux obtenus à une force ionique de 0.96 M.

III.5.1.1 Influence de H^+

Pour les mêmes concentrations initiales $(I^-)_0$ et $(IO_3^-)_0$, nous avons réalisé une série d'expériences où seule $(H^+)_0$ varie. La représentation en coordonnées $\log_{10}$-$\log_{10}$ de la vitesse en fonction de la concentration en H^+ (Figure III.4) est une droite de pente 1.9, ordre partiel par rapport à H^+.

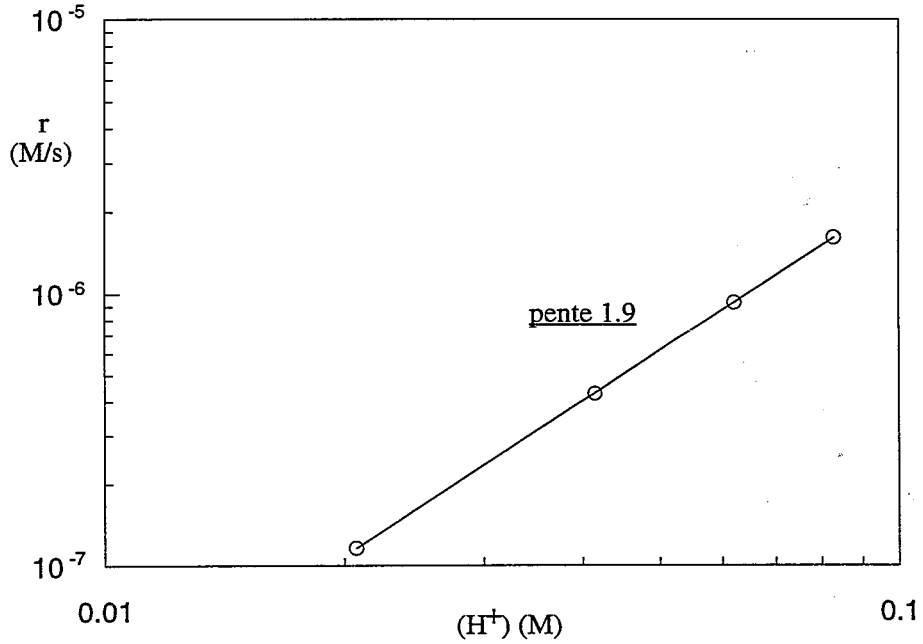


Figure III.4: Détermination graphique de l'ordre partiel par rapport à H^+

$2.0738\times10^{-2}M < (H^+)_0 < 8.295\times10^{-2}M; (I^-)_0 = 8\times10^{-4}M; (IO_{3-})_0 = 5\times10^{-5}M; I_0 = 0.96M$

III.5.1.2 Influence de I^-

La détermination de l'ordre partiel n par rapport à l'ion iodure se fait selon le même principe. En se plaçant à un avancement X_1 constant, la vitesse s'écrit pour des concentrations initiales en H^+ et IO_3^- identiques:

$$r=K'\,(I^-)^n \qquad \text{(III.16)}$$

La figure III.5 illustre cette relation et la pente de la droite est 1.9.

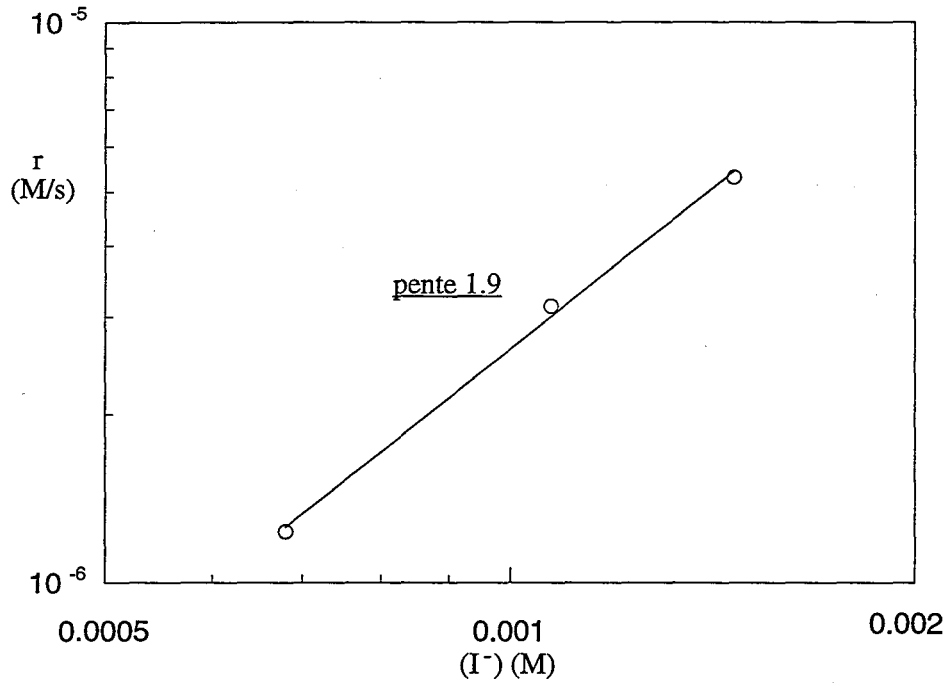


Figure III.5: Détermination graphique de l'ordre partiel par rapport à I^-
$(H^+)_0 = 8.295\times10^{-2}M; 8\times10^{-4}M < (I^-)_0 < 16\times10^{-4}M; (IO_{3^-})_0 = 5\times10^{-5}M; I_0 = 0.96M$

III.5.1.3 Influence de IO_3^-

De la même façon, en faisant varier la concentration initiale en IO_3^- , on trouve m=1.0 pour une force ionique de 0.96 M .

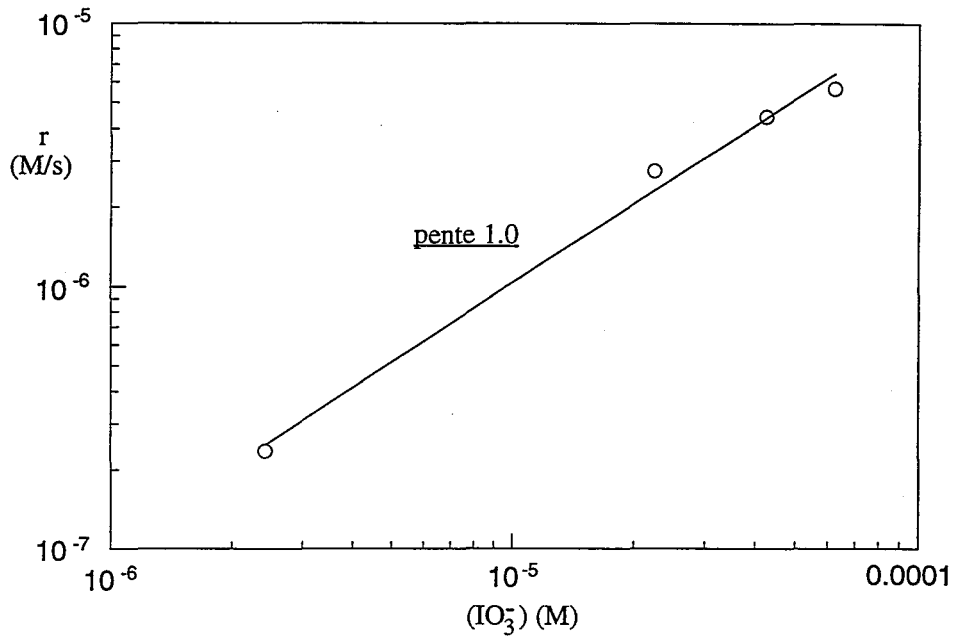


Figure III.6: Détermination graphique de l'ordre partiel par rapport à IO_3^-

$(H^+)_0 = 8.295\times10^{-2}M; (I^-)_0 = 8\times10^{-4}M; 10^{-5}M < (IO_{3-})_0 < 7\times10^{-5}M; I_0 = 0.96M$

Finalement, par cette méthode graphique, nous obtenons des ordres partiels de 1.9 pour H^+, de 1.9 pour I^- et de 1 pour IO_3^- c'est à dire une loi cinétique très proche de celle du 5ième ordre.

III.5.2 La méthode d'optimisation

Dans un second temps, suite aux erreurs d'imprécision pour le calcul des pentes par la méthode graphique, nous voulons par optimisation des paramètres cinétiques affiner ces résultats puis les élargir à des forces ioniques très variables .

III.5.2.1 L'optimisation

La vitesse r s'écrit:

$$r = \frac{-d(IO_3^-)}{dt} = k(IO_3^-)^m(I^-)^n(H^+)^p$$

A l'aide des équations de stoechiométrie (III.10), on obtient:

$$\frac{d(X_1)}{dt} = kC_0^{m+n+p}(y_{H^+_0} - 6X_1)^p(y_{I^-_0} - 5X_1 - X_2)^n(y_{IO3^-_0} - X_1)^m \qquad \text{(III.17)}$$

avec $y_{H^+_0} = \frac{(H^+)_0}{C_0}$ $\quad y_{I^-_0} = \frac{(I^-)_0}{C_0}$ $\quad y_{IO3^-,0} = \frac{(IO_3^-)_0}{C_0}$

La relation d'équilibre (III.13) s'écrit en X_2 sous la forme d'une autre équation du second degré:

$$X_2^2 + (2X_1 - y_{I^-_0} - \frac{1}{K_2C_0})X_2 - 15X_1^2 + 3y_{I^-_0}X_1 = 0 \qquad \text{(III.18)}$$

La méthode d'optimisation consiste à résoudre les équations (III.17) et (III.18) de la façon suivante. Pour un quadruplet (k, m, n, p), l'intégration de l'équation différentielle (III.17) en fonction du temps, couplée à l'équation d'équilibre (III.18), nous donne à partir des conditions initiales X_1=0 et X_2=0 les avancements calculés $X_{1c}(t)$ et $X_{2c}(t)$. Par la méthode de BOX [Box 1965], appliquée à un ensemble de q fichiers expérimentaux formés de q_l points et obtenus à la même force ionique I, on recherche le quadruplet (k(I), m, n, p) qui minimise la fonction objectif F:

$$F = \sum_{i=1}^{q}\sum_{j=1}^{q_l} \frac{(X_{1ci,j} - X_{1expi,j})^2}{X_{1expi,j}} \qquad \text{(III.19)}$$

Le choix de la structure de la fonction objectif résulte d'un compromis entre une forme absolue $F = \sum_{i=1}^{q}\sum_{j=1}^{q_l}(X_{1ci,j} - X_{1expi,j})^2$ qui privilégie l'optimisation sur les grandes valeurs et une forme relative $F = \sum_{i=1}^{q}\sum_{j=1}^{q_l}\frac{(X_{1ci,j} - X_{1expi,j})^2}{X_{1expi,j}^2}$ qui favorise au contraire les petites valeurs. L'expression choisie permet ainsi d'accorder le même poids à tous les points de la courbe expérimentale servant à l'optimisation.

Aussi, n'acceptant pas aveuglément les paramètres optimisés, nous comparons visuellement, pour chaque expérience, les avancements expérimentaux et théoriques pour vérifier leur accord. Nous estimons donc que les paramètres sont déterminés avec une erreur relative maximale de 5 à 6%.

III.5.2.2 Détermination des ordres partiels

Après avoir vérifié que les ordres partiels calculés étaient indépendants de la force ionique du milieu réactionnel, nous adoptons la cinétique du 5ème ordre prédite par la méthode graphique et écrivons la vitesse sous la forme:

$$\mathbf{r = k[I]\,(H^+)^2\,(I^-)^2\,(IO_3^-)} \qquad \text{(III.20)}$$

La constante cinétique k est fonction de la force ionique; c'est ce que nous appelons l'effet de sel.

III.5.2.3 Détermination de l'effet de sel

Nous avons obtenu des informations concernant l'effet de sel sur la vitesse de la réaction en calculant la constante cinétique pour des forces ioniques variant de 0.016M à 2 M. Les résultats figurent sur le graphe suivant.

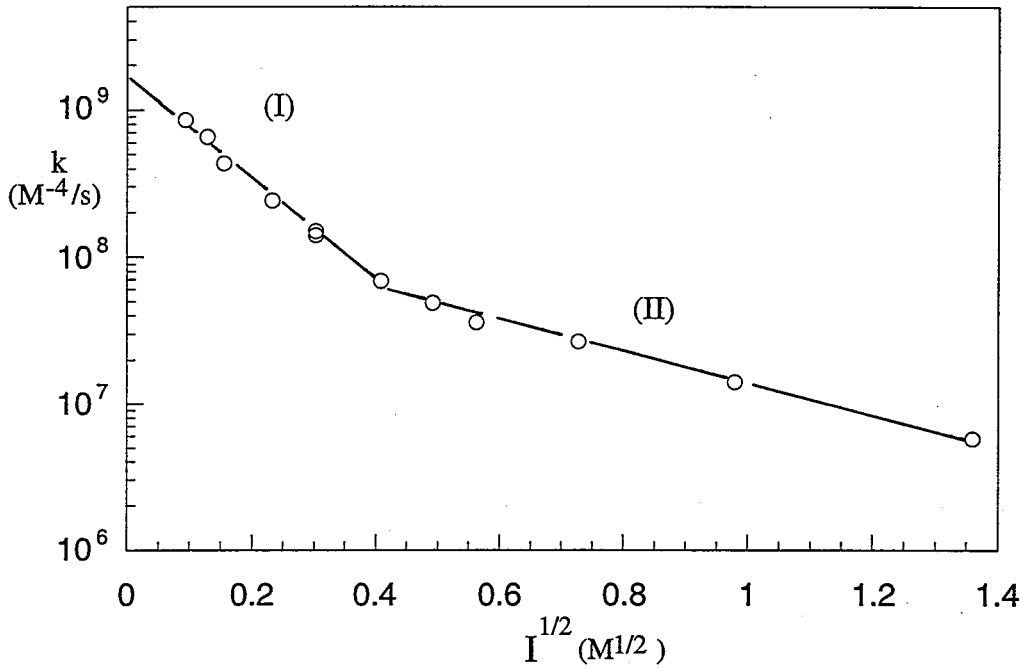


Figure III.7: Evolution de la constante cinétique k en fonction de la force ionique I.

Pour les faibles forces ioniques, c'est à dire inférieures à 10^{-1} M, nous retrouvons une loi de type Debye-Hückel [Jungers]:

$$\text{(I)} \qquad \log_{10}\left(\frac{k}{k_0}\right) = -a\sqrt{I} \qquad \text{(III.21)}$$

avec $a=3.664$

$k_0=10^{9.28105}\ mol^{-4}.s^{-1}$

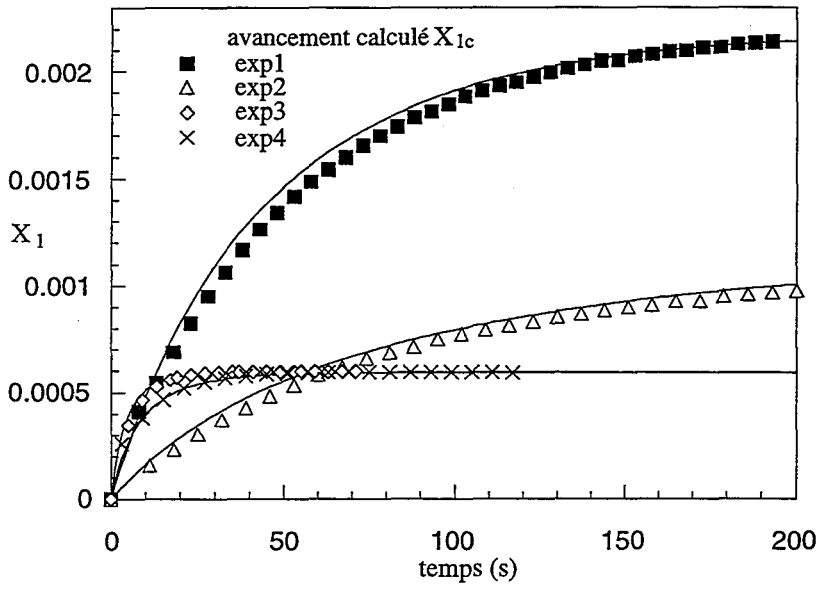
Pour de plus grandes forces ioniques, les points expérimentaux s'alignent suivant une loi polynomiale du type:

$$\text{(II)} \qquad \log_{10} k = 8.383 - 1.5112\sqrt{I} + 0.23689I \qquad \text{(III.22)}$$

Nous constatons que la vitesse de la réaction augmente lorsque la force ionique I diminue. Lorsque I varie de 1 à 1.1 M, la vitesse de la réaction diminue de 11%. Ceci signifie que l'étape contrôlant la vitesse est vraisemblablement une réaction entre un anion et un cation, H^+ et I^- ou H^+ et IO_3^-...

III.5.2.4 Accord entre les valeurs expérimentales et calculées

Pour différentes conditions expérimentales, nous avons sur les figures (III.8) et (III.9) superposé les avancements expérimentaux et calculés de la réaction {1}.



exp	$(H^+)_0$ (M)	$(I^-)_0$ (M)	$(IO_3^-)_0$ (M)
1	2.074 10^{-2}	20 10^{-4}	5 10^{-5}
2	4.148 10^{-2}	8 10^{-4}	5 10^{-5}
3	8.295 10^{-2}	16 10^{-4}	5 10^{-5}
4	8.295 10^{-2}	12 10^{-4}	5 10^{-5}

Figure III.8: Résultats de l'optimisation. Comparaison des avancements X_{1exp} et X_{1c}

I_0=0.96 M

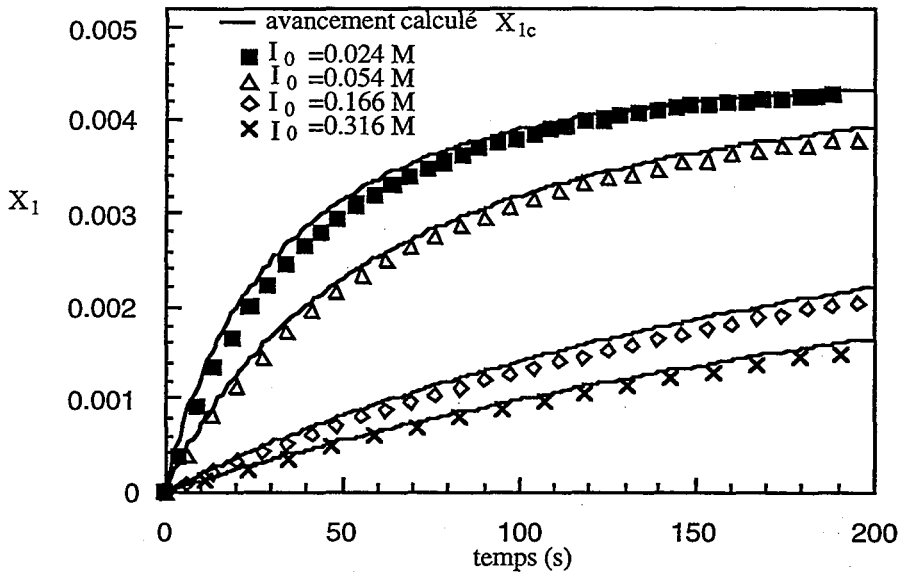


Figure III.9: Résultats de l'optimisation. Comparaison des avancements X_{1exp} et X_{1c}

$(H^+)_0 = 1.0369 \times 10^{-2}$M;$(I^-)_0 = 8 \times 10^{-4}$M;$(IO_{3-})_0 = 5 \times 10^{-5}$M

Nous observons un très bon accord entre ces valeurs aussi bien pour des concentrations initiales de réactifs différentes que pour des forces ioniques variées. Sur l'ensemble des 40 manipulations réalisées, l'erreur relative maximale entre X_{1exp} et X_{1c} s'élève à $\pm 5\%$ (le fait

que les courbes présentées montrent une valeur calculée systématiquement plus grande que la valeur expérimentale n'est que fortuit et ne peut se généraliser à l'ensemble des expériences). Ces résultats constituent, à la fois, une validation des ordres partiels et de la constante cinétique.

III.5.2.5 Détermination de l'énergie d'activation

Nous avons aussi étudié l'influence de la température sur la cinétique. Les mesures de micromélange se faisant à température ambiante, une série d'expériences a été réalisée pour des températures comprises entre 10°C et 35°C et à une force ionique de 0.96 M après ajout de sulfate de potassium. Aussi, nous avons vérifié que comme l'annonçait la littérature, le coefficient d'extinction de I_3^- ne varie pas avec la température. K_2, quant à lui, varie avec la température suivant l'expression (III.2) qui entraîne un déplacement vers la droite plus ou moins marqué de l'équilibre {2}. En supposant que ce déplacement d'équilibre n'a quasiment aucune influence quant à l'évolution de la réaction {1}, nous pouvons comparer les avancements X_1 en fonction du temps pour déceler l'influence de la température sur la cinétique.

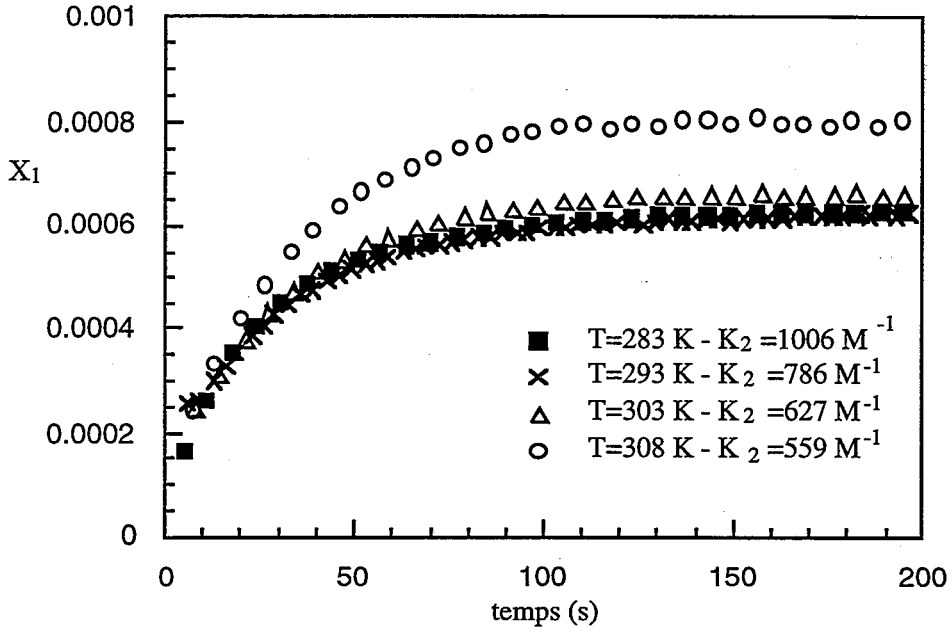


Figure III.10: Influence de la température sur l'avancement de la réaction {1}
$(H^+)_0 = 8.295\times10^{-2}M; (I^-)_0 = 8\times10^{-4}M; (IO_{3^-})_0 = 5\times10^{-5}M; I_0 = 0.96M$

Sur la figure III.10, nous remarquons un détachement net de la courbe réalisée à 35°C. Normalement, la réaction {1} totale devrait pour chaque température imposer un avancement final constant qui vaut en fonction du réactif en défaut:

$$X_{1f} = \frac{(IO_3^-)_0}{C_0} = 5.966.10^{-4} \qquad \text{(III.23)}$$

Cette anomalie provient vraisemblablement d'une imprécision sur la variation de K_2 en fonction de la température. Comme nous cherchons à connaître si un changement de température permet d'atteindre plus ou moins rapidement l'état final, nous choisissons de comparer les courbes normées $\frac{X_1}{X_{1f}}$.

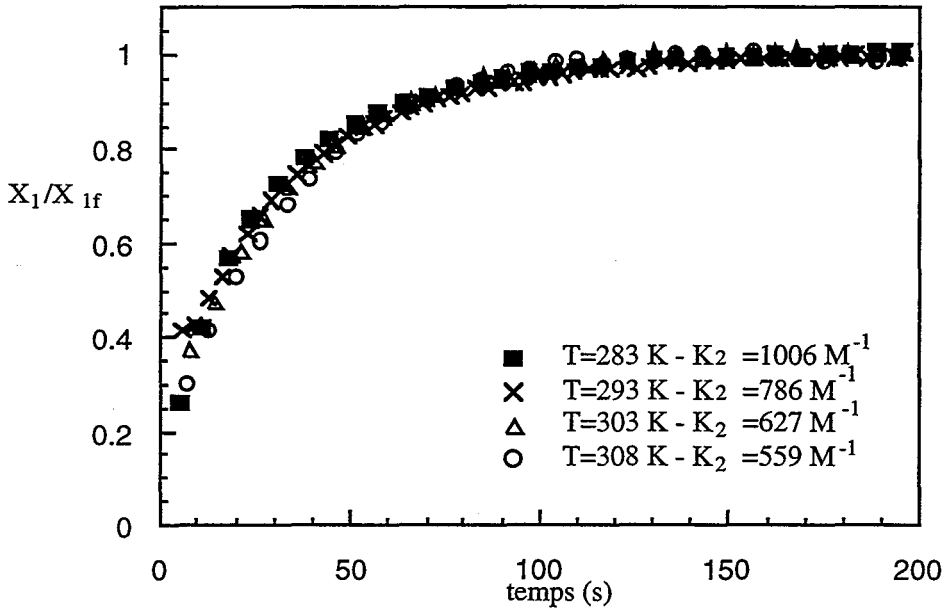


Figure III.11: Influence de la température sur l'avancement normé de la réaction {1}
$(H^+)_0 = 8.295\times10^{-2}M;(I^-)_0 = 8\times10^{-4}M;(IO_{3-})_0 = 5\times10^{-5}M;I_0 = 0.96M$

La superposition des courbes normées (Figure III.11) montre aucune influence de la température sur l'évolution de $\frac{X_1}{X_{1f}}$ en fonction du temps. Nous en concluons donc que la cinétique reste inchangée lorsque T varie de 10°C à 35°C.

III.5.2.6 Vérifications des hypothèses

Nous avons supposé pour étudier la cinétique de la réaction {1} que celle-ci était cinétiquement limitante par rapport à la réaction {2} dont la vitesse s'écrit [Herbo 1957]:

$$r_2 = \frac{d(I_3^-)}{dt} = r_2^+ - r_2^- = k'_1 (I^-)(I_2) - k'_2 (I_3^-) \qquad \text{(III.24)}$$

avec $k'_1 = 5.9\ 10^9\ M^{-1}.s^{-1}$

$k'_2 = 7.5\ 10^6\ s^{-1}$

Pour vérifier notre hypothèse de travail, nous avons tout d'abord comparé, dans des conditions moyennes, les vitesses r, r_2^+ et r_2^-.

$$\text{Pour}\begin{cases}(H^+)=10^{-2}M\\(I^-)=7.10^{-4}M\\(IO_3^-)=10^{-5}M\\(I_2)=2.10^{-5}M\\(I_3^-)=10^{-5}M\\\mu=0.04M\end{cases}\text{, nous avons}\begin{cases}k=3.54\,10^8M^{-4}.s^{-1}\\r=1.7\,10^{-7}M.s^{-1}\\r_2^+=83\,M.s^{-1}\\r_2^-=150\,M.s^{-1}\\r_2^+/r=4.9\,10^8\\r_2^-/r=8.3\,10^8\end{cases}$$

Il apparait donc que pour ces conditions, les processus de formation et de dissociation des ions triiodures ont des vitesses 100 million fois plus rapides que celle de la réaction iodure-iodate. Par conséquent, notre hypothèse d'une réaction {1} cinétiquement limitante est pleinement justifiée.

Malgré cela, nous avons aussi fait un deuxième dépouillement en tenant compte non plus de la constante d'équilibre K_2 mais de la cinétique de la réaction {2}. L'optimisation se déroule ensuite de la même façon, il suffit de remplacer l'équation (III.18) par l'écriture différentielle de la vitesse r_2:

$$\frac{dX_2}{dt}=k'_1C_0(y_{I^-0}-5X_1-X_2)(3X_1-X_2)-k'_2X_2 \qquad \text{(III.25)}$$

En reprenant avec la méthode de BOX l'optimisation par intégration des équations différentielles (III.17) et (III.25), nous avons retrouvé les mêmes valeurs des paramètres cinétiques et donc la même loi cinétique du 5ième ordre.

III.6 DISCUSSION

Cette étude cinétique a été réalisée à des concentrations de réactifs relativement faibles $\left((H^+)_{0max}=8\times10^{-2}M;(I^-)_{0max}=2\times10^{-3}M;(IO_3^-)_{0max}=7\times10^{-5}M\right)$ comparées à celles usuellement utilisées pour la caractérisation du micromélange $\left((H^+)_0=1\,M;(I^-)_0\cong10^{-2}M;(IO_3^-)_0\cong10^{-3}M)\right)$. Il était indispensable de travailler dans cette gamme de concentrations pour faire en sorte que la réaction soit suffisamment lente et que son avancement puisse être suivi avec un spectrophotomètre classique. Nous devons cependant discuter de la validité de la loi cinétique établie pour des concentrations de réactifs plus grandes.

Quelques expériences de cinétique ont été réalisées par L. Falk à l'aide d'un stop flow pour des concentrations initiales de réactifs plus élevées où le temps de consommation des réactifs n'est plus de plusieurs centaines de secondes mais seulement de quelques secondes. Voyons si la loi cinétique que nous proposons permet de décrire correctement ces expériences. Pour cela, nous avons comparé (Figures III.12 et III.13) la formation expérimentale des ions triiodure $(I_3^-)_{exp}$ à celle calculée $(I_3^-)_c$ par les relations (III.21) et (III.22) (trait continu) puis

puis à celle calculée avec une cinétique deux fois plus rapide (trait en pointillés).
Sur la figure III.12, nous constatons malgré une léger décalage en fin de courbe un accord relativement bon entre les valeurs expérimentales et calculées. Au contraire, sur la figure III.13, l'expérience montre une cinétique deux fois plus rapide que celle calculée. Malgré ce facteur 2, ces résultats tendent à montrer que la loi cinétique trouvée donne un bon ordre de grandeur de la cinétique de la réaction pour les conditions de mesure du micromélange.

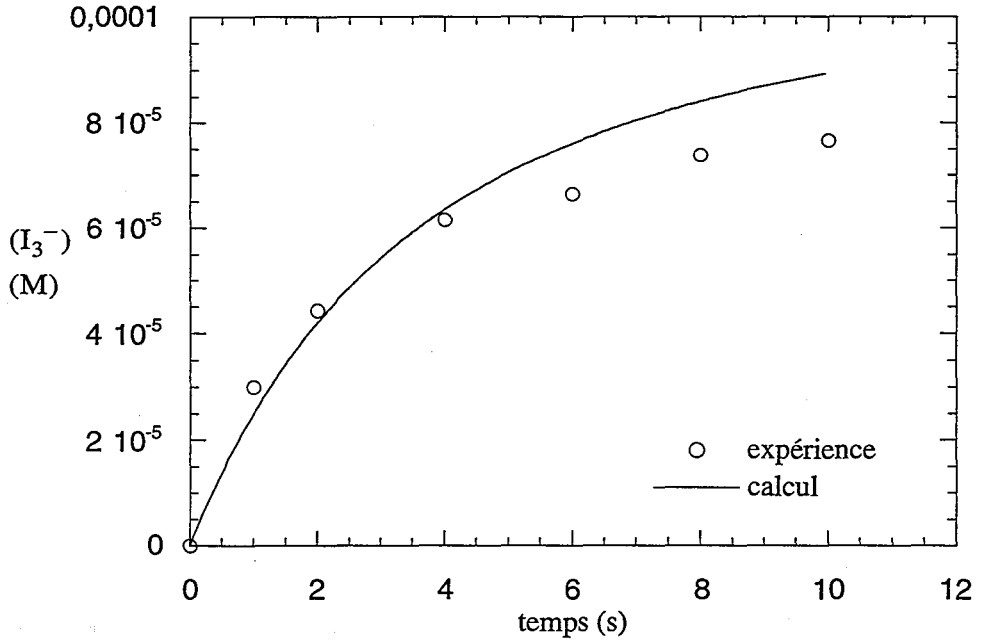


Figure III.12: Résultats du stopflow. Comparaison des concentrations $(I_3^-)_{exp}$ et $(I_3^-)_c$
$(H^+)_0 = 0.01\,M; (I_2)_{potentiel} = 7\times10^{-4}M$

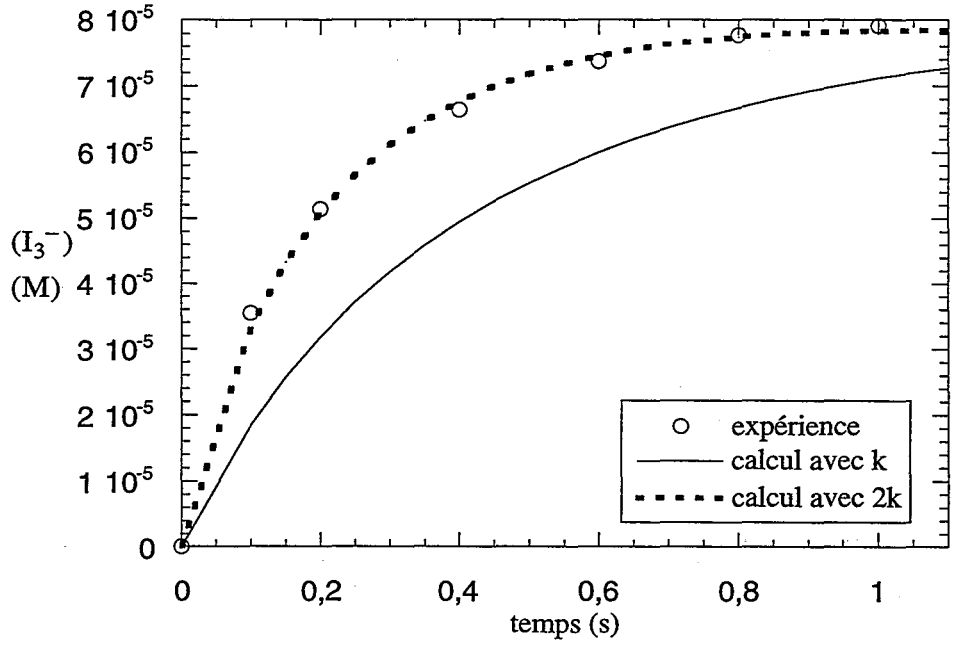


Figure III.12: Résultats du stopflow. Comparaison des concentrations $(I_3^-)_{exp}$ et $(I_3^-)_c$
$(H^+)_0 = 0.04M; (I^-)_0 = 10^{-3}M; (IO_3^-)_0 = 4\times10^{-4}M$

Nous avons également comparé nos résultats cinétiques à ceux publiés dans la littérature. Ces derniers sont rassemblés dans le tableau suivant pour des concentrations exprimées en M.

Loi cinétique n°	Auteur	La loi cinétique r (M/s)
1	[Abel 1928]	$405(H^+)^2(I^-)(IO_3^-)$
2	[Abel 1926]	$1.3\times10^9(H^+)^2(I^-)^2(IO_3^-)$
3	[Dushman 1904]	$1.3\times10^9(H^+)^2(I^-)^2(IO_3^-)+9\times10^8(H^+)^2(I^-)(IO_3^-)(I_3^-)$
4	[Barton 1968]	$3\times10^8(H^+)^2(I^-)^2(IO_3^-)$ pour $I=1$ M
5	[Barton 1975]	$3\times10^8(H^+)^2(I^-)^2(IO_3^-)+8\times10^{10}(H^+)^{1.5}(I^-)^4(IO_3^-)^2$
6	[Palmer 1988]	$4.27\times10^8(H^+)^2(I^-)^2(IO_3^-)$ pour $I=1$ M $2.62\times10^8(H^+)^2(I^-)^2(IO_3^-)$ pour $I=0.1$ M
7	[Schildcrout 1975]	$4.2\times10^8(H^+)^2(I^-)^2(IO_3^-)+2.5\times10^6(H^+)^2(I^-)(IO_3^-)$
8	ce travail	$k[I](H^+)^2(I^-)^2(IO_3^-)$ k fonction de la force ionique I

Tableau III.3 : Les différentes lois cinétiques

Pour chaque loi de vitesse, nous avons calculé, pour des conditions de concentrations en réactifs et en sel données, l'évolution $X_1(t)$ de l'avancement en fonction du temps. Puis, nous avons comparé ces différentes courbes d'avancement à nos mesures (Figures III.12 et III.13). La numérotation des courbes correspond à celle donnée dans le tableau III.3 précédent.

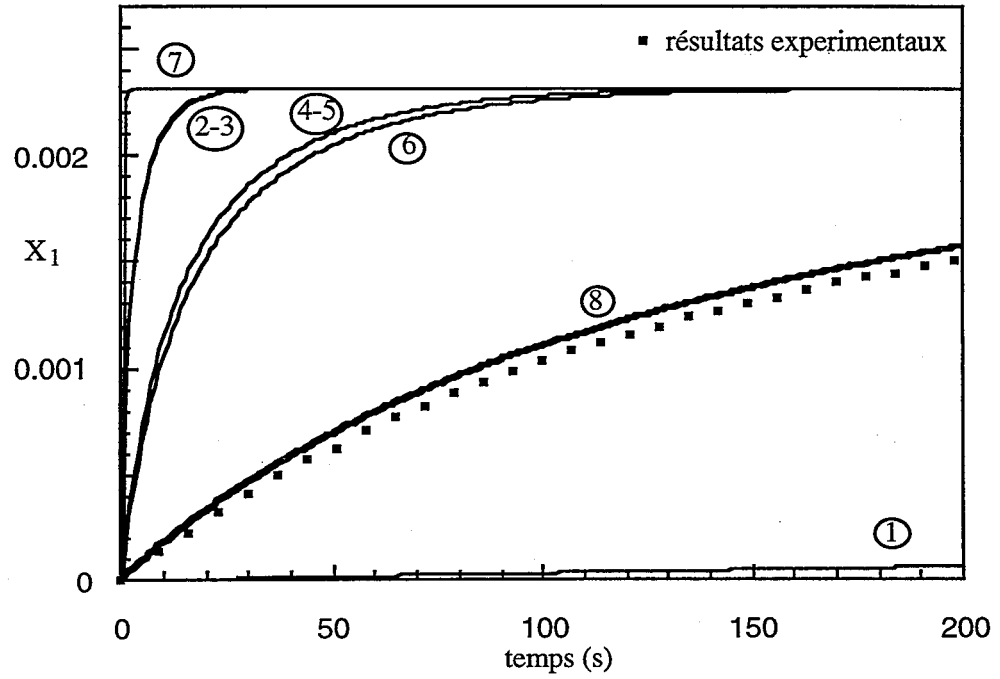


Figure III.14: Les différentes lois cinétiques. Comparaison avec les résultats expérimentaux

$(H^+)_0 = 2.0738\times10^{-2}M; (I^-)_0 = 8\times10^{-4}M; (IO_{3^-})_0 = 5\times10^{-5}M; I_0 = 0.4M$

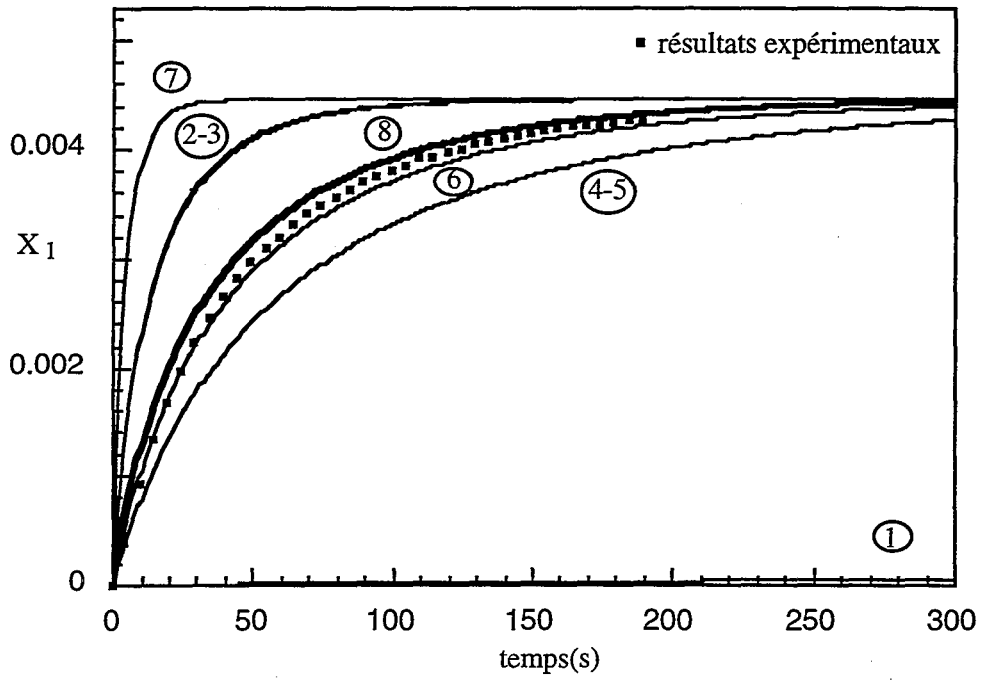


Figure III.15: Les différentes lois cinétiques. Comparaison avec les résultats expérimentaux
$(H^+)_0 = 1.0369 \times 10^{-2} M; (I^-)_0 = 8 \times 10^{-4} M; (IO_{3^-})_0 = 5 \times 10^{-5} M; I_0 = 0.024 M$

De sérieuses différences apparaissent sur l'ensemble des résultats.
Tout d'abord, on remarque qu'indépendamment des concentrations de réactifs et de la force ionique, la première loi de vitesse donne des avancements toujours beaucoup plus petits que les valeurs expérimentales. Ceci provient vraisemblablement de la constante cinétique qui parait très faible pour une loi du 4ième ordre. Nous écarterons donc d'emblée cette loi qui fournit des valeurs d'avancements très peu satisfaisantes.

Les lois restantes sont très similaires: ce sont des lois du 5ième ordre ou des lois à deux termes comportant un terme du 5ième ordre. On observe notamment que les lois cinétiques 2 et 3 qui ont un terme du 5ième ordre en commun donnent des courbes $X_1(t)$ identiques et de même pour les lois 4 et 5. Cela signifie que le second terme ajouté est négligeable par rapport à celui du 5ième ordre. Les vitesses 3 et 5 se ramènent donc tout simplement à des lois du 5ième ordre.

Pour une force ionique de l'ordre de 1 M, les lois 6 et 7 comportent elles aussi un terme du 5ième ordre en commun. Elles donnent cependant des résultats différents suite à l'accroissement de la vitesse 7 par son terme supplémentaire. Néanmoins, il apparaît clairement que ce second terme n'améliore nullement la cinétique et qu'au contraire c'est la loi n° 6, loi du 5ième ordre qui fournit les résultats les plus satisfaisants.

Finalement, malgré quelques désaccords concernant le coefficient cinétique, ce sont

les lois du 5ième ordre qui représentent le mieux nos résultats expérimentaux. Les écarts entre les différentes lois proviennent principalement de l'influence de la force ionique sur le coefficient cinétique qui n'a pas toujours été prise en compte. Une cinétique obtenue sans contrôle de la force ionique ne peut être appliquée pour une large gamme de force ionique. D'ailleurs, certaines lois (4 et 6) décrivent avec une bonne précision les résultats expérimentaux pour une force ionique faible (Figure III.15) mais elles s'en écartent complètement dès que celle-ci augmente (Figure III.14). Notre loi cinétique présentant l'avantage d'avoir été établie en présence d'un sel inerte traduit bien l'ensemble des résultats expérimentaux.

III.7 CONCLUSION

Les résultats que nous avons obtenus sont, dans nos conditions de travail, pH acide et (I^-) de l'ordre de 10^{-4} mol/l, en accord avec la littérature. Notre étude cinétique a notamment permis de confirmer l'ordre 5 de la réaction qui était largement publié puis de connaitre très précisément l'influence d'un sel sur la cinétique pour une force ionique variant de 0 à 2 M. Nous avons aussi vérifié que la loi établie reste applicable pour la gamme de concentrations de réactifs utilisée pour la caractérisation du micromélange.

Nous disposons maintenant d'une loi cinétique générale qui prend en compte l'influence des concentrations des réactifs, de la force ionique et de la température. Ce résultat représente un élément primordial pour l'interprétation quantitative des mesures chimiques de micromélange par les modèles de micromélange, 2ème partie de notre travail (Chapitres IV et V).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Abel E., F. Stadler (1926), "Revision der Kinetik der HJO_3-HJ Reaktion", Z. Phys. Chem., 122, 49-80

Abel E., K. Hilferding (1928), "Revision der Kinetik der HJO_3-HJ Reaktion", Z. Phys. Chem. A., 136, 186-194

Barton A. F. M, G. A. Wright (1968), "Kinetics of the Iodate-Iodide Reaction. Catalysis by Carboxylate and Phosphate ions", J. Chem. Soc. A., 2096-2103

Barton A. F. M., Cheong H. N., Smidt R. E.(1975), "Kinetics of the Bromate-Iodide and Iodate-Iodide Reactions by pH-Stat Techniques", J. Chem. Soc. Far. Trans. I., 72, 568-574

Box M. J. (1965), "A new method of constrained optimization and a comparison with other methods", Compt. J., 8, 45-52

Dushman S.(1904), "The Rate of the reaction between iodic and hydriodic acids", J. Phys. Chem., 8, 453-482

Herbo C., J. Sigallia (1957), "Principes de l'iodimétrie absorptiométrique", Analytica Chimica Acta, 17, 199

Jones G., B. B. Kaplan (1928), THIS JOURNAL, 50, 1845

Jungers J. C., J. C. Balacéanu, F. Coussemant, F. Eschard, A. Giraud, M. Hellin, P. Leprince, G. E. Limido (1958), "Cinétique chimique appliquée", société des éditions Technip, Paris

Lewis G. N., M. Randall (1923), Mc Graw-Hill Book CO., Inc., New York. N. Y., 526

Palmer D. A., L.J. Lyons (1988), "Kinetics of iodine hydrolysis in buffered solutions", At. Energy Can. Ltd., AECL 9923, 7-18

Palmer D. A., R. W. Ramette, R. E. Mesmer (1984), "Potentiometric Studies of the Thermodynamics of Iodine Disproportionation from 4 to 209°C", J. Solution Chem., 13(10), 685

Palmer.D. A., R. W. Ramette, R. E. Mesmer (1984), "Triiodide Ion Formation Equilibrium and Activity Coefficients in Aqueous Solution", J. Solution Chem., 13(9), 673

Plasari E. (1976), "Etude fondamentale du micromélange dans un réacteur agité continu en phase liquide au moyen d'une réaction Michaelis-Menten", thèse de docteur d'Etat, Nancy

Schildcrout S. M.(1975), F. A. Fortuno, "A Spectrophotometic Study of the rate of the Aqueous Iodate-Iodide Reaction", J. Phys. Chem., 79(1), 31

Villermaux J (1993), "Génie de la réaction chimique. Conception et fonctionnement des réacteurs", collection TEC&DOC, éditeur Lavoisier, Paris

Wronska M., B. Banas (1965), "Kinetics Investigations on the Oxidation ofIodide with Iodate", Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chim., 13(1), 5-9

PARTIE II

MICROMELANGE ET THEORIE DE LA TURBULENCE

Chapitre IV

LE MELANGE TURBULENT

IV.1 INTRODUCTION

"Turbulence si a dangerous topic which is often at the origin of serious fights in the scientific meetings".
Ces mots de Lesieur [1987] d'introduction à la turbulence contiennent toute la complexité des phénomènes turbulents, phénomènes qui prennent naissance dans des milieux où les forces inertielles prennent le pas sur les forces visqueuses (grand nombre de Reynolds) par la création de mouvements agités et tourbillonnaires. Ce genre d'instabilités s'observe à des échelles très différentes, par exemple, à l'échelle atmosphérique où le vortex d'un cyclone peut atteindre plusieurs kilomètres de diamètre, dans l'écoulement de fleuves ou de torrents...

Les chercheurs ont développé, par des approches simplifiées, de multiples théories pour répondre à des problèmes d'actualité comme l'amélioration de la combustion dans les moteurs et la compréhension de la dégradation de la couche d'ozone aux pôles, sujets chers à la protection de l'environnement. Ces deux exemples illustrent les multiples domaines d'application de la turbulence que l'on retrouve aussi bien en océanographie, en météorologie, en astrophysique qu'en mélange. Ici, nous nous intéressons, tout particulièrement, au mélange turbulent dont la description peut se faire sous l'angle des approches complémentaires suivantes:

- une approche statistique fondée sur le comportement moyen des agrégats dans un champ turbulent: la théorie de la turbulence
- une approche phénoménologique fondée sur l'intuition des phénomènes physiques: les modèles de micromélange

C'est dans leur version la plus simple que nous avons voulu présenter quelques éléments de la théorie de la turbulence. Les éléments choisis et issus de nombreux ouvrages [Uhl 1966, Landau 1971, Lesieur 1987, Gouesbet, Midoux 1988] concernent la description des divers mécanismes de mélange ayant lieu successivement de la mise en contact des réactifs jusqu'à homogénéisation des concentrations. Ces éléments permettent, en particuliers, de connaître les échelles auxquelles les mécanismes se déroulent et de caractériser la dynamique de chacun d'entre eux par le calcul d'un temps caractéristique, grandeur que nous pouvons rapprocher du temps de micromélange. Ces premiers éléments que nous allons détailler facilitent la compréhension des phénomènes participant au mélange et constituent la base de développement des modèles de micromélange qui existent en très grand nombre à l'heure actuelle. Nous ferons ici qu'une brève description des modèles les plus utilisés puis les

comparerons. Nous choisirons alors l'un ou plusieurs d'entre eux pour l'interprétation de nos mesures chimiques.

IV.2 LA THEORIE DE LA TURBULENCE

Dans un réacteur, mélanger consiste à homogénéiser une concentration sous l'effet de la diffusion moléculaire et des gradients de vitesses générés par le mobile d'agitation. La matière est convectée par le champ de vitesse sous forme de tourbillons. La description du mélange fait intervenir, par conséquent, l'évolution transitoire des champs de vitesse et de concentration.

IV.2.1 Description du champ de vitesse

IV.2.1.2 La décomposition de Reynolds

La mesure en fonction du temps de la vitesse instantanée U du fluide en un point M indique un champ de vitesse fluctuant tel que l'illustre la figure (IV.1) où le vecteur vitesse instantané subit des variations incessantes et désordonnées (de direction et d'intensité) autour d'une valeur moyenne indépendante du temps. On peut décomposer le vecteur vitesse en deux termes (décomposition de Reynolds), une composante moyenne $\overline{U}$ et une composante fluctuante u:

$$U_i = \overline{U_i} + u_i \qquad \text{(IV.1)}$$

avec i: indice d'un des axes du repère (Ox, Oy, Oz)

La valeur quadratique moyenne de u_i se note u_i':

$$u_i' = \sqrt{\overline{u_i^2}} \qquad \text{(IV.2)}$$

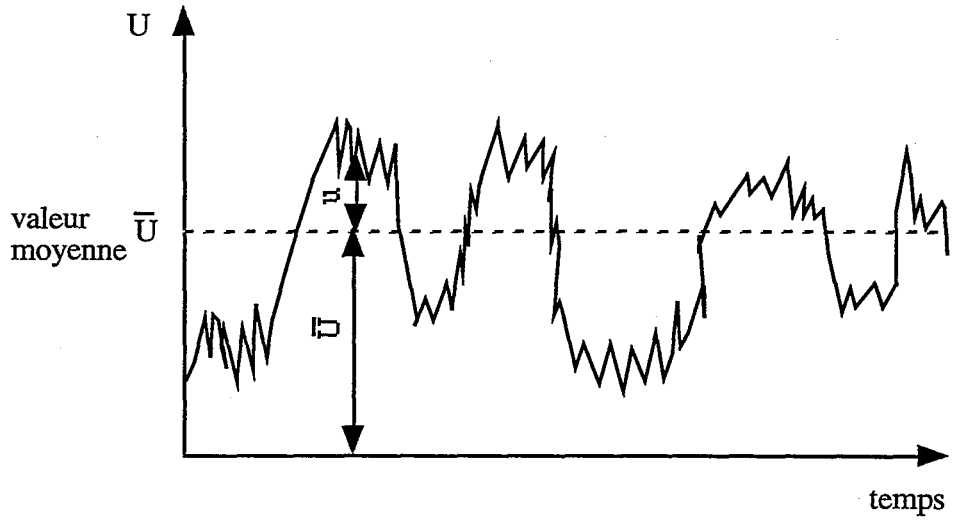


Figure IV.1: Enregistrement, en fonction du temps, de la vitesse instantanée U du liquide en un point M.

Si on mesure la vitesse instantanée le long d'une ligne de courant, on retrouve une courbe aléatoire présentée par la figure IV.2 suivante.

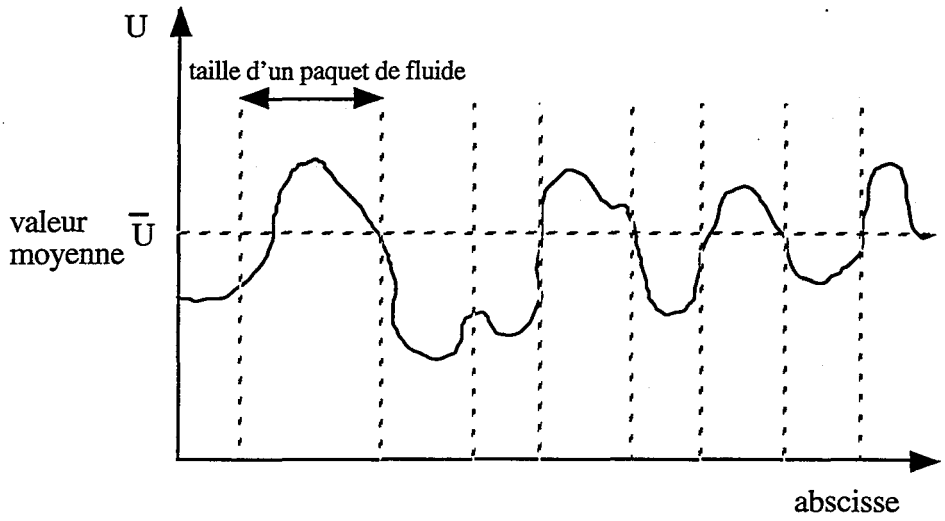


Figure IV.2: Enregistrement, en fonction de l'abscisse le long d'une ligne de courant, des vitesses instantanées U du liquide.

Cet enregistrement fournit une première information concernant la structure du fluide. Le fluide semble se diviser en paquets (Figure IV.3) constitués de molécules solidaires qui ont, par conséquent, sensiblement la même vitesse à un instant donné. Entre les paquets, se forment des tourbillons intenses où le fluide subit des variations brusques de vitesse. Dans ces zones de forts gradients, les paquets de fluide sont déformés, fragmentés puis disséminés pour participer, ensuite, à la vie d'autres tourbillons.

Figure IV.3: Structure d'un écoulement turbulent

Au sein d'un écoulement turbulent, le fluide se déplace donc par paquets de dimensions extrêmement variables qui s'entremêlent et se mélangent les uns aux autres à leur frontière. Ces échanges et mouvements incessants confèrent globalement à un agrégat de fluide une histoire aléatoire et irrégulière qu'une étude statistique permet de décrire.

IV.2.1.2 Approche statistique et analyse spectrale

L'énergie turbulente

Taylor [1935] fut le premier a formuler l'idée d'une approche statistique de la turbulence fondée sur l'étude de la fonction d'autocorrélation qui lie les vitesses instantanées en deux points M et N éloignés d'une distance r. Si r est inférieur à la taille d'un paquet de fluide, les vitesses $\vec{u}(x,t)$ et $\vec{u}(x+r,t)$ sont liés, contrairement au cas où en deux points très éloignés (r très supérieur à la taille d'un agrégat) les vitesses n'ont aucun rapport entre elles. A partir des composantes fluctuantes de vitesse, la fonction d'autocorrélation spatiale se définit comme un tenseur Q(r):

$$Q(r) = \overline{\begin{pmatrix} u_1(x)u_1(x+r) & u_1(x)u_2(x+r) & u_1(x)u_3(x+r) \\ u_2(x)u_1(x+r) & u_2(x)u_2(x+r) & u_2(x)u_3(x+r) \\ u_3(x)u_1(x+r) & u_3(x)u_2(x+r) & u_3(x)u_3(x+r) \end{pmatrix}} \qquad \text{(IV.3)}$$

où $u_i(x)$ et $u_i(x+r)$ sont les coordonnées des vitesses instantanées aux points M et N.

En turbulence isotrope (invariance des propriétés turbulentes par changement de repère), les termes croisés s'annulent (moyenne nulle) et le tenseur se réduit aux termes diagonaux $Q_{ii}(r)$:

$$Q_{ii}(r) = \overline{u_i(x)u_i(x+r)} \qquad \text{(IV.4)}$$

Physiquement, chaque terme $Q_{ii}(r)$ mesure le degré de ressemblance du signal avec lui même c'est à dire qu'il permet de déceler si et sur quelle longueur la valeur instantanée du signal dépend de celle qu'elle était précédemment.

Lorsque r tend vers 0, la somme des termes diagonaux représente le double de l'énergie turbulente $\overline{q^2}$ transportée en moyenne par unité de masse de fluide:

$$\overline{q^2} = \frac{1}{2}\left(\overline{u_1^2} + \overline{u_2^2} + \overline{u_3^2}\right) \qquad \text{(IV.5)}$$

Cette énergie turbulente $\overline{q^2}$, énergie cinétique moyenne, est développée par l'ensemble des paquets de fluide. Pour connaître la contribution exacte de chaque classe de taille d'agrégats, on utilise la transformée de Fourier, outil classique dans l'étude de régimes dynamiques qui permet de décomposer le signal en oscillations d'amplitudes et de période différentes [Bergé 1984]. La transformée de Fourier de Q(r) puis sa transformée inverse nous fournissent une fonction de densité d'énergie cinétique ou spectre E(k) telle que:

$$\overline{q^2} = \int_0^\infty E(k)\,dk \qquad \text{(IV.6)}$$

où k est un nombre d'onde et E(k) dk représente la part contributive des agrégats de taille comprise entre 1/k et 1/(k+dk) dans la valeur moyenne de l'énergie cinétique.

On peut aussi montrer que la puissance ε dissipée par unité de masse de fluide vaut dans le cas d'une turbulence homogène et isotrope:

$$\varepsilon = -\frac{d}{dt}\overline{q^2} = -\frac{3}{2}\frac{d}{dt}u'^2 = 2\nu\int_0^\infty k^2 E(k)dk \qquad \text{(IV.7)}$$

avec $u' = u_1' = u_2' = u_3'$

La représentation de E(k) en fonction de k est appelée le spectre de puissance dont la figure IV.4 présente l'allure générale.

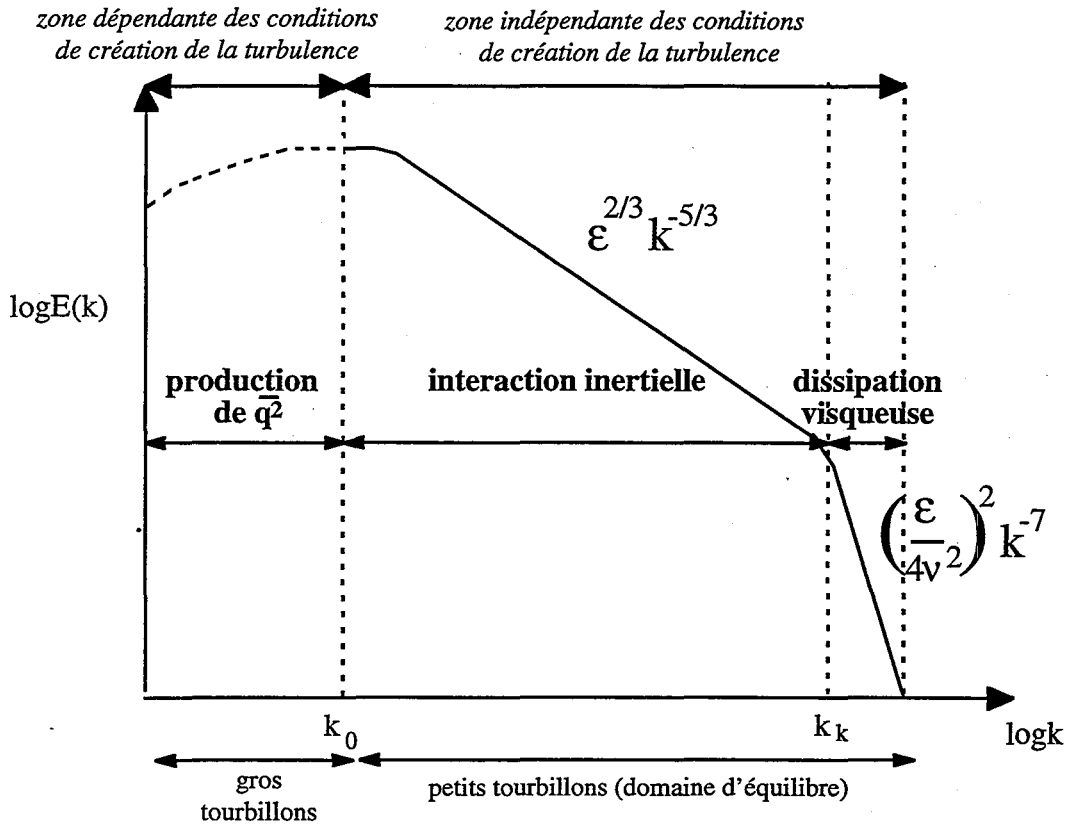


Figure IV.4: Spectre de puissance du champ de vitesse

La cascade d'énergie

Le spectre d'énergie (Figure IV.4) rend compte dans les liquides newtoniens des interactions entre les tourbillons et la manière dont ils contribuent à l'énergie turbulente. Sa

lecture montre que les paquets de fluide évoluent de structures grosses (petites valeur de k) vers des structures de plus en plus fines (valeur élevée de k). Dans cette décroissance d'échelles, on distingue principalement trois parties.

On observe, tout d'abord, un première zone de gros tourbillons ($k<k_0$) de taille L qui sont formés et renouvelés par l'agitateur. Caractérisés par une valeur élevée de k, ils contribuent principalement à la production de $\overline{q^2}$.

La turbulence se développant, on voit ensuite apparaître un large spectre de tourbillons intermédiaires ($k_K>k>k0$). Leurs tailles encore relativement importantes confère au nombre de Reynolds ($Re_t = \frac{\lambda u'}{\nu}$) basé sur la taille du tourbillon $\lambda = \frac{1}{k}$ une valeur élevée. Par conséquent, l'énergie cinétique dissipée, par frottement visqueux, représente qu'une très faible partie de l'énergie cinétique totale reçue. En grande partie, ils transfèrent, de proche en proche, par interaction inertielle, l'énergie cinétique des gros tourbillons vers les plus petits. C'est ce qu'on appelle la cascade d'énergie. La théorie de Kolmogorov, vérifiée par l'expérience, prévoit, pour cette zone inertielle, comme variation de E(k):

$$E(k) \propto \varepsilon^{2/3} k^{-5/3} \qquad \text{pour } k_K>k>k_0 \qquad \text{(IV.8)}$$

Enfin, lorsque k devient inférieur à k_K, la forte réduction de la taille des tourbillons entraîne une diminution significative du nombre de Reynolds et les forces visqueuses alors importantes dissipent finalement l'énergie cinétique en chaleur. Le changement de mécanisme de dissipation entraîne une rupture de pente dans l'évolution de E(k) qui s'écrit, pour cette zone de dissipation visqueuse:

$$E(k) \propto \left(\frac{\varepsilon}{4\nu^2}\right)^2 k^{-7} \qquad \text{pour } k>k_K \qquad \text{(IV.9)}$$

Les échelles de longueur

La transition entre les différents régimes est matérialisée par des échelles caractéristiques de tourbillons:

- L, taille des tourbillons primaires qui est liée aux dimensions du système mécanique qui crée la turbulence (géométrie du réacteur, taille du mobile d'agitation...):

$$L = \frac{3\pi}{4} \frac{\int_0^\infty k^{-1} E(k) dk}{\int_0^\infty E(k) dk} = \frac{3\pi}{10 k_0} \qquad \text{(IV.10)}$$

$$\lambda_K = \frac{1}{k_K} = \left(\frac{\nu^3}{\varepsilon}\right)^{1/4} \text{ : échelle de Kolmogorov.} \qquad \text{(IV.11)}$$

Introduite par Kolmogorov, cette microéchelle représente la taille ultime des tourbillons porteurs d'énergie turbulente. Elle correspond à un nombre de Reynolds local de 1 et traduit le fait que toute l'énergie transmise est localement dissipée par frottement visqueux.

Le seul paramètre reliant les tourbillons primaires aux plus petits est l'énergie transférée qui est égale, dans ce cas, à la perte d'énergie par dissipation visqueuse (domaine d'équilibre). Cette hypothèse (1ère hypothèse de Kolmogorov) est en accord avec les variations constatées sur le spectre E(k) (équations (IV.6) et (IV.7)) qui font apparaître E(k) comme uniquement fonction de la dissipation ε et de la viscosité cinématique ν. Ce processus de cascade implique aussi que les petits tourbillons se distinguent des plus gros et que la turbulence s'approche de l'isotropie au fur et à mesure que les échelles se réduisent.

D'apparence simpliste, la théorie de la turbulence homogène et isotrope constitue une étape déterminante dans le développement des concepts. Elle s'applique notamment aux petits tourbillons et permet de discuter la turbulence anisotrope en définissant l'écart à l'isotropie. Comme nous le verrons dans le chapitre V, elle permet aussi la description, aux fines échelles, de la turbulence qui règne dans une cuve agitée, turbulence fort complexe.

IV.2.2 Description du champ de concentration

L'intensité de ségrégation

L'enregistrement de la concentration d'un traceur passif, en fonction du temps ou le long d'un axe, donne comme pour le champ de vitesse une courbe aléatoire. La description du champ de concentration est, par conséquent, très proche de celle du champ de vitesse et de forme plus simple (une seule variable au lieu des trois composantes du vecteur vitesse). On définit les concentrations moyenne $\overline{C}$ et fluctuante c, une fonction d'autocorrélation spatiale $Q_c(r)$ et un spectre d'énergie E_c:

$$\begin{aligned}
&C = \overline{C} + c \\
&c' = \sqrt{\overline{c^2}} \\
&Q_c(r) = \overline{c(x,t)\,c(x+r,t)} \\
&\overline{c^2} = Q_c(0) \\
&\overline{c^2} = \int_0^\infty E_c(k)dk
\end{aligned} \qquad \text{(IV.12)}$$

Une valeur élevée de $\overline{c^2}$ atteste de forts gradients de concentration soit un mélange médiocre. Au contraire, si $\overline{c^2}$ diminue, la taille des agrégats se réduit et le mélange s'améliore.

Pour mieux quantifier les diverses qualité de mélange, on définit l'intensité de ségrégation I_s par:

$$I_s = \frac{\overline{c^2}}{\overline{c_0^2}} \qquad \text{(IV.13)}$$

A l'instant t=0, injection du traceur, la phase de mélange n'a pas commencé, le milieu est dit totalement ségrégé et I_s vaut 1. En revanche, si le milieu est homogène ($\overline{c^2}=0$), I_s est nulle. Pour un mélange intermédiaire, I_s varie de 0 à 1. Conceptuellement, l'information fournie par ce critère de mélange est similaire à l'indice de ségrégation X_S défini lors de la caractérisation chimique du micromélange. Le mot ségrégation est d'ailleurs couramment utilisé pour qualifier l'état de mauvais mélange.

De même que pour l'énergie cinétique, on définit un taux de dissipation de concentration ε_c qui s'écrit:

$$\varepsilon_c = -\frac{1}{2}\frac{d\overline{c^2}}{dt} = \mathcal{D}\int_0^\infty k^2 E_c(k)dk \qquad \text{(IV.14)}$$

où D est la diffusivité moléculaire

La figure IV.6 montre l'allure générale d'un spectre d'énergie E_c du champ de concentration obtenu pour une turbulence homogène et isotrope dans un liquide où le nombre de Schmidt est généralement très supérieur à 1.

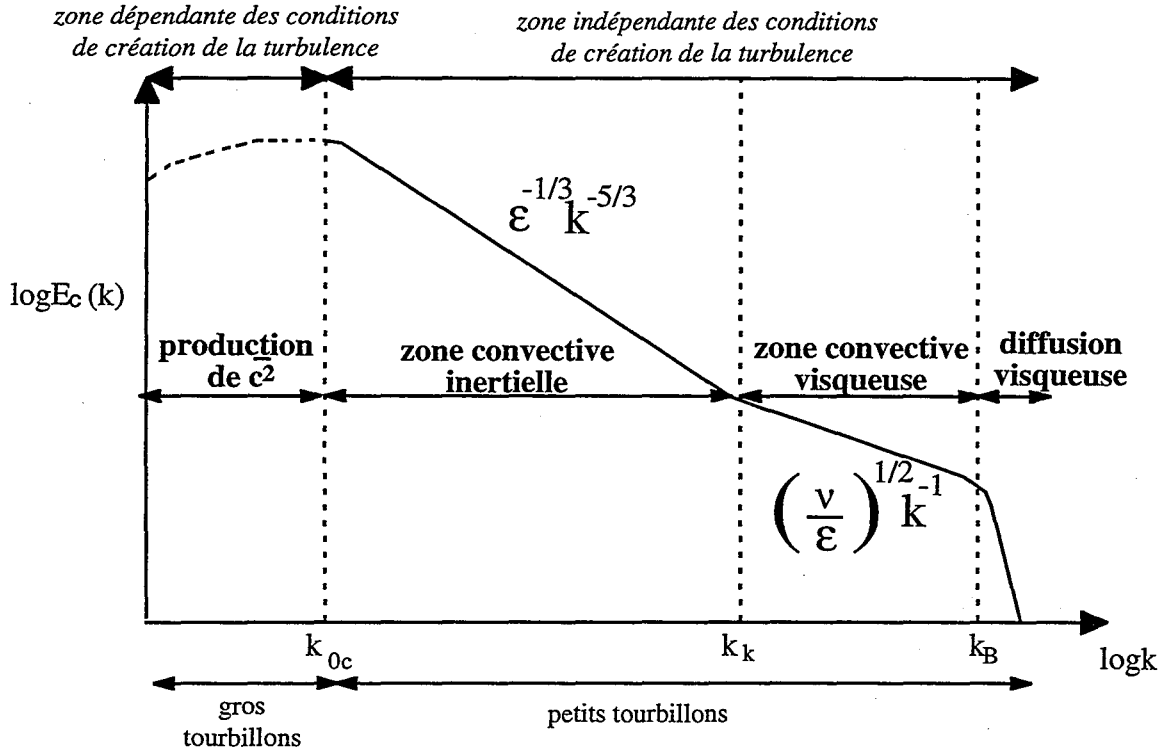


Figure IV.6: Spectre de puissance du champ de concentration. - Sc>>1

La décroissance de ségrégation

Le spectre d'énergie décrit les interactions entre les paquets de traceur jusqu'à homogénéisation complète du milieu (I_s=0). C'est ce qu'on appelle la décroissance de ségrégation. On y retrouve qualitativement les mêmes tendances que celles du champ de vitesse:

- une zone de production de $\overline{c^2}$ avec la formation de gros tourbillons de taille L_c ($k<k_{0c}$)
- une zone de transfert avec fabrication de petites échelles ($k_B>k>k_{0c}$)
- une zone finale de destruction de $\overline{c^2}$ aux petites échelles ($k>k_B$)

La zone de transfert se scinde en deux parties. Pour des échelles suffisantes ($k_B<k<k0_c$), le transfert est réalisé, d'un agrégat à l'autre, par l'action des gradients de vitesse (échange inertiel) et sans diffusion moléculaire. C'est le domaine convectif inertiel où E_c s'écrit:

$$E_c(k) = B\varepsilon_c\varepsilon^{-1/3}k^{-5/3} \qquad \text{pour} \quad k_K>k>k_{0c} \tag{IV.15}$$

avec B: constante de Batchelor proche de 0.4

Au fur et à mesure que les échelles se réduisent, le champ de vitesse joue un rôle de plus en plus faible sur l'évolution des agrégats de concentration et son effet devient inexistant aux échelles inférieures à celle de Kolmogorov. Le domaine convectif-visqueux ($k_B>k>k_K$) commence alors et les structures sont soumises à des élongations et cisaillements laminaires. La fonction E_c est alors directement reliée à ν/ε selon:

$$E_c(k) \cong 2\varepsilon_c\left(\frac{\nu}{\varepsilon}\right)^{1/2} k^{-1}\exp\left(-2\left(\frac{k}{k_B}\right)^2\right) \qquad \text{pour} \quad k_B>k>k_K \tag{IV.16}$$

Enfin, aux échelles les plus fines ($k>k_B$), la dernière étape entraînant la disparition des agrégats est réalisée par diffusion moléculaire.

Les échelles de longueur

A celles rencontrées dans la description du champ de vitesse, il faut ajouter les échelles macroscopique L_c des premiers agrégats et microscopique λ_B (échelle de Batchelor) qui s'écrivent respectivement:

$$L_c = \frac{\pi}{2}\frac{\int_0^\infty k^{-1}E_c(k)dk}{\int_0^\infty E_c(k)dk} = \frac{\pi}{5k_{0c}} \tag{IV.17}$$

$$\lambda_B = \frac{1}{k_B} = \left(\frac{\nu\mathcal{D}^2}{\varepsilon}\right)^{1/4} = \lambda_K\, Sc^{-1/2} \tag{IV.18}$$

L'échelle de Batchelor λ_B représente la taille minimale d'un agrégat de concentration qui est plus faible que la taille minimale d'un tourbillon porteur d'énergie cinétique. En effet, dans un liquide, la valeur en générale élevée du nombre de Schmidt (dans l'eau $Sc = \frac{\nu}{\mathcal{D}} = 1000$) montre que la dissipation visqueuse (destruction de $\overline{q^2}$) se réalise plus facilement que la phénomène de dissipation de concentration (destruction de $\overline{c^2}$). Ainsi, pour obtenir des flux identiques de destruction de $\overline{c^2}$ et de $\overline{q^2}$, il est nécessaire d'induire pour $\overline{c^2}$ de plus forts gradients c'est à dire des échelles plus fines.

Et le micromélange?

Si on définit le micromélange en terme de mélange aux petites échelles, compte tenu des descriptions faites précédemment, la notion de micromélange est ambiguë au sens de la mécanique des fluides car nous ne savons pas délimiter précisément le domaine où il commence. En réalité la notion de micromélange prend toute sa signification pour un ingénieur de Génie Chimique, si elle correspond à l'échelle où il y a compétition entre la réaction et le processus de transport de matière. Prenons l'exemple d'un réacteur agité d'un litre rempli d'eau où l'on dissipe une puissance de 1W/kg. Les échelles de Kolmogorov et Batchelor valent dans ce cas approximativement: $\lambda_K = 30\ \mu m$ et $\lambda_K = 1\ \mu m$. Elles correspondent grossièrement à des agrégats renfermant respectivement 4.10^{14} et 10^{10} molécules. Par comparaison à la macroéchelle dont la taille est sensiblement égale à l'épaisseur de la pale (L_c=7.2 mm soit 6.10^{21} molécules), il parait raisonnable d'attribuer les échelles de Kolmogorov et Batchelor au domaine microscopique. Nous concevons en réalité que suivant la vitesse de la réaction considérée, l'échelle de compétition peut être très différente. Nous essayerons donc, par la suite, de préciser cette échelle de compétition pour le système iodure-iodate.

Finalement, le mélange d'une substance sous l'effet du cisaillement induit la formation, par le mouvement du mobile d'agitation, d'agrégats macroscopiques, leur évolution vers des structures plus fines puis l'usure des structures fines par diffusion (Figure IV.6).

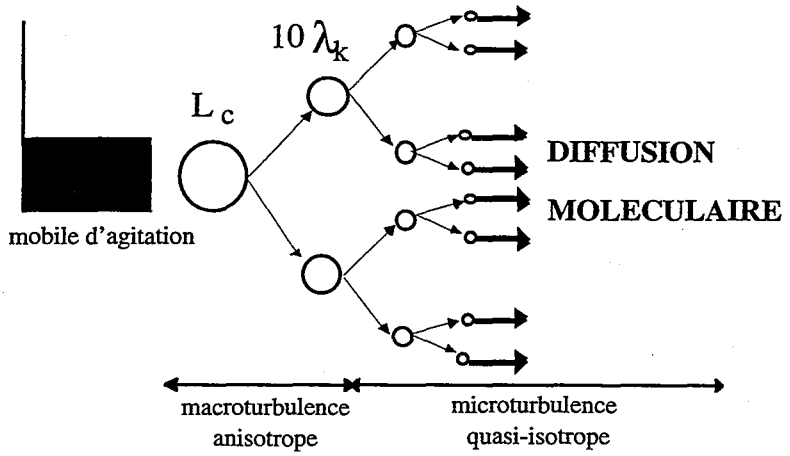


Figure IV.6: Macromélange et Micromélange

Nous avons vu auparavant que la compétition entre les processus mélange/réaction propre à la notion de micromélange peut être également définie en termes de temps caractéristiques:

- temps caractéristique de réaction t_r (cf. Chapitres II et V),
- temps caractéristique de micromélange ou temps caractéristique de dissipation de l'échelle où a lieu la compétition.

Pour estimer ce temps de micromélange, il est nécessaire de décrire le processus global de décroissance des macroéchelles aux microéchelles de ségrégation. A partir de la théorie du paragraphe précédent, examinons l'ordre de grandeur du temps caractéristique de décroissance de ségrégation t_S.

IV.2.3 Le temps de décroissance de ségrégation: la théorie de Corrsin

L'étude de $\overline{c^2}$ a permis de décrire l'évolution de l'injection d'un traceur dans un milieu turbulent de la phase initiale de mise en contact jusqu'à la totale disparition des gradients de concentration. La dynamique des phénomènes est décrite par la dérivée $\frac{d\overline{c^2}}{dt}$ qui s'écrit selon Taylor [1935]:

$$\frac{d\overline{c^2}}{dt} = -12\mathcal{D}\frac{\overline{c^2}}{\lambda_c^{\,2}} \qquad \text{(IV.19)}$$

L'intégration de cette équation de forme simple nécessite la connaissance de l'évolution, au cours du temps, de l'échelle λ_c. En première approximation, Corrsin [1964] suppose la variation de λ_c faible et déduit de l'équation (IV.19):

$$\overline{c^2} = \overline{c_0^{\,2}}\exp\left(\frac{-12\mathcal{D}t}{\lambda_c^{\,2}}\right)$$

soit

$$\frac{\overline{c^2}}{\overline{c_0^{\,2}}} = I_s = \exp\left(-\frac{t}{t_S}\right) \qquad \text{(IV.20)}$$

$$\text{avec } t_S = \frac{\lambda_c^{\,2}}{12\mathcal{D}}$$

où t_S est le temps caractéristique de décroissance de la ségrégation.

Cherchons maintenant à l'estimer à partir du spectre de concentration E_c. Reprenant la première équation (IV.19), nous avons:

$$\lambda_c^{\,2} = -12\mathcal{D}\overline{c_2}\frac{1}{d\overline{c_2}/dt} \qquad \text{(IV.21)}$$

Il vient d'après les équations (IV.10) et (IV.12):

$$\lambda_c^2 = \frac{12\mathcal{D}\overline{c_2}}{2\varepsilon_c} = 6\frac{\int_0^\infty E_c(k)dk}{\int_0^\infty k^2 E_c(k)dk} \qquad \text{(IV.22)}$$

Pour l'intégration de (IV.22), par zones caractéristiques du spectre, Corrsin fait quatre hypothèses supplémentaires qui sont:

1) dans la zone convective inertielle ($k_K>k>k_{0c}$)
B=2 et $E_c(k) = 2\varepsilon_c\varepsilon^{-1/3}k^{-5/3}$

2) dans la zone convective visqueuse ($k_B>k>k_K$)
k_B étant très faible, $\exp\left(-2\left(\frac{k}{k_B}\right)^2\right) \cong 1$ et $E_c(k) \cong 2\varepsilon_c\left(\frac{\nu}{\varepsilon}\right)^{1/2} k^{-1}$

3) dans la zone de diffusion ($k>k_B$), $E_c(k)=0$

4) k_{0c} est négligeable devant k_K

L'intégration réalisée, nous obtenons à l'aide des équations (IV.11), (IV.17), (IV.18), (IV.19) et (IV.21) comme temps de décroissance de ségrégation t_S:

$$t_S = \frac{3(\pi/5)^{-2/3}\varepsilon^{-1/3}L_c^{2/3} + (\nu/\varepsilon)^{1/2}\ln Sc}{2 + \underbrace{Sc^{-1}}_{\text{négligeable pour les liquides}}} \qquad \text{(IV.23)}$$

Une application numérique montre que le 1er terme en $L_c^{2/3}$ de décroissance des macroéchelles est très supérieur au 2ème pour les liquides peu visqueux qui correspond à l'évolution des plus petites échelles:

$$\text{pour} \begin{cases} \varepsilon = 1 W/kg \\ \nu = 10^{-6} m^2/s \\ \mathcal{D} = 10^{-9} m^2/s \\ Sc = \frac{\nu}{\mathcal{D}} = 1000 \\ L_c = 7.2 \text{ mm} \end{cases} \quad \begin{cases} \frac{3(\pi/5)^{-2/3}\varepsilon^{-1/3}L_c^{2/3}}{2+Sc^{-1}} = 0.0762 \text{ s} \\ \frac{(\nu/\varepsilon)^{1/2}\ln Sc}{2+Sc^{-1}} = 0.0015 \text{ s} \end{cases}$$

On considère donc que ce temps établi par Corrsin concerne plus particulièrement le domaine convectif- inertiel où la taille des agrégats varie de L_c à λ_K.

Par une démarche similaire, la zone convective-visqueuse et la zone de diffusion

visqueuse ont également été isolées "par tranches spectrales". A chacun des différents processus se succédant dans la dissipation de la ségrégation ont alors été affecté un temps caractéristique propre (temps d'érosion, d'incorporation, de diffusion...) dont les expressions seront précisées par la suite.

Au regard de modèles descriptifs et des résultats expérimentaux obtenus, nous allons, par la suite, préciser la valeur du temps de micromélange par rapport à ces temps caractéristiques de décroissance de ségrégation.

IV.3 LES MODELES DE MICROMELANGE

La théorie de la turbulence nous a apporté quelques éléments descriptifs du mélange d'un traceur injecté dans un réacteur en mettant en évidence une succession de processus (caractérisés par des temps de décroissance de ségrégation) qui entraînent la réduction des échelles des agrégats. L'étape finale de modélisation consiste à décrire les mécanismes de déformation et fragmentation subies par les agrégats à partir de leur visualisation directe d'une part et des éléments de la théorie de la turbulence d'autre part. La figure IV.7 illustre le mélange et la diffusion d'une fumée d'encens dans un jet turbulent.

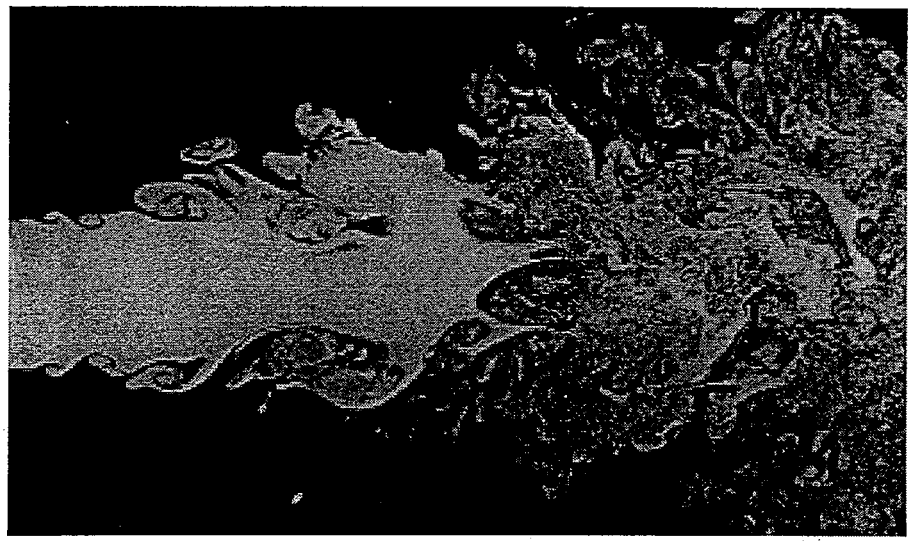


Figure IV.7: Visualisation par illumination laser d'un jet turbulent [Lesieur 1987]

Ce cliché met en évidence des phénomènes d'étirement, d'enroulement, de torsion, d'érosion, de fragmentation, de dilution et de diffusion. Ces mêmes phénomènes sont observés pour une turbulence de grille ou pour une combustion. Cet enchaînement de mécanismes que l'on retrouve lors du mélange de deux solutions A et B couvre les domaines convectif-inertiel, convectif-visqueux et celui de diffusion visqueuse. Il est schématisé par Bourne [Baldyga 1984] de la façon suivante (Figure IV.8).

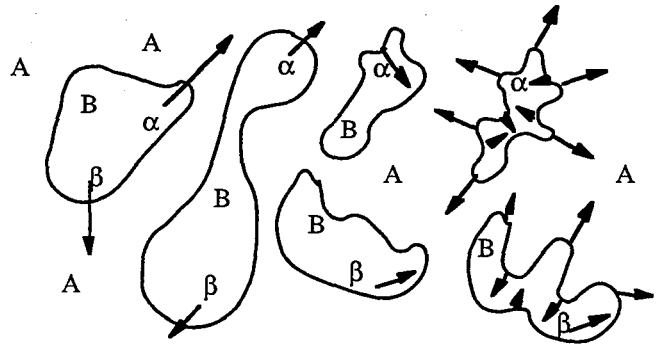
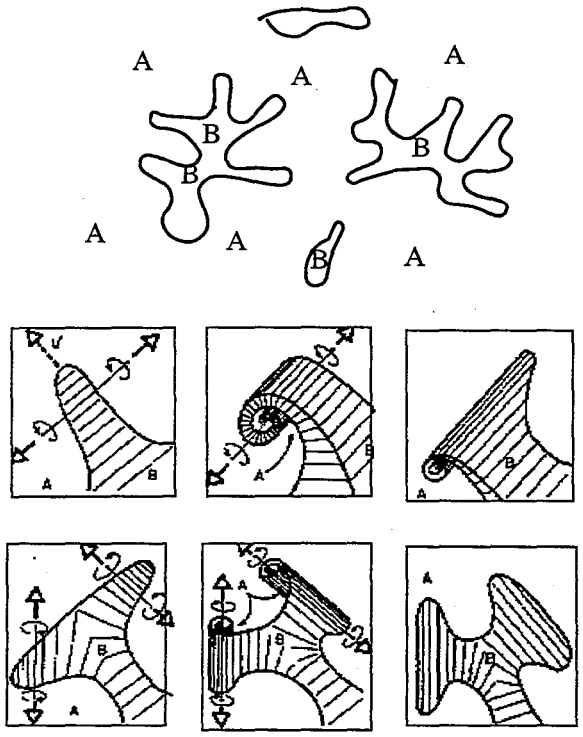
A ZONE CONVECTIVE-INERTIELLE $\lambda_K<\lambda$ Déformation, rotation et fragmentation des agrégats macroscopiques. Formation de petites structures participant au micromélange.	
B ZONE CONVECTIVE-VISQUEUSE Déformation laminaire des petites structures. Formation de structures "ramifiées". **C** Influence de la vorticité. Enroulement autour d'un vortex et formation d'une structure marbrée. Mécanisme d'incorporation. $\lambda \approx \lambda_K$ **D** DIFFUSION VISQUEUSE $\lambda_B<\lambda<\lambda_K$ Diffusion moléculaire et homogénéisation de la structure marbrée précédente.	

Figure IV.8: Les différentes étapes du mélange.

Ces divers mécanismes du processus complexe de mélange et micromélange ont servi de support au développement de modèles phénoménologiques de type Lagrangien (suivi de l'histoire d'un élément de fluide). Le plus récent proposé au laboratoire est le Generalized Mixing Model (GMM) [Villermaux 1994]. Il décrit le contact initial puis le mélange d'une injection de réactif dans un réacteur agité comme résultant de la succession de 4 mécanismes élémentaires: érosion du panache réactif que forme l'injection, dilution du fluide dans le nuage réactif, incorporation du milieu environnant au sein du même nuage réactif et finalement interaction (diffusion) entre les structures plus fines des zones d'érosion et d'incorporation. Ce n'est qu'à cette étape ultime de diffusion que les réactifs rentrent en contact puis se consomment par réactions. Chacune de ces étapes rend compte séparément d'un mécanisme de mélange et a fait l'objet de modèles de micromélange propres (Tableau IV.1).

Nom du modèle	Mécanisme de mélange	temps caractéristique
S A (Shrinking Aggregate) [Plasari 1978]	érosion de l'agrégat	t_e
Incorporation [David 1987] Engulfment [Baldyga 1988]	transfert de matière par incorporation du milieu extérieur influence de la vorticité $\lambda \cong \lambda_K$	t_I
IEM [Harada 1962] [Villermaux 1972]	transfert de matière fictif $\lambda_B < \lambda < \lambda_K$	t_μ
diffusion de goutte [Nauman 1975]	transfert de matière par diffusion $\lambda_B < \lambda < \lambda_K$	t_D

Tableau IV.1: Quelques modèles de micromélange.

Ces modèles et d'autres font l'objet d'une littérature abondante [Villermaux 1986, Baldyga 1984, Baldyga 1988, Baldyga 1989, Villermaux 1996].

Comment choisir parmi ces très nombreux modèles celui ou ceux qui nous permettront d'interpréter de manière satisfaisante nos mesures de micromélange réalisées avec le système iodure-iodate?
Les travaux ultérieurs de Baldyga [Baldyga 1988], premiers éléments de réponse, ont montré qu'en général (Sc<4000), l'étape d'incorporation était le processus limitant pour la cinétique de mélange et que le modèle d'incorporation permet à lui seul d'interpréter les expériences montrant un effet de mélange. Vérifions, pour notre système chimique, que ceci reste vrai en comparant l'étape d'incorporation (modèle d'incorporation) à celle de consommation effective des réactifs qui est propre à chaque système réactionnel: le processus de diffusion (modèle de diffusion).

IV.3.1 Le modèle d'incorporation

IV.3.1.1Description

Le modèle d'incorporation et le modèle d'Engulfment développé en parallèle par l'équipe du professeur Bourne [Baldyga 1984, Baldyga 1988] rendent compte de l'enroulement de l'agrégat autour d'un vortex (Figure IV.8, étape C). La structure marbrée qui se forme s'homogénéise instantanément sous l'effet de la diffusion qui, dans ce cas, est supposée très rapide. Pour la description du processus, considérons un agrégat de volume initial V_0 qui incorpore un volume équivalent des autres réactifs. Cette opération s'étant répétée N fois, le volume final est:

$$V(N) = V_0 2^N \qquad \text{(IV.24)}$$

En supposant que ce processus ait lieu de manière continue à la vitesse E ("engulfment rate coefficient"), nous pouvons écrire:

$$\frac{dV}{dt} = EV \qquad \text{(IV.25)}$$

soit après intégration

$$V = V_0 e^{Et} \qquad \text{(IV.26)}$$

La durée de vie moyenne τ d'un vortex est donnée par la relation [Baldyga 1984]:

$$\tau \cong 12.7\left(\frac{\nu}{\varepsilon}\right)^{1/2} \qquad \text{(IV.27)}$$

En égalant les relations (IV.24) et (IV.26) avec $t=N\tau$, il vient:

$$E = \frac{\ln 2}{\tau} = 0.058\left(\frac{\varepsilon}{\nu}\right)^{1/2} \qquad \text{(IV.28)}$$

Sur ces bases, le modèle suppose que les agrégats d'acide, dispersés dans un grand volume d'ions iodure, iodate et borate, grossissent en incorporant progressivement le milieu environnant pour devenir le siège des réactions compétitives d'acide base et d'oxydo-réduction. L'hypothèse d'un volume environnant important vis à vis du volume d'acide implique que les agrégats disséminés en son sein croissent indépendamment les uns des autres jusqu'à disparition complète de l'acide. A ce stade, les agrégats éclatent simultanément et se mélangent au reste de l'environnement. Notons que le fait de supposer les agrégats indépendants les uns des autres ne se justifie plus si le panache d'acide n'est pas suffisamment approvisionné en fluide de la cuve, ce qui peut être le cas par exemple lors d'une injection d'acide très rapide. L'évolution de chacun des agrégats qui est schématisée par la figure IV.9 suit une loi de croissance g fonction du temps:

$$g(t) = \frac{V(t)}{V_0}$$

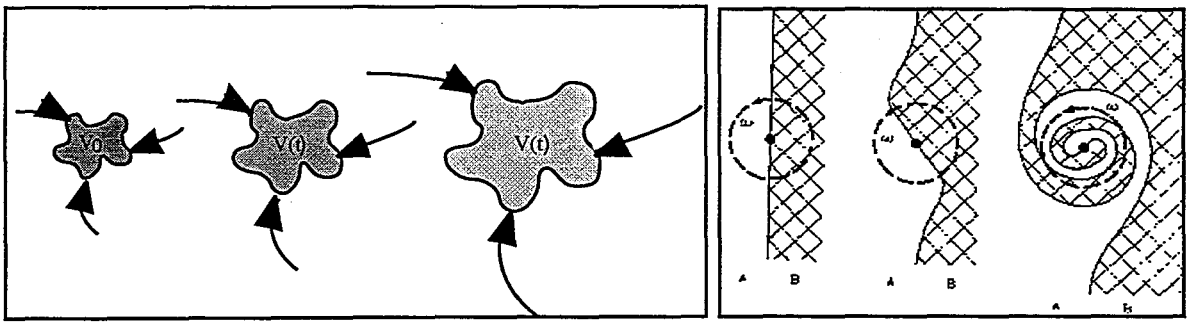


Figure IV.9: Le modèle d'incorporation.
Grossissement de la goutte d'acide par enroulement du milieu extérieur

La fonction g laissée libre est, en général, choisie de types linéaire ou exponentiel en

introduisant un paramètre t_m, temps caractéristique de mélange:

forme linéaire $g(t) = 1 + \frac{t}{t_m}$

forme exponentielle $g(t) = \exp\left(\frac{t}{t_m}\right)$

Au regard des relations (IV.26) et (IV.28), nous avons adopté la forme exponentielle qui s'écrit alors:

$$g(t) = \exp(Et) = \exp\left(\frac{E}{t_I}\right)$$
$$\text{avec } t_m = t_I = \frac{1}{E} = 17.2\left(\frac{\nu}{\varepsilon}\right)^{1/2} \qquad \text{(IV.29)}$$

Ce temps t_I décrit par l'équation (IV.29) représente le temps caractéristique du processus d'incorporation.

IV.3.1.2 Mise en équations

Rappelons le système réactionnel qui s'écrit:

$$H_2BO_3^- + H^+ \rightarrow H_3BO_3 \qquad \{1\}$$
$$5I^- + IO_3^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O \qquad \{2\}$$
$$I_2 + I^- \rightleftarrows I_3^- \qquad \{3\}$$

Si on note par r_i la vitesse de la réaction $\{i\}$ (cf. chapitre III) et par ν_{ij} le coefficient stoechiométrique de l'espèce j dans celle-ci, le débit net de production R_i de l'espèce j vaut pour l'ensemble des réactions:

$$\mathcal{R}_i = \sum_i \nu_{ij} r_i \qquad \text{(IV.30)}$$

La mise en équation du processus, pour le constituant j, nous conduit à l'équation suivante:

$$\frac{dn_j}{dt} = \frac{d(VC_j)}{dt} = qC'_j + \mathcal{R}_j V \qquad \text{(IV.31)}$$

où q est le débit d'incorporation: $q = \frac{dV}{dt} = V_0 \frac{dg(t)}{dt}$ et C'_j les concentrations des constituants du milieu extérieur avant mélange.

En différenciant le premier terme, il vient:

$$C_j V_0 \frac{dg(t)}{dt} + V\frac{dC_j}{dt} = V_0 \frac{dg(t)}{dt} C'_j + \mathcal{R}_j V$$

soit en exprimant V à l'aide de g

$$\frac{dC_j}{dt} = \frac{1}{g(t)} \frac{dg(t)}{dt}\left(C'_j - C_j\right) + \mathcal{R}_j \qquad \text{(IV.32)}$$

Pour une fonction g de forme exponentielle, l'équation (IV.32) se simplifie par:

$$\frac{dC_j}{dt} = \frac{C'_j - C_j}{t_m} + \mathcal{R}_j \qquad \text{(IV.33)}$$

La cinétique de la réaction {2} étant fonction de la force ionique I, nous calculons dans le volume V les concentrations des ions spectateurs tels que Na^+, K^+ et SO_4^{2-} en intégrant pour chacun d'entre eux des équations similaires à l'équation (IV.33) avec R_j=0 puis estimons I par:

$$2I = C_{H^+} + 4C_{SO_4^{2-}} + C_{I^-} + C_{IO_3^-} + C_{I_3^-} + C_{K^+} + C_{Na^+} \qquad \text{(IV.34)}$$

Les équations bilans détaillées pour chaque constituant participant au système iodure-iodate sont précisées en annexe A.

IV.3.2 Le modèle de diffusion

IV.3.2.1 Description

Le modèle de diffusion décrit la dissipation, par diffusion moléculaire, des petites structures apparaissant après étirements et déformations laminaires de plus grosses (cf. Figure IV.8, étape D). Cette étape qui appartient au domaine convectif-visqueux et au domaine de diffusion visqueuse concerne, d'après la théorie de la turbulence, les agrégats dont la taille varie entre les échelles de Kolmogorov λ_K et Batchelor λ_B. L'ensemble des processus simultanés d'étirement et de diffusion ont été étudiés par Baldyga [1984] et par Ottino [1979]. Pour notre part, nous avons considéré un modèle simplifié supposant les agrégats de forme constante afin d'évaluer l'ordre de grandeur de la taille des microstructures où se déroulent les phénomènes de diffusion.

Le modèle suppose que sous l'action de la turbulence l'injection d'acide est fractionnée en n microstructures identiques qui sont ensuite réparties dans tout le volume de solution iodure, iodate et borate. Chaque microgoutte échange alors, à son interface, de la matière avec le milieu environnant par diffusion moléculaire qui est simultanément consommée par les réactions. L'ensemble microgoutte et milieu environnant forme alors une structure à deux zones (Figure IV.10 ci-après).

L' épaisseur des couches δ_A et δ_E est fonction de la forme de goutte et du rapport r entre les

volumes initiaux d'acide et de solution iodure, iodate et borate selon:

$$r = \frac{V_{A0}}{V_{E0}} = \frac{V_{\delta A}}{V_{\delta E}} \qquad \text{(IV.35)}$$

La goutte de forme complexe est généralement représentée de manière simplifiée par un feuillet, une sphère ou un cylindre. Privilégiant cette dernière forme assez réaliste, l'équation (IV.35) devient:

$$r = \frac{V_{\delta A}}{V_{\delta E}} = \frac{\delta_A{}^2}{(\delta_A + \delta_E)^2 - \delta_E{}^2} \qquad \text{(IV.36)}$$

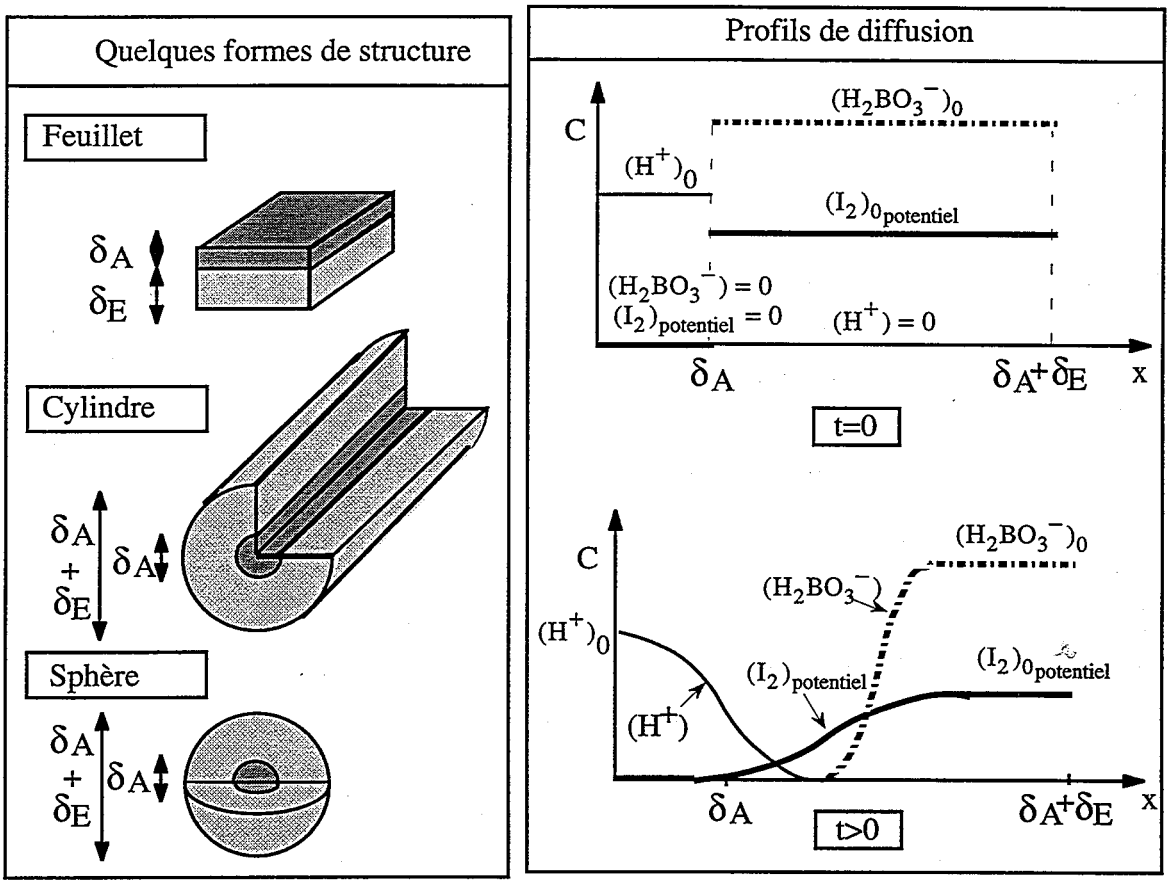


Figure IV.10: Le modèle de diffusion

Le temps caractéristique du processus de diffusion est le temps de diffusion t_D qui s'écrit [Villermaux 1986]:

$$t_D = \frac{\delta_A{}^2}{4(p+1)(p+3)\mathcal{D}} \qquad \text{(IV.37)}$$

où p est un facteur de forme qui vaut 0 pour un feuillet et 1 pour une structure cylindrique ou sphérique.

IV.3.2.2 Mise en équations

Pour un processus purement diffusionnel, l'équation bilan de matière pour le constituant j comprend un terme de diffusion et un terme de réaction selon:

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = \mathcal{D}_j \frac{\partial^2 C_j}{\partial x^2} + \mathcal{R}_j \qquad \text{(IV.38)}$$

La diffusivité D_j de l'espèce j peut être estimée à partir de sa mobilité ionique u_j suivant la relation d'Einstein [Atkins 1983]:

$$\mathcal{D}_j = \frac{u_j kT}{|q|} \qquad \text{(IV.39)}$$

où q est la charge de l' ion j

A partir des valeurs u_j tabulées, nous avons pu calculer les diffusivités pour une grande partie des espèces ioniques apparaissant dans le test iodure-iodate (Tableau IV.2).

espèce	H^+	OH^-	I^-	Na^+	K^+	SO_4^{2-}
mobilité u_j (10^{-4} $cm^2.s^{-1}.V^{-1}$)	36.23	20.64	7.96	5.19	7.62	8.29
D_j (10^{-9} $m^2.s^{-1}$)	9.31	5.3	2.05	1.33	1.96	1.06

Tableau IV.2: Diffusivité des espèces ioniques intervenant dans le système iodure-iodate.

Ces valeurs assez proches rendent compte de la diffusivité, en milieu aqueux, de chaque espèce prise séparément. En réalité, les ions coexistent dans une même solution et les diffusivités obtenues peuvent être discutées en relation avec la force ionique. Les ions tentent à rassembler autour d'eux une cage d'ions de charge opposée qui modifie les interactions électrostatiques et il en résulte globalement une diminution de la vitesse de déplacement. Les théories développée pour prendre en compte ces effets se compliquent terriblement lorsqu'un grand nombre d'ions rentrent en jeu. Par exemple, on peut montrer que lorsque deux ions de signes contraires coexistent leur diffusivité $\mathcal{D}$ devient:

$$\mathcal{D} = \frac{\mathcal{D}_1 \mathcal{D}_2 (z_2^2 C_2 + z_1^2 C_1)}{z_1^2 C_1 \mathcal{D}_1 + z_2^2 C_2 \mathcal{D}_2} \qquad \text{(VI.39)}$$

où z_i est la valence de l'ion i.

Pour une solution d'acide sulfurique 1N, $\mathcal{D}$ vaut, par exemple, 2.59×10^{-9} $m^2.s^{-1}$. Ce calcul simplifié montre que par l'effet d'ions communs, les diffusivités des différents ions ont tendance à s'uniformiser. Nous avons, par conséquent, attribué à l'ensemble des espèces ioniques une diffusivité moyenne de 10^{-9} m^2/s.

L'intégration du bilan différentiel (IV.38) requiert des conditions aux limites. De façon classique, nous avons pour les densités de flux diffusifs ϕ sur l'axe de symétrie et à la paroi extérieure du système:

$$\begin{aligned} &\text{en } x = 0 \qquad && \phi = -\mathcal{D}\frac{\partial C_j}{\partial x} = 0 \\ &\text{en } x = \delta_A + \delta_E \qquad && \phi = -\mathcal{D}\frac{\partial C_j}{\partial x} = 0 \end{aligned} \qquad \text{(IV.41)}$$

La méthode de résolution choisie est la méthode numérique des volumes finis. Elle permet de passer d'un système d'équations aux dérivées partielles à un système algébrique discrétisé équivalent. La description complète de la résolution du système (discrétisation du système, description du maillage et linéarisation des termes sources) est rapportée en annexe A.

IV.3.2.3 Résultats et comparaison avec le modèle d'incorporation

La figure IV.11 présente le rapport de micromélange α calculé par le modèle de diffusion pour différentes tailles initiales δ_A de l'agrégat d'acide.

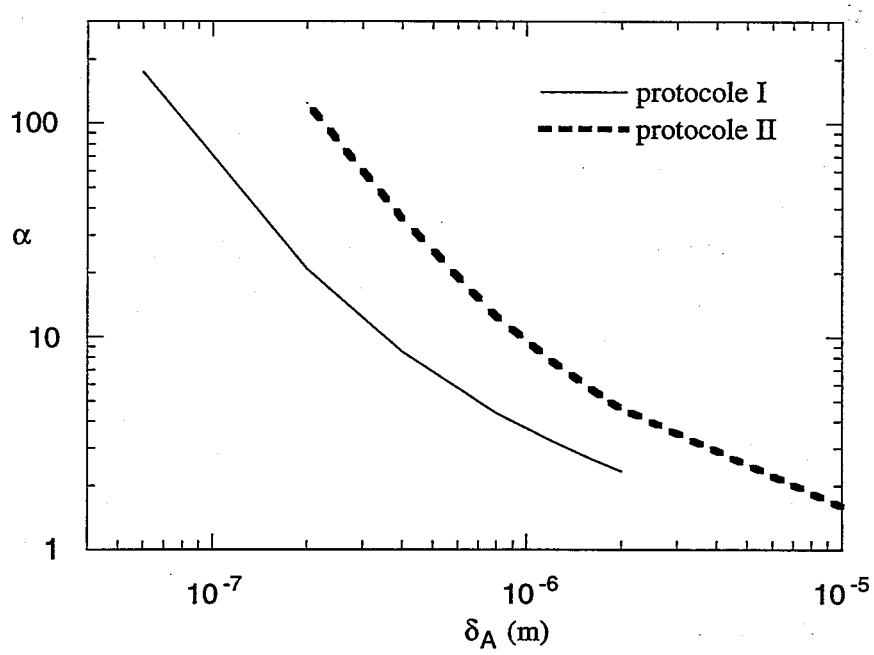


Figure IV.11: Le modèle de diffusion. α en fonction de la taille initiale δ_A de l'agrégat d'acide.
protocole I: $(I_2)_{pot} = 7.10^{-3}M, (H_2BO_3^-) = 0.0909M, (H^+) = 4N$
protocole II: $(I_2)_{pot} = 7.10^{-3}M, (H_2BO_3^-) = 0.0909M, (H^+) = 1N$

On voit qu'une amélioration de la qualité du micromélange par la formation d'une structure microscopique plus fine (diminution de δ_A) se traduit logiquement par une augmentation de α.

Aussi, une dilution de l'acide injecté (protocole II) donne, pour une taille d'agrégat donnée, un rapport de micromélange supérieur à celui obtenu avec un acide plus concentré (protocole I). Cette tendance déjà discutée dans le chapitre 2 provient de la dilution de l'acide qui entraîne une diminution de la vitesse de la réaction{2} de formation d'iode mais aussi un ralentissement de la diffusion de l'acide.

Nous avons cherché à déterminer à l'aide du modèle de diffusion, quelle serait la taille initiale δ_A de l'agrégat qui conduirait aux valeurs α calculées identiques aux valeurs de α expérimentales de l'expérience 1 (cf. chapitre 2, réacteur d'un litre, point d'injection <2>, protocole I). Ces résultats sont rassemblés dans le tableau IV.3 où nous les avons comparé à l'ordre de grandeurs des échelles de Kolmogorov λ_K et Batchelor λ_B. Y figurent également les temps d'incorporation t_I et de diffusion t_D.

N (s^{-1})	3	6	9	12	15
α	2.12	2.81	3.15	3.62	4.25
δ_A (m)	2.26×10^{-5}	1.51×10^{-5}	1.27×10^{-5}	1.07×10^{-5}	8.53×10^{-6}
λ_K * (m) (éq. IV.11)	7.26×10^{-5}	4.32×10^{-5}	3.19×10^{-5}	2.57×10^{-5}	2.17×10^{-5}
λ_B* (m) (éq. IV.18)	2.30×10^{-6}	1.37×10^{-6}	1.00×10^{-6}	8.12×10^{-7}	6.87×10^{-7}
t_D (s) (éq. IV.36)	0.016	0.007	0.005	0.004	0.002
t_I *(s) (éq. IV.29)	0.091	0.032	0.017	0.011	0.008

* Pour le calcul, $\varepsilon = 4\times5.5\times\frac{N^3D^5}{V}$ (expression justifiée par la suite)

Tableau IV.3: Résultats du modèle de diffusion.
$D_j=10^{-9}$ $m^2.s^{-1}$ - $\nu=10^{-6}$ $m^2.s^{-1}$ - réacteur d'un litre

Nous observons, tout d'abord, que la taille δ_A de l'agrégat d'acide est, dans tous les cas, intermédiaire entre les échelles de Kolmogorov et Batchelor (δ_A est 2.5 à 3 fois plus faible que λ_K). Ce résultat confirme l'apparition significative du phénomène de diffusion à partir des petites échelles seulement.
Ceci implique que, lors de notre mesure chimique de micromélange, les agrégats macroscopiques caractérisés, de par leur grande taille, par une surface spécifique faible voient, dans un premier temps, leur taille se réduire sous l'effet de la turbulence sans qu'ils échangent beaucoup de matière avec leur environnement. Il faut attendre la formation de plus fines échelles pour que la phase finale de diffusion se réalise et que les réactifs se mélangent puis réagissent. Nous pouvons donc dire que la conversion des réactifs à lieu majoritairement aux petites échelles et que de cette manière, la quantité d'iode formé aux plus grosses échelles est négligeable.

D'autre part, nous constatons que les temps de diffusion rapportés dans le tableau IV.3 sont 4 à 5 fois plus faibles que ceux d'incorporation calculés à partir de leur expression théorique (éq. IV.29). Conformément aux attentes, ceci met en évidence, pour notre système chimique, le rôle prépondérant de l'étape d'incorporation en milieu aqueux (Sc=1000). Aussi, l'étape d'incorporation étant plus lente que celle de diffusion qui est quasi-instantanée, la consommation des réactifs est gouvernée par le seul processus d'incorporation. C'est, par conséquent, à l'aide du modèle d'incorporation que nous ferons l'interprétation de nos mesures de micromélange obtenues dans l'eau.

De plus, la compétition entre les processus de mélange et de réaction propre à la notion de micromélange a lieu à partir de l'échelle où se déroule l'incorporation c'est à dire à partir d'une échelle proche de celle de Kolmogorov. Le temps caractéristique de micromélange s'identifie alors au temps d'incorporation t_I. Ce temps d'incorporation doit normalement représenter une fraction du temps de décroissance de la ségrégation t_S puisque t_S prend en compte l'évolution globale des agrégats de la taille macroscopique L_c jusqu'à l'échelle de Kolmogorov λ_K. t_S valant approximativement 0.08 s, on constate que t_I est effectivement plus faible que t_S excepté pour la vitesse N=3 s^{-1}. Ceci provient, en réalité, de la difficulté que nous avons à estimer l'échelle macroscopique L_C du champ de concentration qui n'est pas équivalente à L, l'échelle macroscopique du champ de vitesse.

Voyons maintenant l'incidence d'un changement du nombre de Schmidt sur la compétition des mécanismes de mélange, ce genre de modification pouvant être observée, par exemple, lors de l'ajout d'un viscosifiant. L'extrapolation de nos observations précédentes à d'autres milieux prédit un temps de diffusion t_{δ_A} de l'agrégat d'acide intermédiaire entre t_{λ_B} et t_{λ_K}, respectivement temps de diffusion des gouttes de tailles λ_B et λ_K :

$$t_{\lambda_B} < t_{\delta_A} < t_{\lambda_K}$$

$$t_{\lambda_B} = \frac{\lambda_B^{\,2}}{4\times 8\times \mathcal{D}} = \frac{1}{32}\left(\frac{\nu}{\varepsilon}\right)^{1/2} < 17.2\left(\frac{\nu}{\varepsilon}\right)^{1/2} \qquad \text{(IV.42)}$$

$$t_{\lambda_K} = \frac{\lambda_K^{\,2}}{4\times 8\times \mathcal{D}} = \frac{Sc}{32}\left(\frac{\nu}{\varepsilon}\right)^{1/2}$$

Le système d'équations (IV.42) laisse apercevoir un temps t_{λ_B} toujours inférieur au temps d'incorporation t_I. En revanche, l'expression de t_{λ_K} montre qu'il peut devenir plus grand que t_I dès que le nombre de Schmidt dépasse la valeur de 550 (32×17.2). L'épaisseur de la goutte d'acide étant en réalité 2.5 à 3 fois plus faible que l'échelle de Kolmogorov (Tableau IV.3), la limite inférieur du nombre de Schmidt pour que le mécanisme diffusionnel devienne limitant n'est plus 550 mais plutôt 3400 (550×2.5^2) voire 5000 (550×3^2), limites voisines de celle proposée par l'équipe du professeur Bourne qui était de 4000. Finalement, nous confirmons qu'un accroissement du nombre de Schmidt instaure une compétition entre les processus d'incorporation et de diffusion. Il est, dans ce cas, indispensable d'utiliser des modèles de

micromélange prenant au moins en compte ces deux processus élémentaires. Le modèle se compliquant alors par l'ajout d'une étape supplémentaire, on remplace, en pratique le modèle de diffusion qui exige un temps et une puissance de calcul plus importants par un modèle équivalent plus simple: le modèle IEM.

IV.3.3 Le modèle IEM

Le modèle IEM ("Interaction Exchange with the Mean") a été proposé, en 1962, par Harada [Harada 1962] puis développé par Villermaux et Devillon [Villermaux 1972]. Le modèle décrit l'interaction de deux agrégats voisins par un flux de matière équivalent dont la force motrice est le gradient de concentration entre l'agrégat et sa concentration moyenne $<C_j>$ dans le milieu (Figure IV.12).

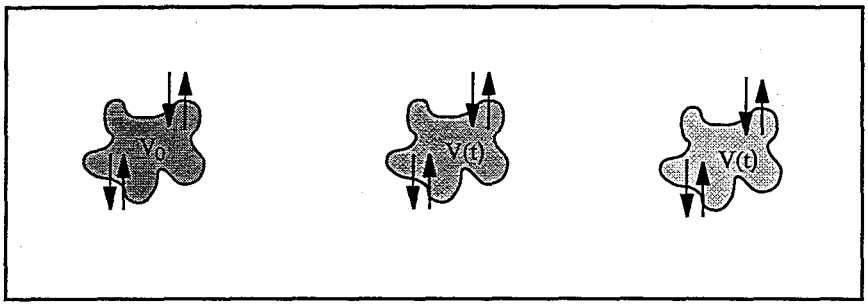


Figure IV.12: Le modèle IEM.

L'équation générale de la variation de la concentration C_j de l'espèce j dans un agrégat d'age t est:

$$\frac{dC_j}{dt} = \frac{< C_j > - C_j}{t_m} + \mathcal{R}_j \qquad \text{(IV.43)}$$

L'équivalence du modèle de diffusion et du modèle IEM a été démontrée [Villermaux 1986] sauf dans le cas de systèmes très "raides" où il existe de forts gradients de concentration au voisinage de la paroi de l'agrégat. De plus, comparée à l'équation de diffusion (IV.38), cette écriture simple présente l'avantage d'une résolution aisée et confère au modèle une utilisation beaucoup moins lourde que le précédent modèle de diffusion.
Le paramètre de micromélange t_m, paramètre caractéristique de l'étirement d'une microstructure striée dans un vortex peut être considéré comme l'inverse d'un coefficient de transfert fictif. Il Son expression s'écrit d'après Baldyga [Baldyga 1989]:

$$t_m = t_\mu = \frac{Sc}{985 + 0.0175\,Sc}\left(\frac{\nu}{\varepsilon}\right)^{1/2} \qquad \text{(IV.44)}$$

Traitons le cas particuliers de l'interaction entre une microgoutte d'acide et son milieu environnant de volumes respectifs V_A et V_B. La concentration moyenne $<C_j>$ de l'espèce j et le flux d'échange de type IEM entre les zones A et E s'écrivent:

$$< C_j >= \frac{V_A C_{jA} + V_B C_{jB}}{V_A + V_B}$$

$$F_{jA} = -F_{jB} = V_A \left[\frac{< C_j > - C_{jA}}{t_m} \right] = \frac{V_A V_B}{V_A + V_B} \left[\frac{C_{jB} - C_{jA}}{t_m} \right] \qquad \text{(IV.45)}$$

où F_{jA} est le flux entrant de l'espèce j ans la zone A, aussi égal au flux sortant de l'espèce j de la zone B.

IV.4 CONCLUSION

L'apport de la mécanique des fluides dans la compréhension du mélange est considérable. La description des champs de concentration et de vitesse montre en particulier que le mélange d'un traceur passif commence par l'apparition d'agrégats macroscopiques, se poursuit par leur évolution vers des structures plus fines et finit par la disparition des structures fines par diffusion, un temps caractéristique pouvant être associé à chaque mécanisme. Ainsi, le mélange correspond à une succession de processus qui ne peuvent avoir lieu séparément. Le ralentissement de l'un d'entre eux entraîne, par exemple, l'apparition plus tardives de ceux qui lui succèdent. C'est sur ce principe d'interdépendance des processus les uns envers les autres que repose la mesure chimique du micromélange. En effet, comme nous avons pu le vérifier à l'aide du modèle de diffusion, la conversion des réactifs se fait bien évidemment dans les structures de petite taille ($\lambda<\lambda_K$), celles-ci offrant une interface maximale. Aussi, la vitesse des réactions choisies étant par principe du même ordre de grandeur que les processus de mélange que l'on désire mesurer, la sélectivité du système réactionnel rend compte de la manière dont se forment les petites échelles c'est à dire de l'influence des processus de mélange sur leur apparition. Le micromélange correspond donc à l'étape déterminante du mélange. Dans les solutions aqueuses de faible viscosité, c'est l'étape d'incorporation.

Ainsi, sur l'ensemble des très nombreux modèles existants, nous avons sélectionné le modèle d'incorporation pour interpréter les mesures de micromélange dans l'eau et un modèle couplé incorporation/diffusion pour des milieux où le nombre de Schmidt est plus élevé, par exemple, en milieu visqueux. Vérifions maintenant que ces modèles choisis permettent, avec succès, l'interprétation de nos mesures chimiques, à commencer par celles réalisées dans l'eau avec le système iodure-iodate. Cette étude fait l'objet du chapitre V suivant.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Atkins (1983), "Chimie Physique", tome 2, édition TEC&DOC, Vuibert, Paris

Baldyga J., J. R. Bourne (1984), "A fluid approach to turbulent mixing and chamical reaction. Part I: Inadequacies of available methods. Part II: Micromixing in the light of turbulence theory. Part III: Computational and experimental results for the new micromixing model.", Chem. Eng. Commun., 28, 231-281

Baldyga J., J. R. Bourne (1988), "Calculation of micromixing in homogeneous stirred tank reactors", Chem. Engng. Res. Des., 66, 33-38

Baldyga J., J. R. Bourne (1989), "Simplification of micromixing calculations. Part I: Derivation and application of newmodel", Chem. Eng. J., 42, 83

Bergé P, Y. Pomeau, C. Cidal (1984), "L'ordre dans le chaos", Hermann, Paris

Corrsin S. (1964), "The isotropic turbulent mixer. Part II: Arbitrary Schmidt Number", AIChE J., 10 (6), 870-877

David R., J. Villermaux (1987 - 1989), "Interpretation of micromixing effects on fast consecutive-competitive reaction in semi-batch stirred tanks by a simple interaction model", Chem. Engng Commun., 54, 333-352, 78, 233-237

Gouesbet G. ,"Ecoulements turbulents. Notes de cours", Déparement de thermoénergétique, INSA de Rouen

Harada M. (1962), "Micromixing in acontinuous flow reactor (coalescence and redispersion models)", The memoirs of the Falcuty of Engineering, Kyoto Univ., 24, 431

Landau L, E. Lifchitz (1971), "Mécanique des fluides", traduit du russe, éditions MIR, Moscou

Lesieur M. (1987), "Turbulence in Fluids, Stochastic and Numerical Modelling", Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht/Boston/Landcaster

Midoux N. (1988), "Mécanique des fluides en génie chimique", Technique et Documentation. Lavoisier, Paris

Nauman E. B. (1975), "The droplet diffusion model for micromixing", Chem. Eng. Sci., 30,

1135-1140

Ottino J. M. (1979), "Lamellar mixing models for structured chemical reactions and their relationship to statistical models; macro and micromixing and the problem of average", Chem. Eng. Sci, 35, 1377-1391

Plasari E. R. David, J. Villermaux (1978), "Micromixing phenomena in continuous stirred reactors using a Michaelis-Menten reaction in the liquid phase", ACS Symposium Series, Chem. Engng Sci., 35, 1377-1391

Taylor G. I. (1935), Proc. Roy. Soc., A151, 421

Uhl V. W., J. B. Gray, P. L. Fondy, J. G. Fenic, R. S. Brodkey, R. L. Bates (1966), "Mixing Theory and Practice", volume 1, Academic Press, New York and London

Villermaux J. (1986), "Micromixing phenomena in stirred reactors", Encyclopedia of fluid Mechanics, Gulf Publishing, chap 27, 2, 707-771

Villermaux J., J. C. Devillon (1972), "Représentation de la coalescence et de la dispersion des domaines de ségrégation dans un fluide par un modèle d'intéraction phénoménologique", in proceed 2nd Int. Symp. Chem. React. Engng, Amsterdam, paper 1-13

Villermaux J., L. Falk (1994), "A Generalized Mixing Model for Initial Contacting of Reactive Fluids", Chem. Eng. Sci., 49 (24B), 5127-5140

Villermaux J., L. Falk (1996), "Recent advances in modelling micromixing and chemical reaction", Revue de l'Institut Français du Pétrole, 51 (2), 205-213

Yu S. (1993), "Micromixing and parallel reaction", thèse au Swiss Federal Institute of Technology, Zürich

Chapitre V

DE L'EXPERIENCE AU TEMPS DE MICROMELANGE

V.1 INTRODUCTION

La mesure du micromélange par le système iodure-iodate nous donne α, le rapport de micromélange. L'interprétation de α en terme d'efficacité de mélange est parfois délicate, voire impossible si les concentrations des réactifs ont été modifiées d'une expérience à l'autre. Ce peut être le cas, par exemple, si nous souhaitons comparer quantitativement les performances d'un mélangeur efficace (nécessité d'utiliser des réactifs concentrés) à celle d'un mélangeur médiocre (nécessité d'utiliser des réactifs dilués). Aussi, est-il primordial de développer des outils de caractérisation quantitative du mélange. Un des critères possibles, comme nous l'avons vu précédemment, est le temps de micromélange qui reflète quantitativement les conditions de mélange. On peut le déterminer, à partir de la valeur expérimentale de α et à l'aide des modèles de micromélange. Ainsi, l'exploitation par le modèle d'incorporation de l'ensemble des expériences réalisées dans l'eau (réacteurs de 1 litre, 20 litres et 100 litres), nous permettra d'accéder aux temps de micromélange qui doivent, selon la théorie de la turbulence, dépendre uniquement de la viscosité cinématique ν et de la puissance locale dissipée ε. Dans un premier temps, nous ferons le point sur la distribution spatiale de la puissance locale dissipée dans un réacteur agité puis, nous pourrons vérifier l'accord de nos résultats avec la théorie de la turbulence. Nous discuterons aussi de l'influence des concentrations des réactifs, de la position du point d'injection et du volume du réacteur. Ce dernier point nous permettra d'aborder le problème de l'extrapolation en micromélange.

V.2 LA PUISSANCE DISSIPEE DANS UN REACTEUR AGITE

V.2.1 La puissance moyenne

Dans un réacteur agité quelconque, la puissance moyenne dissipée $\bar{\varepsilon}$ s'écrit à partir de la vitesse d'agitation N, le volume de liquide V et le diamètre de l'agitateur D selon:

$$\bar{\varepsilon} = N_p \frac{N^3 D^5}{V} \propto N_p N^3 D^2 \qquad (V.1)$$

N_p, le nombre de puissance est fonction du régime d'écoulement (caractérisé par le nombre de

Reynolds d'agitation, $Re = \frac{ND^2}{\nu}$), de la géométrie du réacteur (et non de sa taille) et du type du mobile d'agitation. Pour un réacteur standard, équipé d'une turbine Rushton, la figure (V.1), présente la courbe caractéristique N_p en fonction de Re [Holland 1966] sur laquelle on retrouve les trois régimes d'écoulement classiques:

- le régime laminaire (Re<10) où N_p varie en 1/Re,
- le régime intermédiaire ($10<Re<10^4$) où N_p varie de 3 à 5.5,
- le régime turbulent ($10^4<Re$) où N_p garde une valeur constante de 5.5 [Rushton 1950].

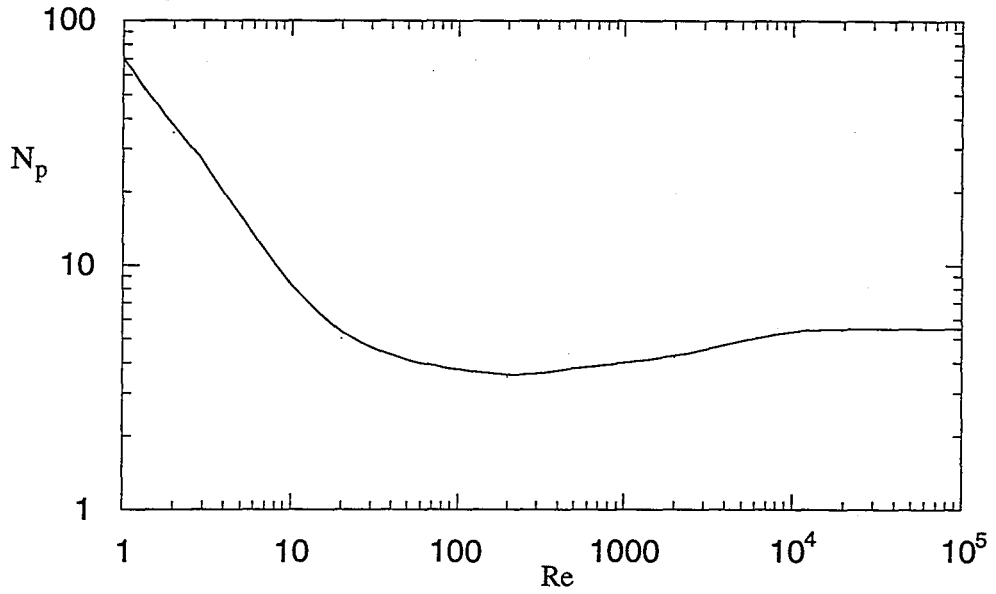


Figure V.1: Evolution du nombre de Puissance N_p en fonction du Reynolds d'agitation Re.
réacteur standard - turbine Rushton 6 pales

A partir de la puissance moyenne, il est possible de déterminer la puissance locale par:

$$\varepsilon = \phi\bar{\varepsilon} \qquad (V.2)$$

Le coefficient de proportionnalité ϕ prend en compte la non uniformité spatiale de la puissance locale dissipée dans un réacteur agité. En effet, la puissance dissipée peut atteindre des valeurs extrêmement élevées au voisinage immédiat du mobile d'agitation, organe créant la turbulence, puis diminuer au fur et à mesure que l'on s'en éloigne. Pour un réacteur standard agité par une turbine Rushton, des valeurs de ϕ sont largement proposées dans la littérature [Okamoto 1981, Laufhütte 1985, Costes 1988, Wu 1989, Geisler 1991], sous forme de cartes descriptives des différentes zones du réacteur (Figure V.2). Elles ont été établies, après estimation de la puissance locale, à partir de la mesure expérimentale des vitesses fluctuantes et de la théorie de la turbulence. Un exemple du type de carte proposée est présenté par la figure V.2, il concerne un réacteur agité standard de 19 cm de diamètre, muni d'une turbine Rushton [Laufhütte 1985].

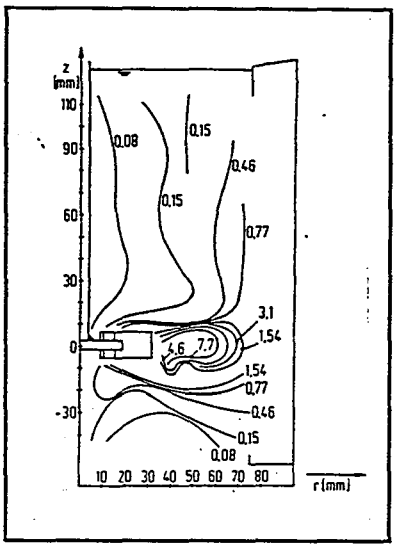


Figure V.2:
Un exemple de cartes de ϕ.
réacteur standard de diamètre T=0.19 m
turbine Rushton standard

V.2.2 La puissance locale

L'estimation, dans un réacteur agité, de la puissance locale ε est un problème ardu auquel de nombreux chercheurs se sont intéressés. Les phénomènes sont complexes et d'autre part la présence du mobile induit l'existence d'une turbulence non isotrope près de celui-ci. Malgré les techniques sophistiquées de mesure des vitesses fluctuantes (Anémométrie à fil chaud [Delhaye 1969], Anémométrie Doppler Laser [Hewitt 1978), les chercheurs ont été amené à faire quelques hypothèses simplificatrices et en particulier, à supposer que la turbulence était partout localement isotrope. Cela permet en particulier de se ramener à la théorie bien établie et initialement proposée par Kolmogorov, qui a servi de base dans la description de la cascade d'énergie (cf. chapitre IV). Cette hypothèse est de plus en plus controversée pour la description des réacteurs agités (en particulier pour les zones voisines de l'agitateur) mais encore largement utilisée dans la détermination de ε.

V.2.2.1 La théorie de l'isotropie locale de Kolmogorov

Reprenons l'expression de ε en fonction de l'énergie turbulente (équation IV.7):

$$\varepsilon = \frac{d\overline{q^2}}{dt} = \frac{3}{2}\frac{du'^2}{dt} \qquad \text{(V.3)}$$

Taylor [1935] a proposé, dans l'hypothèse d'une turbulence isotrope:

$$\frac{du'^2}{dt} = 10\nu\frac{u'^2}{\lambda^2}$$

soit d'après (V.3)

$$\varepsilon = 15\nu\frac{u'^2}{\lambda^2} \qquad \text{(V.4)}$$

Cette dissipation fait intervenir, comme il se doit (prédiction par l'analyse dimensionnelle), la viscosité, le carré de la valeur quadratique moyenne de la fluctuation de la vitesse u' (variance des fluctuations) et enfin, l'échelle des petits tourbillons (un champ de turbulence à structure fine dissipant plus d'énergie qu'un autre à structure grossière).

Les travaux de Corrsin [1964] et Brodkey [1975] précisèrent les échelles microscopique λ et macroscopique L de la turbulence pour ensuite aboutir à l'expression:

$$\varepsilon = 6.25\frac{u'^3}{D}$$

$$\text{avec}\begin{cases}\lambda^2 = 10\nu\dfrac{L}{u'} \\ L = \dfrac{3\pi}{10k_0} \text{ et } k_0 = \dfrac{4}{D}\end{cases} \qquad (V.5)$$

Cette valeur semi-empirique de 6.25 a été approximativement confirmée [Laufhütte 1985] pour des réacteurs agités de configurations variées.

Aussi, l'ensemble des études réalisées sur des réacteurs standards de diverses capacités (15.5, 70 et 200 litres) s'accordent pour dire, qu'en régime turbulent pleinement développé ($Re>10^4$), la vitesse fluctuante en un point donné est proportionnelle à la vitesse en bout de pale [Cutter 1966, Laufhütte 1985, Wu 1989, Geisler 1991, Kresta 1991]:

$$u' \propto \pi ND \qquad (V.6)$$

Il vient donc d'après les relations (V.1), (V.2) et (V.5) qu'en régime turbulent (N_p constant) les cartes de ϕ sont identiques pour des réacteurs géométriquement similaires.

Enfin, la mesure des vitesses fluctuantes, dans tout le volume du réacteur, a montré que le champ turbulent est quasi-isotrope, excepté au voisinage de l'agitateur.

V.2.2.2 Cas particuliers de la zone proche de l'agitateur

Dans la zone proche de l'agitateur, l'étude de la structure de la turbulence est complexe. Non seulement, la turbulence n'est pas isotrope mais le passage des pales induit aussi dans u' une composante périodique telle que:

$$u' = u'_{\text{aléatoire}} + u'_{\text{periodique}} \qquad (V.7)$$

Cette composante périodique qui devient négligeable pour les zones éloignées de l'agitateur est l'objet de débats animés dans le milieu scientifique. Qu'elle est exactement sa

contribution locale dans la puissance dissipée? Faut-il la prendre en compte ou au contraire la soustraire à u' dans le calcul de ε?

Certains [Laufhütte 1985, Wu 1989] attestent que seule une grandeur aléatoire peut contribuer au mélange et que, par conséquent, $u'_{periodique}$ doit être éliminé de u' pour tout calcul de ε. On peut, par exemple, le faire en:

- supprimant directement sur le spectre de puissance les pics correspondants [Günkel 1975],
- fixant l'appareil de mesure de u' sur l'agitateur,
- extrapolant $u'_{periodique}$ à partir de sa valeur en régime laminaire [Laufhütte 1985] à l'aide de la relation: $u'_{periodique}$=CND, C étant une constante.

D'autres [Ranade 1990, Smith 1990] considèrent que $u'_{periodique}$ est partie intégrante de la turbulence et que distinguer les deux composantes de la vitesse fluctuante accroît la complexité du problème sans en apporter une meilleure description.

V.2.2.3 Les cartes de ϕ

Nous avons rassemblé sur les figures (V.3) et (V.4), quelques valeurs de ϕ tirées de la littérature et obtenues pour un réacteur standard équipé d'une turbine Rushton 6 pales.

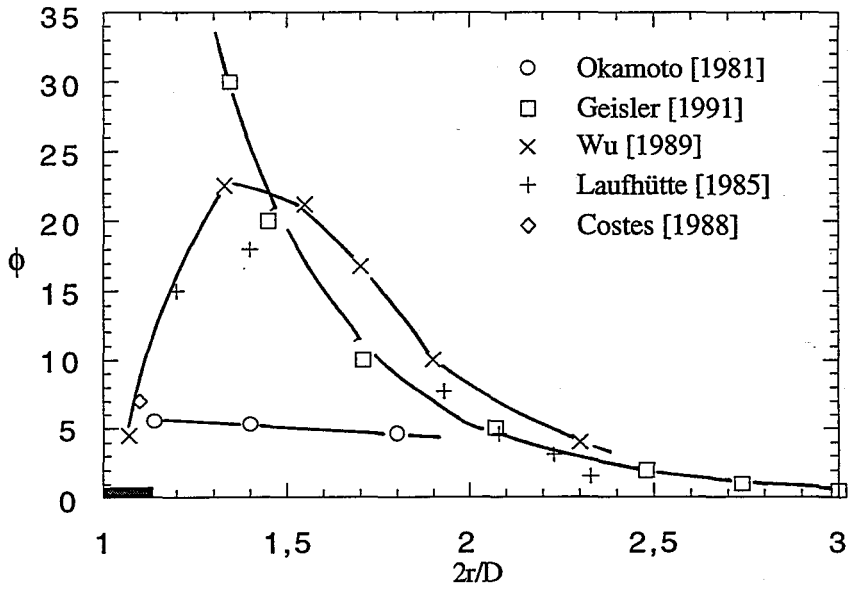


Figure V.3: Profil radial de ϕ dans le plan de la turbine, z=0.

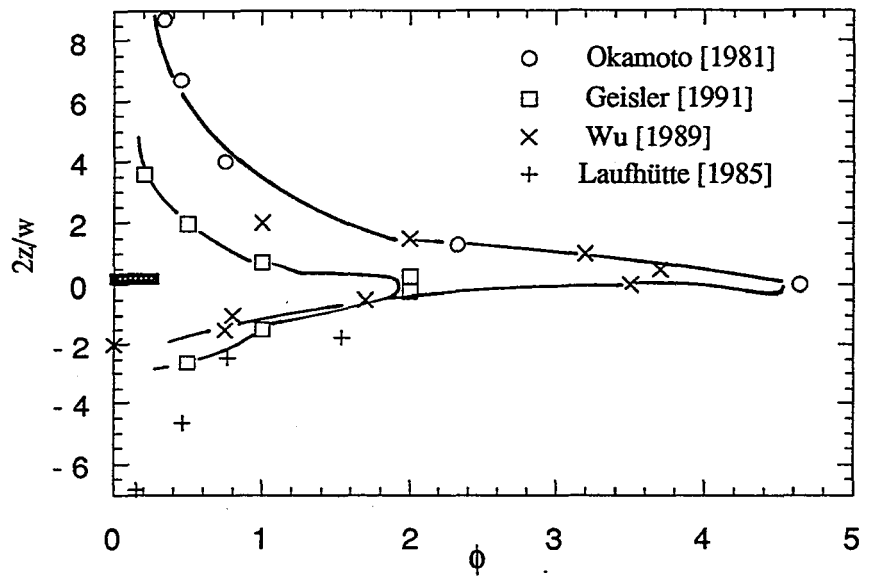


Figure V.4: Profil axial de ϕ pour 2r/D=2.4

Suivant les auteurs, ϕ a été estimé de deux manières différentes:

- à partir des mesures de la vitesse fluctuante et de la relation (V.5) qui peut s'écrire plus généralement $\varepsilon = A\frac{u'^3}{L_{res}}$, L_{res} étant la macroéchelle résultante [Geisler 1991, Wu 1989, Laufhütte 1985, Costes 1988],
- à partir du spectre de puissance puisque $\varepsilon = 2\nu\int k^2 E(k)\,dk$ [Okamoto 1981].

En ce qui concerne la prise en compte de la composante periodique $u'_{periodique}$, deux auteurs se sont attachés à l'éliminer de la vitesse fluctuante globale: Laufhütte [1985] et Wu [1989].

Dans le plan de la turbine (Figure V.3), nous observons une bonne concordance des résultats pour de grandes coordonnées radiales (2r/D>1.8). Au contraire, lorsqu'on se rapproche du mobile d'agitation, les valeurs sont plus dispersées. Ces divergences proviennent, principalement, des deux problèmes discutés précédemment: la non isotropie de la turbulence et la valeur élevée de la composante périodique. Geisler, par exemple, a utilisé une valeur fluctuante globale et a surestimé la valeur de ϕ par rapport à Laufhütte.

La figure V.4 où l'accord entre les différentes mesures est meilleur, met en évidence la forte décroissance de la puissance dissipée (parfois d'un facteur 50) lorsque l'on quitte le plan de décharge de la turbine. C'est ce que nous avons pu observer à partir des mesures de micromélange réalisées dans le réacteur de 100 litres pour différentes positions de l'injection d'acide.

Dans le tableau suivant, nous avons rassemblé, pour les différents points d'injection utilisés lors des mesures du micromélange, l'ordre de grandeur de ϕ suivant les différents auteurs.

point d'injection	<1>	<2>	<3>	<4>	<5>
2r/D	2.4	2.4	2.4	1.1	2.4
2z/w	7	0	-1.6	0	14
z/D	0.7	0	-0.16	0	1.4
Okamoto [1981]	$0.4<\phi<0.6$	$4<\phi<5$	-	$\phi=6$	$\phi<0.2$
Laufhütte [1987]	$\phi=0.77$	$\phi<1.5$	$\phi>1.5$	$\phi=10$	-
Costes [1988]	-	-	-	$\phi=7$	-
Wu [1989]	-	$3<\phi<4$	$\phi=5$	$\phi=7$	-
Geisler [1991]	$\phi<0.2$	$\phi=2$	$0.5<\phi<1$	$\phi>30$	$\phi<0.2$
Yu [1993]	$\phi=0.53$	$\phi=5$	$\phi=0.89$	$\phi=10.5$	$\phi=0.17$

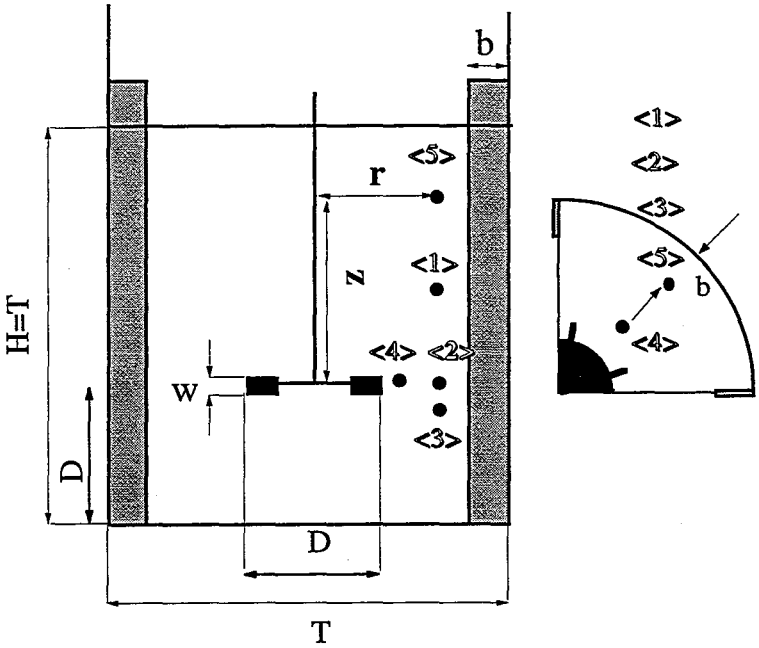


Tableau V.1: Valeurs de ϕ pour les différents points d'injection utilisés lors des mesures de micromélange.

réacteur de 1 litre: T=110 mm

réacteur de 20 litres: T=288 mm

réacteur de 100 litres: T=503 mm

$\frac{D}{T}=\frac{1}{3}$ $\frac{b}{T}=\frac{1}{10}$ $\frac{w}{D}=\frac{1}{5}$

Pour chacun des points d'injection, en particulier pour le point à proximité de l'agitateur (point <4>), les valeurs recensées sont variées. Mais, à l'heure actuelle, nous disposons d'aucun élément supplémentaire pour être en mesure de prendre position. L'interprétation des mesures chimiques du micromélange peut elle fournir davantage d'informations?

V.3 INTERPRETATION PAR LE MODELE D'INCORPORATION

Dans le chapitre II, nous avons procédé à une première interprétation qualitative des résultats par comparaison directe de α. Ayant à cette occasion souligné les limites de la démarche, nous voulons maintenant, à l'aide du modèle d'incorporation (décrit en détail dans le

chapitre IV), déterminer les temps caractéristiques de micromélange relatifs à l'ensemble des expériences présentées où nous avons fait varier:

- les concentrations des réactifs
- la position du point d'injection
- le volume du réacteur

V.3.1 Influence des concentrations des réactifs

La modélisation nous fournit, pour des conditions chimiques données, le rapport de micromélange α en fonction du temps de micromélange t_m. Nous avons choisi d'utiliser une fonction d'incorporation g(t) exponentielle pour les raisons exposées au chapitre IV. La représentation logarithmique des résultats du modèle met en évidence la quasi-proportionnalité entre α et t_m^{-n} (Figure V.5). n varie toutefois en fonction des concentrations des réactifs et de l'ordre de grandeur de t_m.

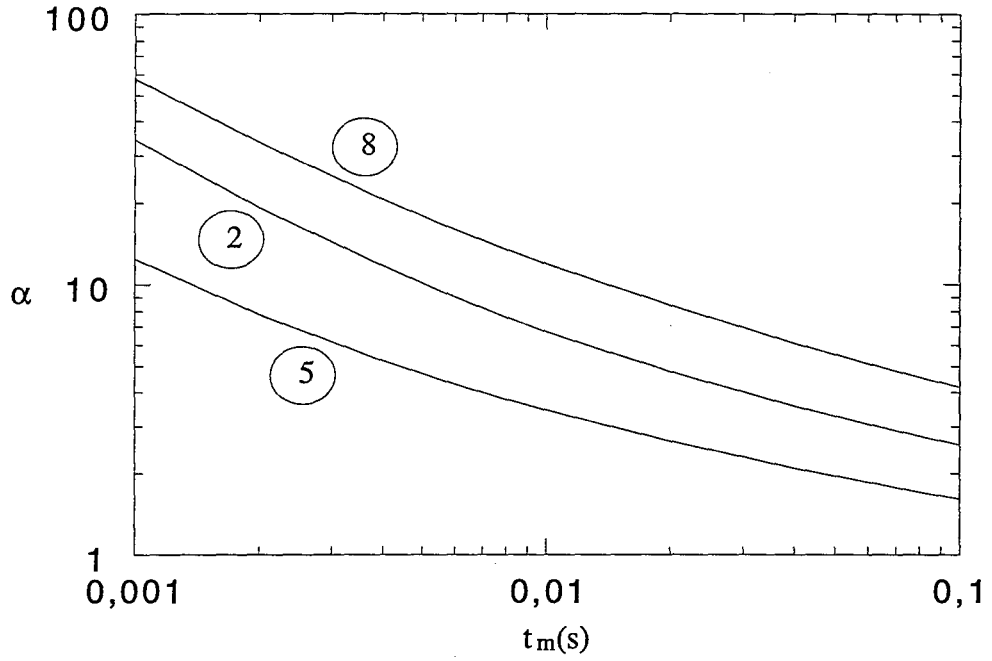


Figure V.5: Résultats du modèle d'incorporation. α en fonction du temps de micromélange.

Exp 2: $(I_2)_{potentiel}$=0.007 M - $(H_2BO_3^-)_0$=0.0909 M - $(H^+)_0$=1 M

Exp 5: $(I_2)_{potentiel}$=0.014 M - $(H_2BO_3^-)_0$=0.1818 M - $(H^+)_0$=1 M

Exp 8: $(I_2)_{potentiel}$=0.0035 M - $(H_2BO_3^-)_0$=0.04545 M - $(H^+)_0$=4 M

Pour les expériences 2, 5 et 8 dont les résultats expérimentaux ont été présentés dans le chapitre II, nous trouvons que:

si t_m<0.01 s, n varie de 0.56 à 0.71

si t_m>0.01 s, n varie de 0.32 à 0.45

Ainsi, la mesure chimique α est d'autant plus sensible que n est plus grand c'est à dire que les réactifs sont plus dilués. C'est ce que nous avons observé expérimentalement dans le chapitre II. Pour rendre compte de la double influence de t_m et t_r sur α, on utilise, en général, le nombre de Damköhler $Da=t_m/t_r$. α s'exprime ainsi:

$$\alpha = b\,Da^{-n} \qquad (V.8)$$

Notons que ce critère qui traduit la compétition des processus de mélange et de réaction n'est pas pleinement satisfaisant car l'exposant n dépend des concentrations des réactifs c'est à dire du temps de réaction. Il sert donc simplement à corriger l'étagement des courbes mais ne peut, en aucun cas, régulariser les différences de pente.

Pour les expériences réalisées dans le réacteur d'un litre, à différentes concentrations de réactifs, nous avons rassemblé sur la figure V.6, les t_m calculés. Pour les expériences 4 et 6, seuls y figurent les résultats obtenus avant manifestation du problème de sensibilité ($N<8s^{-1}$).

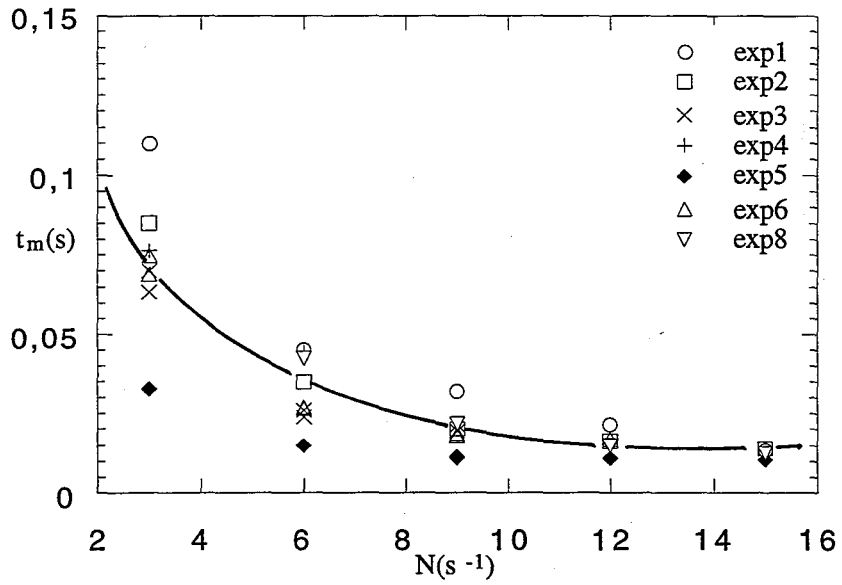


Figure V.6: Evolution du temps de micromélange en fonction de la vitesse d'agitation
réacteur de 1 litre - point d'injection <2>

Indépendamment des conditions chimiques, nous retrouvons bien, pour des conditions hydrodynamiques données (N constant), approximativement le même temps de micromélange. Comparons maintenant ces temps de micromélange à la loi caractéristique du processus d'incorporation proposée par Baldyga et Bourne [1988]:

$$t_I = 17.2\sqrt{\frac{\nu}{\varepsilon}} \qquad (V.9)$$

La figure V.7 présente l'ensemble des temps de micromélange en fonction de la puissance locale dissipée, puissance calculée, au point d'injection <2>, à l'aide des relations (V.1) et (V.2) et pour une valeur de ϕ=4. La bande d'incertitude sur ε correspond à des valeurs de ϕ variant de 2 à 5.

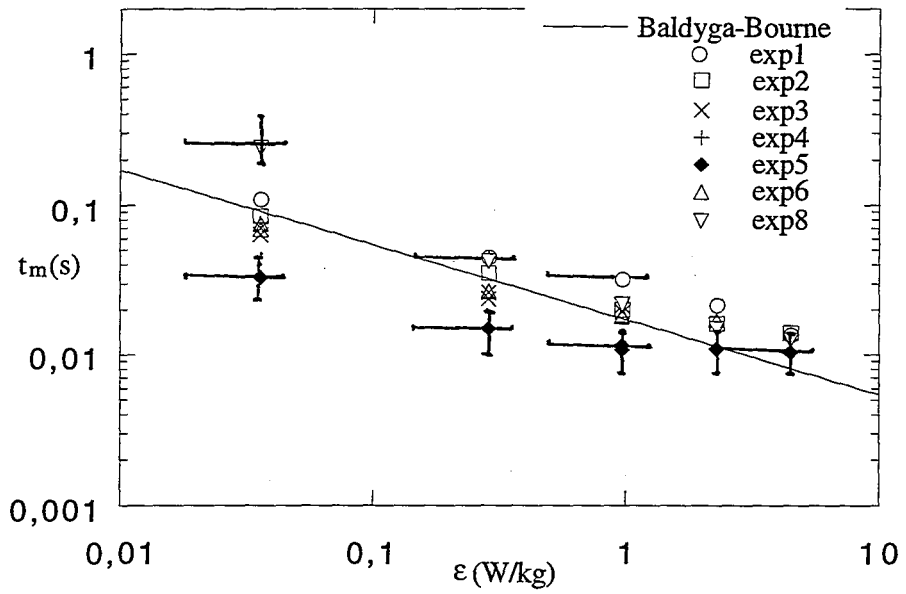


Figure V.7: Le temps de micromélange en fonction de la puissance locale dissipée.
réacteur d'un litre, point d'injection <2>, ϕ=4

Mise à part les résultats de l'expérience 5 et une mesure à faible vitesse d'agitation (expérience 8) qui sont moins satisfaisants, les autres expériences sont en accord avec le modèle proposé par Baldyga et Bourne malgré un très léger décollement des valeurs expérimentales pour les puissances dissipées importantes. Si on prend en compte l'erreur expérimentale commise, il est difficile de savoir quel crédit nous pouvons accorder à cet effet. En effet, une erreur relative de 17% sur α (cf. chapitre II) entraîne d'après la relation (V.8), une erreur relative sur t_m d'environ 28%.

Néanmoins, malgré ces légères différences, nous avons vérifié que le temps de micromélange, lié aux conditions hydrodynamiques, ne dépend pas des conditions chimiques (concentrations des réactifs) qui déterminent uniquement la distribution des produits en fin de réaction. Ce résultat, étape importante du développement du système iodure-iodate, permet, en particulier, la validation de l'étude cinétique de la réaction de Dushman et du modèle d'incorporation.

Nous sommes maintenant en mesure d'expliquer la variation linéaire, en coordonnées logarithmiques, de α en fonction de la vitesse d'agitation N. En effet, nous disposons des proportionnalités suivantes:

$$\left.\begin{array}{l} \alpha \propto t_m^{-n} \text{ (éq. V.8)} \\ t_m \propto \sqrt{\dfrac{\nu}{\varepsilon}} \text{ (éq. V.9)} \\ \varepsilon \propto N^3 \text{ (éq. V.1 et V.2)} \end{array}\right\} \text{ce qui entraine } \alpha \propto N^{3n/2} \qquad \text{(V.10)}$$

Comparons, pour quelques expériences, les valeurs de n expérimentales à celles données par le modèle pour la gamme de temps de micromélange obtenus (t_m>0.01 s), l'ensemble des données étant répertoriées dans le tableau suivant.

expérience n°	n du modèle	n expérimental
2	0.40	0.32
5	0.32	0.2
8	0.45	0.46

Tableau V.2: Comparaison des valeurs de n expérimentales et théoriques

En raison de la faible variation des pentes et de l'erreur expérimentale, il est délicat de les comparer de manière significative. Remarquons simplement que nous retrouvons approximativement les ordres de grandeur.

V.3.2 Influence du point d'injection

Cette partie concerne les mesures effectuées dans le réacteur de 100 litres, à trois points d'injection différents. Nous avons, comme précédemment, calculé les temps de micromélange et les avons représentés en fonction de ε (Figure V.8). Pour les différentes positions de l'injection d'acide, les valeurs de ϕ utilisées (valeurs moyennes) dans le calcul de ε sont:

- au point d'injection <1>, ϕ=0.5
- au point d'injection <2>, ϕ=4
- au point d'injection <3>, ϕ=1

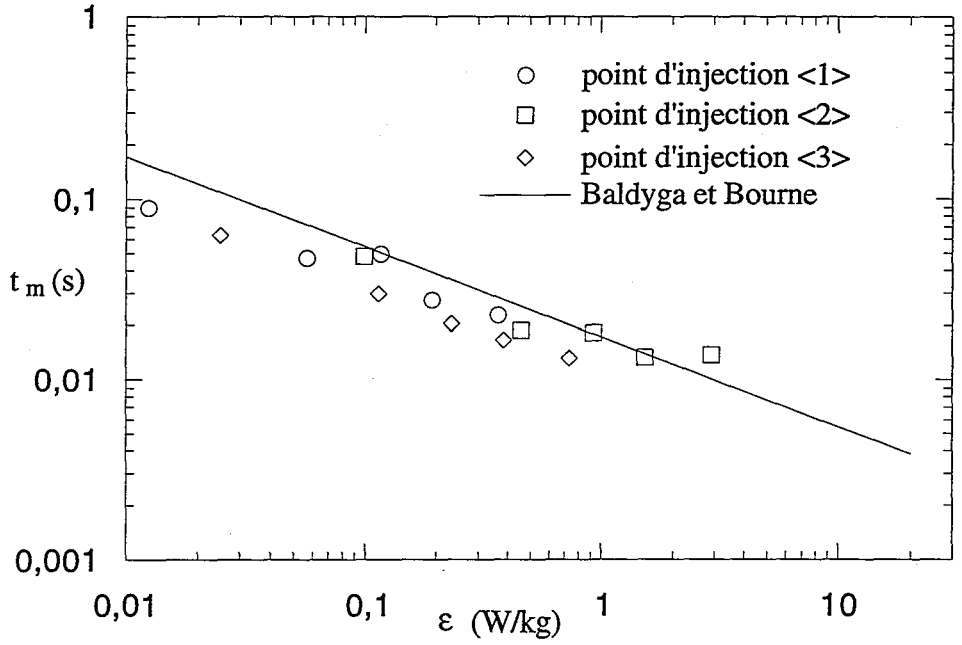


Figure V.8: Le temps de micromélange en fonction de la puissance locale dissipée pour différents points d'injection.

$(I_2)_{potentiel}$=0.007 M - $(H_2BO_3^-)_0$=0.0682 M - $(H^+)_0$=4 M - réacteur de 100 litres

Comme précédemment, l'accord entre les résultats obtenus au point d'injection <2> et la courbe théorique est satisfaisant. En revanche, pour les points <1> et <3>, nous obtenons une droite parallèle à la droite théorique (pente -1/2) mais légèrement décalée vers le bas. Ceci peut provenir soit d'une mauvaise estimation des valeurs de ϕ (dans ce cas sous-estimées), soit d'un déplacement du panache réactif dans une zone voisine du point d'injection. En effet, après circulation du nuage réactif dans la cuve, la méthode chimique ne rend plus compte de la puissance dissipée au niveau du point d'injection mais plutôt de celle où les réactifs sont effectivement consommés.

L'efficacité du mélange diminuant au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la zone proche de l'agitateur, les temps de consommation des réactifs (ils augmentent lorsque l'efficacité de mélange diminue) seront plus grands aux points <1> et <3> qu'au point <2>. Les agrégats d'acide ont, par conséquent une durée de vie plus longue (aux points <1> et <3>) et ils vont se déplacer plus longtemps dans le volume du réacteur avant de disparaître par réactions. Cependant, l'agrégat est transporté par le mouvement moyen du fluide dont les vitesses sont plus faibles au points <1> et <3> qu'au point <2> [Wu 1989]. Il en résulte que dans les zones éloignées de l'agitateur, l'agrégat est transporté plus longtemps mais moins vite. Nous ne pouvons donc connaître exactement le déplacement du panache.

De plus, aux points <1> et <3>, les boucles de recirculation conduiraient plutôt le panache respectivement vers les zones supérieure et inférieure du réacteur, zones de plus faibles ε. Ceci ne permet donc pas d'expliquer les résultats obtenus qui montrent au contraire une sous estimation de la puissance dissipée. Ces premiers résultats ne sont qu'intuitifs et il serait par

conséquent, intéressant de reconstituer plus précisément la trajectoire du panache.

Le déplacement exact du panache dans les différentes zones du réacteur peut être visualisé par des méthodes de coloration-décoloration (cf. Chapitre VIII). Il peut aussi être estimé par un modèle plus complexe prenant en compte le déplacement, lors de sa consommation, du panache réactif dans le champ de vitesse moyen. Ce type de modèle est actuellement développé au laboratoire [Falk 1996]. Il permettra de reconstituer la trajectoire du panache réactif et de connaître précisément l'influence des concentrations des réactifs, de la position dans le réacteur, de la vitesse d'agitation et de la capacité du réacteur.

V.3.3 Influence de la taille du réacteur

L'étude de l'influence de la taille du réacteur doit nous permettre de discuter, dans un premier temps, l'établissement de cartes de ϕ indépendantes de la capacité du réacteur et dans un second temps, les critères d'extrapolation. Les mesures effectuées, au point d'injection <2>, dans les réacteurs de 1 L, 20 L et 100 litres sont superposées sur la figure V.9. Dans le réacteur de 20 litres, nous avons travaillé à de fortes vitesses d'agitation. Aussi afin d'éviter l'incorporation de gaz dans le fluide, nous avons placé sur la surface libre une plaque de Plexiglas.

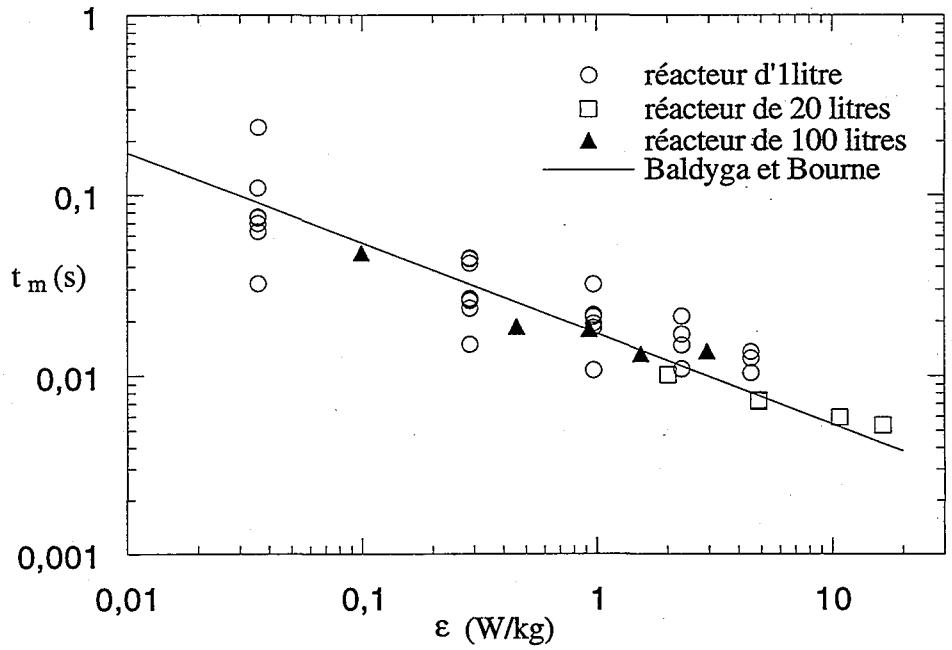


Figure V.9: Le temps de micromélange en fonction de la puissance moyenne dissipée pour des réacteurs standards de différentes capacités.

point d'injection <2>: ϕ=4

Pour toutes capacités de réacteurs, les temps de micromélange expérimentaux et

théoriques sont en très bon accord. Bien que ces résultats satisfaisants ne concernent qu'un point unique du réacteur, il semble tout à fait justifié d'établir des cartes de ϕ normées et indépendantes de la capacité du réacteur.

Discutons maintenant le choix du critère d'extrapolation permettant de prévoir l'état de micromélange dans des réacteurs de taille industrielle. La théorie de la turbulence donne des temps de micromélange fonctions uniquement, pour un fluide donné, de la puissance locale dissipée ε. Cette dernière apparaît comme un critère d'extrapolation possible pour garder constant le temps de micromélange et c'est ce que nous venons de confirmer expérimentalement par la figure V.9: "A puissance locale constante, le temps de micromélange est inchangé". La puissance locale variant en N^3D^2 (relations (V.1) et (V.2)), garder une puissance locale constante implique dans le choix de la vitesse d'agitation:

$$N \propto D^{-2/3} \qquad \text{(V.11)}$$

Notons, qu'en réalité, le problème de l'extrapolation est souvent plus complexe et qu'en particulier nous pouvons à nouveau être confrontés au problème de déplacement du panache réactif pendant sa consommation. L'analyse dimensionnelle prédit un temps de circulation du panache $t_{circulation}$ qui varie selon:

$$t_{circulation} \propto D(ND)^{-1} \propto D^{2/3} \qquad \text{(V.12)}$$

Ce temps de circulation correspond au temps nécessaire au panache pour parcourir la distance D. On remarque d'après la relation (V.12) que $t_{circulation}$ augmente lorsque la capacité du réacteur augmente. Ceci signifie donc que si dans un petit réacteur la consommation des réactifs est locale, elle le sera aussi dans un réacteur de plus grande taille.

En fait, le problème de circulation du panache se pose surtout lorsque nous mettons en oeuvre des réactions différentes. En effet, plus la réaction présente une cinétique lente et plus le panache réactif circule dans la cuve et traverse des zones caractérisées par des puissances locales très différentes. Que vaut, dans ce cas, la puissance locale "vue" par le panache réactif? Faut-il prendre en compte la puissance au niveau du point d'injection ou la puissance moyenne ou bien une puissance intermédiaire? Le modèle développé actuellement par L. Falk (prise en compte du déplacement du panache dans le champ de vitesse moyen) permettra également de discuter ce dernier point.

V.5 CONCLUSION

L'interprétation de nos mesures chimiques dans l'eau à l'aide du modèle d'incorporation, annoncé comme processus limitant, a donné entière satisfaction. Son utilisation a permis d'expliquer l'ensemble des diverses évolutions expérimentales de α en fonction des concentrations des réactifs, de la position du point d'injection et de la taille du réacteur. De plus, malgré des conditions expérimentales très variées, les temps d'incorporation obtenus sont très proches de l'expression fondée sur la durée de vie d'un vortex. L'accord de nos résultats avec ceux de la théorie de la turbulence constitue, à la fois, une validation de notre système chimique iodure-iodate et de la description par le modèle d'incorporation des phénomènes de micromélange.

D'autre part, cette partie II finalise le degré de développement du système iodure-iodate pour la détermination des paramètres de micromélange. Nous disposons, à présent, d'une méthode solide de caractérisation quantitative du micromélange. Nous savons en particulier:

- adapter les conditions de mise en oeuvre des réactions à l'efficacité et au mode de fonctionnement (ouvert ou fermé) du réacteur,
- mener l'interprétation de l'expérience jusqu'à la détermination du temps de micromélange, ce dernier nous révélant la performance réelle du mélangeur.

Nous pouvons donc à partir de ces bases solides explorer des milieux plus complexes comme les milieux visqueux et les suspensions de solide. Ceci nous permettra notamment d'appréhender l'influence du micromélange dans les réactions de polymérisation, de cristallisation et de précipitation. L'ensemble de ces applications du système chimique constitue la partie III suivante.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Brodkey R. S. (1975), "Turbulence in Mixing Operations", Academic Press, New York

Corrsin S. (1964), "The isotropic turbulent mixer: Part II: Arbitrary Schmidt Number", AIChE J., 10, 870-877

Costes J., J. P. Couderc (1988), "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 and scales of turbulence (unit II)", Chem. Eng. Sci., 43 (10), 2751-2772

Cutter L. A. (1966), "Flow and turbulence in a stirred tank", AIChE J., 12, 35-45

Delaye J. M. (1969), "Two-phase flow instrumentation", Editeur Letourneau et Bergles, ASME, New york

Falk L., J. Villermaux (1996), "Use of CFD data in micromixing models to predict mixing efficiency in a standard stirred tank. Comparison with experimental data", AIChE anual meeting, Chicago, 10-15 novembre

Geisler R. R. Krebs, P. Forschner (1991), "Local turbulent shear stress in stirred vessels and its significance for different mixing tasks", ICHEME Symposium Series, 136, 243

Günkel A. A., M. E. Weber (1975), "Flow phenomena in stirred tanks, Part I & II", AIChE J., 21 (5), 931-948

Hewitt G. F. (1978), "Measurement of two-phase flow parameters", Academic

Holland F. A., F. S. Chapman (1966),"Liquid mixing and Processing in Stirred Tanks", New York

Kresta S. M., P. E. Wood (1991), "Prediction of the three Dimensional turbulent Flow in Stirred Tanks", AIChE J., 37 (3), 448-460

Laufhütte H. D., A. B. Mersmann (1985), "Dissipation of power in stirred vessels", in 5th Europ. Conf. on Mixing, Wurzburg, 331-340

Metzner A. B., R. H. Feehs, H. Lopez Ramos, R. E. Otto, J. D. Tuthill (1957),"Agitation of

Viscous Newtonian and Non-Newtonian Fluids", AIChE J., 7(1), 3-9

Okamoto Y., N. Nishikawa, K. Hashimoto (1981), "Energy dissipation rate distribution in mixing vessels and its effects on liquid-liquid dispersion and solid-liquid mass transfer", Int. Chem. Eng., 21, 88

Ranade V. V., J. B. Joshi (1990), "Flow generated by a disc turbine. Part I: Experimental", Chem. Eng. Res. Des., 68, 19

Smith G. W., L. L. Tavlarides, J. Placek (1990), "Turbulent Flow in stirred tanks: scale up computations for vessels hydrodynamics", Chem. Eng. Commun., 93, 49

Rushton J. E., E. W. Costich, H. J. Everett (1950), Chem. Prog., 46, 395 units. Part I: Mean Flow and turbulence. Part II: Spectral Analysis and scales of turbulence", Chem. Eng. Sci., 43, 2751

Wu H., G. K. Patterson (1989), "Laser Doppler Measurements of turbulent flow Parameters in a stirred mixer", Chem. Eng. Sci., 44 (10), 2207

Yu S (1993), "Micromixing and parallel reaction", thèse au Swiss Federal Institute of Technology, Zürich

PARTIE III

APPLICATIONS DU SYSTEME IODURE-IODATE

Chapitre VI

INFLUENCE DE LA VISCOSITE SUR LE MICROMELANGE

VI.1 INTRODUCTION

Devant l'importance économique croissante des matières plastiques dans des secteurs d'activité aussi divers que l'électrotechnique, le bâtiment , l'automobile et la biologie, l'industrie du polymère doit constamment développer, améliorer et rendre plus fiables ses procédés de polymérisation.

La qualité du polymère caractérisée en partie par sa masse molaire moyenne ou sa distribution de masse molaire dépend non seulement des caractéristiques de la réaction (existence de réactions secondaires, fréquence des réactions de terminaison et transfert) mais aussi de son procédé d'élaboration et notamment de la performance de son système d'agitation à réaliser le macromélange et le micromélange. Par exemple, dans le procédé homogène en masse, de sérieux problèmes de micromélange peuvent apparaître lors de l'injection de l'initiateur au monomère. Une ségrégation dans la zone d'injection peut avoir de lourdes conséquences sur la qualité du polymère. En effet, une forte concentration en initiateur favorise le processus d'amorçage et la formation de chaines courtes alors que dans une zone pauvre en initiateur on forme au contraire des chaines très longues.

De plus, les réactions de polymérisation pouvant être fortement exothermiques, la ségrégation chimique peut induire une ségrégation thermique non négligeable qui favorise l'apparition de points chauds et crée ainsi des problèmes de dégradation de produits thermosensibles et de stabilité du réacteur.

Ces problèmes de mélange peuvent être d'autant plus marqués que le comportement rhéologique du milieu évolue avec l'avancement de la réaction pour devenir de plus en plus visqueux. Leur étude nécessite, par conséquent, de mesurer le micromélange en milieu visqueux afin d'y associer le développement ou la confirmation d'éléments de théorie.

A ce jour, plusieurs études ont été réalisées à l'aide des réactions tests suivantes:

- le couplage diazo entre le 1-naphtol et l'acide sulfonique diazonium [Gholap 1994]
- l'hydrolyse alcaline du chloroacétate d'éthyle [Bourne 1995]

Deux viscosifiants ont été principalement utilisés : le carboxyméthyl cellulose (CMC) et le hydroxyéthyl cellulose (HEC). Le CMC a un comportement non Newtonien et la viscosité de ses solutions aqueuses dépend fortement du pH. S'il est suffisamment dilué, le HEC ne présente pas ces inconvénients mais son ajout alors limité à 0.5 % en masse ne permet pas d'atteindre des plages de viscosités supérieures à 6.2 mPa.s.

Le but de ce travail consiste à adapter notre système test de mesure de micromélange au milieu visqueux. Nous montrons, en particulier, que la glycérine peut être utilisé comme viscosifiant. Changer la viscosité signifie modifier les échelles microscopiques et les temps caractéristiques des divers mécanismes de micromélange. Par suite, à l'aide d'expériences, nous chercherons à mieux comprendre l'influence de la viscosité sur les paramètres de micromélange.

VI.2 COMPATIBILITE DE LA GLYCERINE AVEC LE MILIEU REACTIONNEL

C'est avec un soin particulier que nous avons choisi le viscosifiant pour qu'il remplisse les conditions suivantes:

- avoir un comportement rhéologique Newtonien,
- former avec l'eau des solutions de viscosité appréciable,
- être chimiquement inerte vis à vis des réactifs utilisés,
- ne pas perturber l'analyse des produits réactionnels.

Notre système chimique, représenté par les réactions {1}, {2} et {3} suivantes rassemble à la fois acides, bases, oxydants et réducteurs ce qui a rendu le choix du viscosifiant d'autant plus délicat. Tout au long de l'étude, l'ajout du viscosifiant est exprimé en % massique.

$$H_2BO_3^- + H^+ \rightarrow H_3BO_3 \qquad \{1\} \qquad (VI.1)$$

$$5I^- + IO_3^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O \qquad \{2\} \qquad (VI.2)$$

$$I_2 + I^- \rightleftarrows I_3^- \qquad \{3\} \qquad (VI.3)$$

Tout d'abord, nous observons qu'un ajout de glycérine (environ 45.3%) au mélange iodure, iodate et borate préparé pour le test de micromélange ($(I_2)_{pot} = 7.10^{-3}$M, $(H_2BO_3^-) = 0.0909$M, pH = 9.14) provoque un jaunissement prématuré de la solution avant injection d'acide. Ceci provient il:

- d'une éventuelle acidité de la glycérine qui, alors donneuse de protons, joue le rôle de l'acide sulfurique?
- d'une oxydation de la glycérine par les ions iodate accompagnée d'une formation d'iode ?
- d'un changement des potentiels normaux du système iode-eau provoquant un élargissement de la zone de stabilité de l'iode c'est à dire une augmentation du pH*, pH de dismutation [Pourbaix 1963] ?

VI.2.1. La glycérine, un acide et/ou une base?

La glycérine, un triol, bénéficie des propriétés chimiques des polyols qui ont la capacité de donner ou accepter des protons. Cette propriété est traduite par la constante de dissociation K de la glycérine dans l'eau. Mesurée électrochimiquement, elle est celle d'un acide très faible et vaut 7.10^{-15} à 25°C[Handbook of Chemistry and Physics1985]. Cette valeur très proche de celle de l'eau lui confère le même comportement neutre vis à vis des acides et des bases. Notre première hypothèse d'une éventuelle acidité de la glycérine se trouve, par conséquent, écartée.

VI.2.2 La glycérine, un oxydant et/ou un réducteur?

La réduction de la glycérine [Grignard 1940] se fait plutôt dans des conditions bien particulières comme sous excès d'hydrogène vers 200°C et en présence de catalyseur, mais non au contact d'un réducteur aussi doux que les ions iodure.

L'oxydation, quant à elle, est plus aisée. Par oxydation ménagée, on obtient soit l'aldéhyde glycérique (I), soit la dihydroxyacétone (II), soit le mélange de ces deux composés. Une oxydation plus avancée conduit aux acides glycérique (III), tartronique (IV) et plus rarement à l'acide mésoxalique (V) [Grignard 1940].

$CH_2OH-CHOH-CHO$ (I) $\qquad$ $CH_2OH-CO-CH_2OH$ (II)

$CH_2OH-CHOH-CO_2H$ (III) $\qquad$ $CO_2H-CHOH-CO_2H$ (IV)

$CO_2H-C(OH)_2-CO_2H$ (V)

Dans notre mélange réactionnel, l'oxydant le plus fort, les ions iodate, oxydent la glycérine en présence d'acide sulfurique à haute température (170°C) suivant [Grignard 1940]:

$$5C_3H_8O_3+14KIO_3+7H_2SO_4 \rightarrow 15CO_2+27H_2O+7I_2+7K_2SO_4 \qquad \{4\} \qquad (VI.4)$$

Afin d'apprécier la vitesse de formation de l'iode, nous avons mis en oeuvre la réaction à température ambiante avec des concentrations beaucoup plus favorables à l'oxydation que lors de la mesure du micromélange (pH acide et forte concentration en ions iodate):

$(H^+)=1.006N$
$(IO_3^-)=0.078mol/l$
71.4% de glycérine

La coloration brune caractéristique de l'iode n'est apparue qu'au bout de trois jours. Elle est vraisemblablement accompagnée de la formation des espèces (I) ou/et (II) puique la rupture de chaîne et le dégagement de gaz carbonique ont lieu dans des conditions expérimentales très spécifiques.

Nous pouvons donc considérer qu'avec une cinétique aussi lente, cette réaction {4}

d'oxydation ou une réaction d'oxydation plus ménagée ne se produit pas lors de la mesure du micromélange qui dure seulement quelques minutes.

Examinons aussi le pouvoir oxydant des halogènes. Contrairement au chlore et au brome, l'iode se dissout à température ambiante dans la glycérine sans l'altérer. C'est seulement à 210°C que des traces de ce métalloïde provoquent sa transformation en polyglycérols [Grignard 1940].

VI.2.3 Les réactions de substitution

Les ions iodure sont de bons nucléophiles en présence d'un acide fort et réagissent avec les alcools suivant:

$$RCH_2OH + I^- \xrightarrow{H^+} RCH_2I + H_2O \qquad \{5\} \qquad (VI.5)$$

Par manque d'informations dans la littérature, nous avons cherché l'existence éventuelle de cette réaction {5} en ajoutant 10 ml d'acide sulfurique 4N à un litre de solution iodure, iode ($(I^-)_0$=1.53 10^{-3} M; $(I_2)_0$=5 10^{-5} M). Les deux solutions contiennent de la glycérine à 45.3%.

L'iode restant inerte vis à vis de la glycérine, la formation d'ions triiodure, déterminée par spectrophotométrie, révèle la présence d'ions iodure dans la solution par l'équilibre {3}.

Ainsi, si la réaction de substitution a lieu, la concentration en ions iodure diminue, l'équilibre {3} se déplace vers la gauche et la densité optique mesurée diminue. Expérimentalement, nous observons (Figure VI.1) au bout de 23 minutes une diminution de 3.5% de la densité optique qui correspond à une diminution du même ordre de grandeur de la concentration des ions iodure .

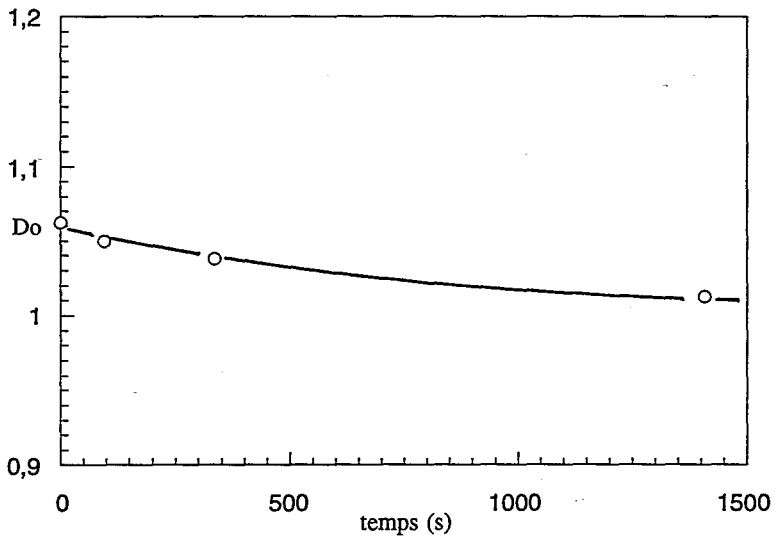


Figure VI.1: Réaction de substitution. Évolution de la densité optique D en fonction du temps

Cette très faible variation de la concentration en ions iodure montre que la réaction {5}, si elle

a lieu, s'avère trop lente pour perturber la mesure de micromélange.

VI.2.4 Influence de la glycérine sur les potentiels redox du couple eau/iode

Nous avons préparé des solutions iodure/iodate à 75.9% de glycérine tamponnées à différents pH et avons mesuré la densité optique initiale Do des solutions (tableau VI.1).

Expérience n°	pH	$Do_{initiale}$
1	9.13	0.05
2	9.66	0.07
3	10	0.03
4	11	0.00

Tableau VI.1: Influence du pH sur la formation d'iode dans des solutions aqueuses à 75.9 % de glycérine

$(I_2)_{potentiel}$=0.007 mol/l

Lorsque le pH de la solution tampon augmente, la formation initiale d'iode est diminuée pour devenir inexistante à pH 11.

D'après les vérifications précédentes, nous pouvons conclure que le jaunissement observé ne provient pas d'une réaction parasite qui s'ajoute au système réactionnel (une éventuelle acidité de la glycérine ou son oxydation par les ions iodate) mais plutôt d'une modification des potentiels redox normaux, accompagnée d'un élargissement vers les pH basiques du domaine de stabilité de l'iode. Par la suite, nous réaliserons donc avec la glycérine toutes les expériences de mesure de micromélange dans un milieu tamponné à pH 11.

VI.3 QUELQUES PROPRIETES PHYSIQUES DE LA GLYCERINE

La glycérine se présente généralement sous la forme d'un liquide visqueux, inodore, incolore et non toxique.

VI.3.1. Viscosité des solutions eau/glycérine

Comme l'illustre la figure VI.2, la glycérine a un comportement rhéologique Newtonien:

$\tau = -\mu\dot{\gamma}$ avec τ: la contrainte de frottement

$\dot{\gamma}$: la vitesse de cisaillement

μ: la viscosité dynamique qui est fonction du fluide et de la température.

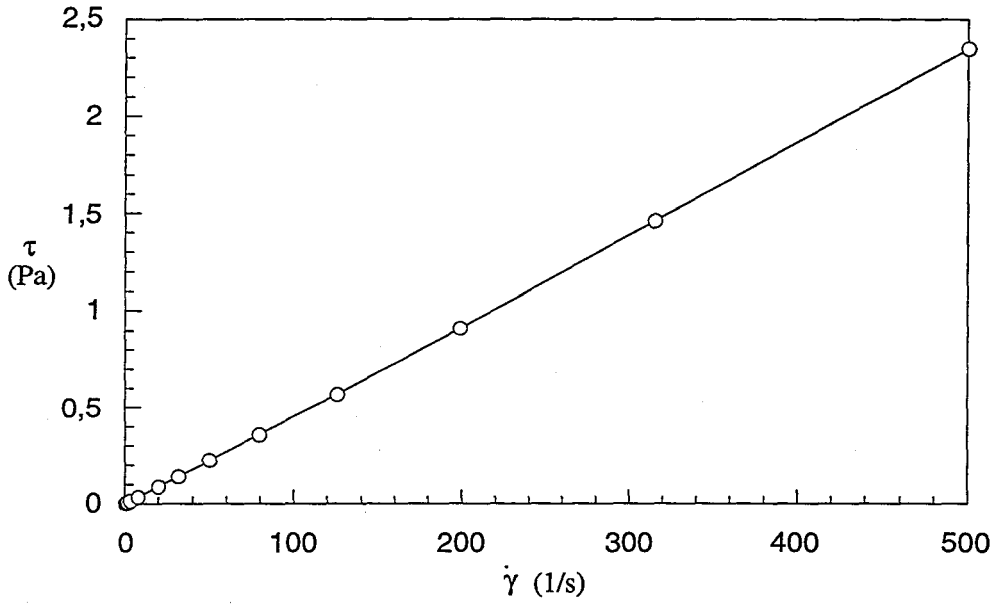


Figure VI.2: Comportement Newtonien. de la glycérine.
Evolution de la contrainte de frottement en fonction de la vitesse de cisaillement pour une solution à 45.3% de glycérine - T=25°C

A l'aide de viscosimètres rotatifs, nous avons mesuré à 25°C la viscosité des solutions eau/glycérine en fonction du taux de glycérine et les avons comparées à celles de la littérature [Handbook 1985]. Pour les viscosités inférieures à 15 mPa.s, nous avons utilisé un viscosimètre de Couette et pour les plus grandes un viscosimètre à cône et à plateau.
La viscosité des solutions varie exponentiellement avec la composition et les valeurs expérimentales sont en accord avec la théorie (Figure VI.3).

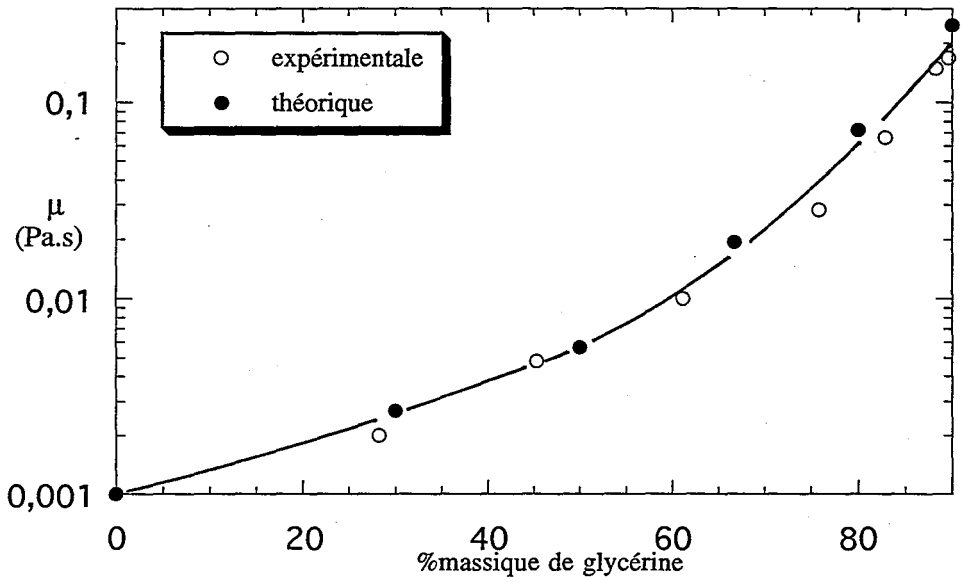


Figure VI.3: Viscosité des solutions aqueuses de glycérine en fonction du taux de glycérine
T=25°C

Nous avons aussi vérifié à 45.3% de glycérine que la viscosité des solutions est indépendante du pH (tableau VI.2).

solution	eau/glycérine	acide sulfurique 1N	solution tampon d'acide orthoborique pH=11
viscosité (mPa.s)	4.67	4.81	4.78

Tableau VI.2: Influence du pH sur la viscosité d'une solution de glycérine à 45.3 %

Pour les pourcentages de glycérine supérieurs (jusqu'à 88.3%), la viscosité de l'acide injecté est identique à celle de la solution iodure, iodate et borate. Seules les solutions les plus concentrées à 89.6% de glycérine présentent des viscosités légèrement différentes. Ceci provient de la viscosité non négligeable de l'acide 8N (2.28 mPa.s) qui confère à la solution diluée d'acide une viscosité légèrement supérieure à celle de la solution iodure, iodate et borate.

VI.3.2 Transparence des solutions eau/glycérine

Nous avons redéterminé le coefficient d'extinction de l'ion triiodure à 353 nm dans des solutions eau/glycérine.

%massique de glycérine	0	45	82
coefficient d'extinction ε en l/(mol.cm)	23596	22774	22901

Tableau VI.3: Coefficient d'extinction de I_3^- à 353 nm dans des solutions eau/glycérine

Aux erreurs expérimentales près, le tableau VI.3 montre que le coefficient d'extinction de l'ion triiodure ne varie quasiment pas avec le pourcentage de glycérine. Avec l'eau, la glycérine forme donc des milieux transparents et ne perturbe pas le spectre d'absorption du système I_2 / I_3^-.

VI.3.3 Constante diélectrique des solutions eau/glycérine

La constante diélectrique est souvent un paramètre important pour prédire, en phase liquide, l'influence d'un solvant sur la cinétique d'une réaction ionique. Son évolution dans les solutions aqueuses de glycérine est représentée sur la figure VI.4 [Dobos 1975].

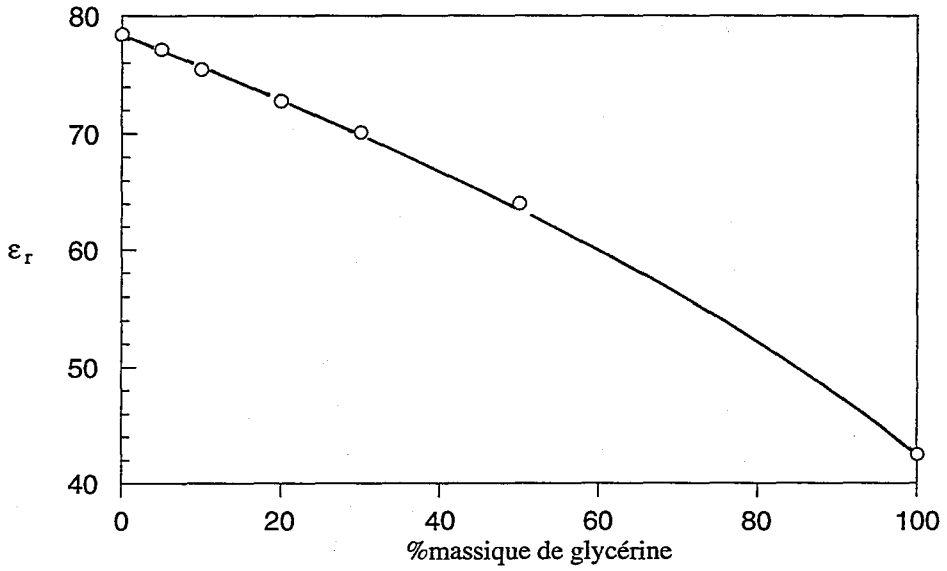


Figure VI.4: Constante diélectrique des solutions aqueuses de glycérine en fonction du taux de glycérine

VI.4 CINETIQUE DES REACTIONS EN PRESENCE DE GLYCERINE

La réaction {1} étant beaucoup plus rapide que la réaction {2}, nous pouvons considérer que même si elle est affectée par la présence de glycérine, elle reste toujours instantanée vis à vis de la réaction {2}.

Nous disposons de la loi cinétique précise de la réaction iodure-iodate dans l'eau (Chapitre III). Mais, le solvant peut, tout en restant inerte chimiquement, agir sur la valeur de la vitesse de la réaction qui s'y produit. Dans le cas d'un mélange non idéal, la nature du solvant influe sur les activités des solutés, modifie la composition du système à l'équilibre et son évolution vers l'équilibre c'est à dire sa cinétique. Ici, nous avons également une augmentation de la viscosité qui peut se traduire par un ralentissement des mécanismes diffusionnels. S' ils deviennent limitants (régime diffusionnel), la vitesse de la réaction est directement liée aux diffusivités des espèces réactives, elles mêmes fonction de la viscosité [Laidler 1987]. En revanche, si la vitesse n'est pas limitée par la diffusion (régime chimique), elle s'exprime en fonction de la constante diélectrique du milieu et de la force ionique [Jungers 1958], paramètres déterminant des interactions électrostatiques c'est à dire de la probabilité de rencontre des ions réactifs.

De la même façon que nous l'avions fait dans l'eau, nous avons redéterminé la cinétique de la réaction iodure-iodate en fonction de la force ionique et du pourcentage de glycérine. Nous avons aussi étudié l'influence du solvant sur l'équilibre {3} dont nous avons calculé, en fonction du pourcentage de glycérine, la constante d'équilibre K_3. Les résultats

seront ensuite comparés aux diverses théories de la littérature et en particulier à la théorie des collisions qui visent à interpréter la cinétique des réactions en phase liquide.

VI.4.1 Dispositif expérimental et traitement des données

Cette 2ème étude cinétique a été menée suivant la même démarche que la précédente réalisée dans l'eau. Nous nous contenterons donc d'en rappeler ici les principales étapes.
A une solution (S1) acide d'ions iodure et à une solution (S2) d'ions iodate, nous ajoutons, dans les mêmes proportions, un sel inerte de sulfate de potassium et de la glycérine pour contrôler à la fois la force ionique et la viscosité. Nous avons travaillé à 4 concentrations massiques de glycérine différentes (45.3%, 61.1%, 75.9% et 82.8%) et à des forces ioniques initiales comprises entre 0.0166 et 0.617 mol/l. En raison de la solubilité réduite de K_2SO_4 dans les solutions très chargées en glycérine (75 à 82.8% de glycérine), la force ionique maximale atteinte est seulement de 0.4 mol/l. Les concentrations initiales en acide, en ions iodure et iodate sont constantes et valent:

$$(H^+)_0 = 0.01052 \text{ M}$$
$$(I^-)_0 = 8.421\,10^{-4} \text{ M}$$
$$(IO_3^-)_0 = 1.053\,10^{-5} \text{ M}$$

Les solutions sont thermostatées à 25°C et les expériences réalisées dans un bécher de 200 ml agité par un barreau magnétique. A 150 ml de solution (S1), nous injectons, à l'aide d'une seringue, 2 ml de solution (S2) et mesurons, in situ, la formation des ions triiodure à l'aide d'une sonde optique reliée au spectrophotomètre. La tension de sortie de ce dernier est simultanément enregistrée, en fonction du temps, à l'aide d'un système d'acquisition.

Le dépouillement des résultats consiste à calculer les avancements généralisés X_2 et X_3 respectivement des réactions {2} et {3} et est identique à celui présenté dans le chapitre III:

- calcul de (I_3^-) par la loi de Beer Lambert $(I_3^-) = \dfrac{D}{\varepsilon l}$
- calcul des avancements X_2 et X_3 par les équations (III.11) et (III.13)

$$\begin{cases} X_3 = \dfrac{(I_3^-)}{C_0} \\ \text{avec } C_0 = (H^+)_0 + (I^-)_0 + (IO_3^-)_0 \end{cases} \qquad \text{(VI.6)}$$

$$\begin{cases} -15X_2^2 + (3y_{I^-,0} + 2X_3)X_2 + X_3^2 - y_{I^-,0}X_3 - \dfrac{X_3}{C_0\,K_3} = 0 \\ \text{avec } y_{I^-,0} = \dfrac{(I^-)_0}{C_0} \\ \quad K_3 \text{ fonction du taux de glycérine} \end{cases} \qquad \text{(VI.7)}$$

VI.4.2 Résultats

Nous avons, tout d'abord, étudié l'influence du solvant sur l'équilibre {3} puis établi par une méthode numérique la loi cinétique de la réaction.

VI.4.2.1 La constante d'équilibre K_3

La figure VI.5 représente l'évolution en fonction du temps de la concentration en ions triiodure pour une série d'expériences réalisées à des taux de glycérine compris entre 0 et 82.8% et à une force ionique initiale de 0.0166 mol/l après ajout de K_2SO_4.

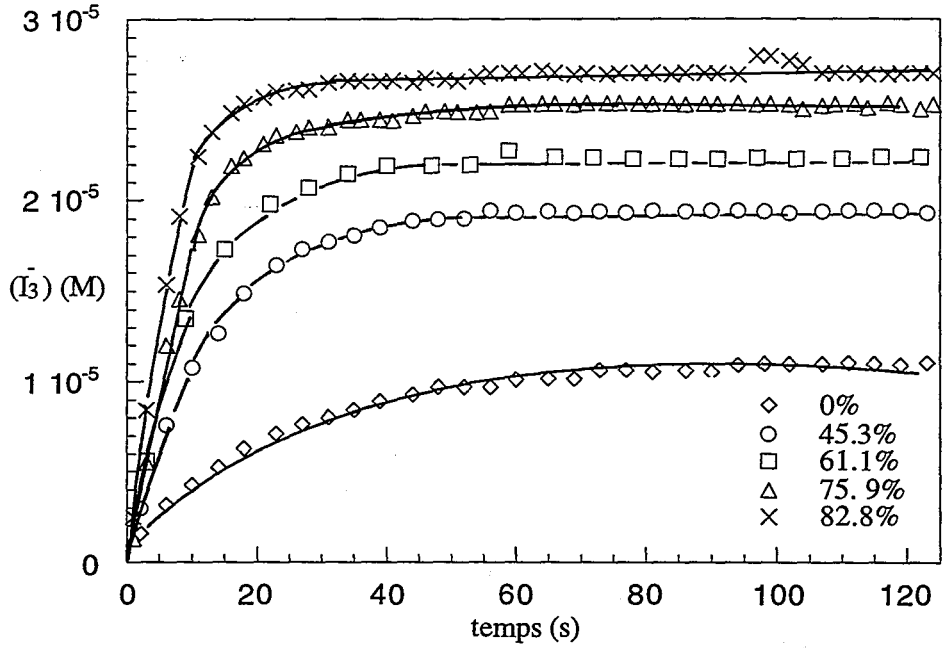


Figure VI.5: Influence de la glycérine sur l'équilibre {3}
Evolution de (I_3^-) en fonction du temps pour différents taux de glycérine

Pour chaque concentration de glycérine, on atteint un équilibre différent. Cet étagement s'explique par la variation notable de K_3 en fonction du taux de glycérine qui entraîne un déplacement plus ou moins marqué vers la droite de l'équilibre {3}. Nous avons calculé K_3 à partir des concentrations finales en iode, en ions triiodure et iodure.

La réaction {2} totale impose pour chaque expérience un même avancement final théorique X_{2f} car nous avons réalisé l'ensemble des expériences à des concentrations de réactifs identiques. X_{2f} est calculé à partir de la concentration du réactif en défaut soit:

$$X_{2f} = \frac{(IO_3^-)_0}{C_0} = 9.255810^{-4} \qquad \text{(VI.8)}$$

Par lecture de la concentration finale en ions triiodure, nous pouvons également calculer, pour chaque expérience, l'avancement final X_{3f} de l'équilibre {3} à l'aide de l'équation (VI.6). Les concentrations finales en iode, en ions iodure et triiodure et la constante d'équilibre s'écrivent alors:

$$\begin{aligned} (I_2)_f &= 3C_0X_{2f} - C_0X_{3f} \\ (I^-)_f &= (I^-)_0 - 5C_0X_{2f} - C_0X_{3f} \\ (I_3^-)_f &= C_0X_{3f} \\ K_3 &= \frac{(I_3^-)_f}{(I_2)_f(I^-)_f} \end{aligned} \qquad \text{(VI.9)}$$

La figure VI.6 représente K_3 en fonction du taux de glycérine. On remarque une forte augmentation de la constante d'équilibre lorsqu'on ajoute la glycérine.

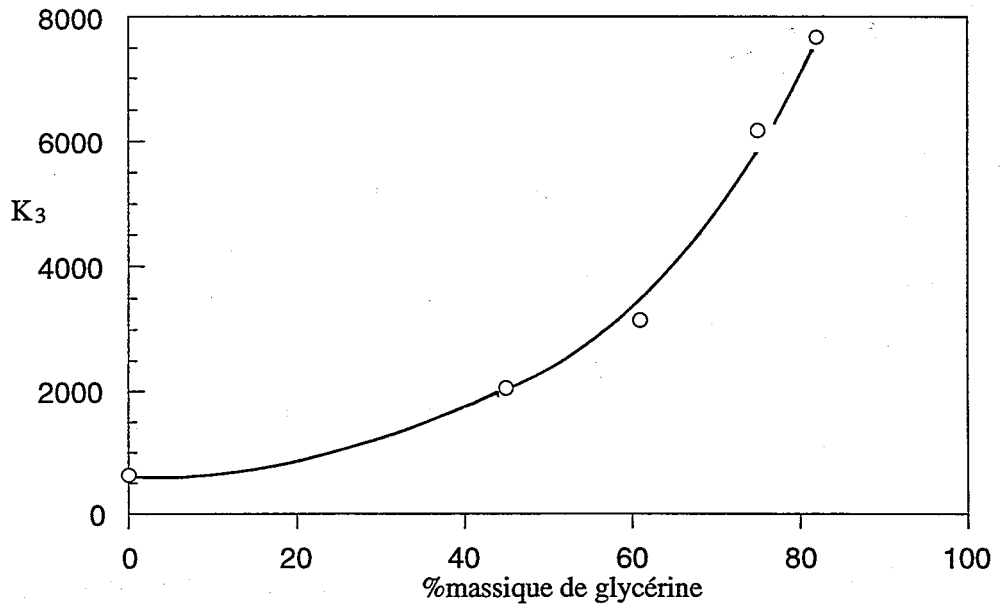


Figure VI.6: La constante d'équilibre K_3 en fonction du pourcentage de glycérine

VI.4.2.2 La cinétique de la réaction

Par optimisation des paramètres cinétiques, nous avons déterminé la cinétique de la réaction en présence de glycérine en faisant les hypothèses suivantes qui seront par la suite discutées:

- les mesures de cinétiques correspondent à un régime chimique,
- les ordres partiels de la réaction ne sont pas modifiés par l'ajout de glycérine.

Le seul paramètre inconnu dans la loi de vitesse reste alors la constante de vitesse k, fonction de la force ionique I et de la constante diélectrique ε_r:

$$r = k(\varepsilon_r, I)(H^+)^2(I^-)^2(IO_3^-) \qquad \text{(VI.10)}$$

Déroulement de l'optimisation

Pour une valeur donnée de la constante cinétique, X_{2c} est obtenu par intégration numérique de l'expression différentielle de la vitesse r (équation VI.11) et X_{3c} à partir de la relation d'équilibre (VI.12) écrite en X_3:

$$\frac{dX_2}{dt} = kC_0^5(y_{H^+,0} - 6X_2)^2(y_{I^-,0} - 5X_2 - X_3)^2(y_{IO_3^-,0} - X_2) \qquad \text{(VI.11)}$$

$$X_3^2 + (2X_2 - y_{I^-,0} - \frac{1}{C_0\,K_3})X_3 - 15X_2^2 + 3y_{I^-,0}X_2 = 0$$

$$\text{avec } y_{H+,0} = \frac{(H^+)_0}{C_0} \qquad y_{I^-,0} = \frac{(I^-)_0}{C_0} \qquad y_{IO_3^-,0} = \frac{(IO_3^-)_0}{C_0} \qquad \text{(VI.12)}$$

La méthode de BOX, appliquée à un fichier expérimental comportant n points, permet de déterminer, par comparaison des avancements expérimentaux et calculés, la constante cinétique qui minimise la fonction objectif F:

$$F = \sum_{i=1}^{n} \frac{(X_{2ci} - X_{2expi})^2}{X_{2expi}} \qquad \text{(VI.13)}$$

En fin d'optimisation, nous obtenons pour chaque expérience un très bon accord entre les valeurs calculées et expérimentales (Figure VI.7).

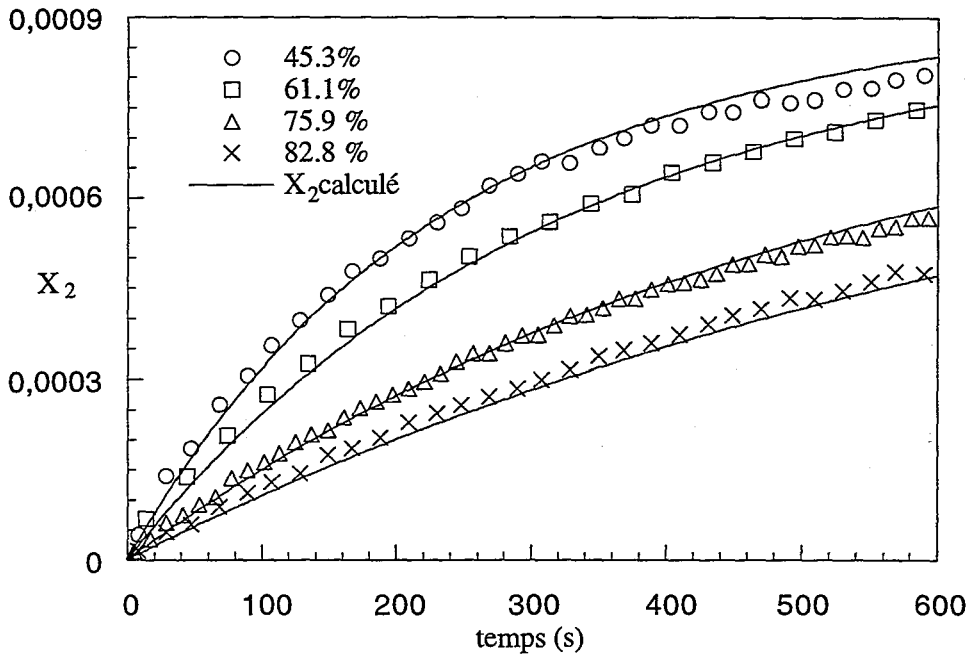


Figure VI.7: Résultats de l'optimisation. Comparaison des avancements expérimentaux et calculés pour différents taux de glycérine

Ceci signifie que les ordres partiels de la réaction restent, comme nous en avions fait l'hypothèse, inchangés en présence de glycérine c'est à dire que:

- le mécanisme réactionnel n'est vraissemblablement pas modifié,
- le régime est chimique.

Résultats cinétiques

A titre d'exemple, nous avons représenté, pour un taux de glycérine de 45.3 %, le coefficient cinétique k en fonction de la racine de la force ionique I (Figure VI.8), le même type d'évolution étant observé pour les autres pourcentages de glycérine. Nous retrouvons, de même que dans l'eau, pour les faibles forces ioniques ($I \leq 0.166$ mol/l) une loi de type Debye-Hückel:

$$\log_{10} \frac{k(\varepsilon_r;I)}{k(\varepsilon_r;0)} = -B\sqrt{I} \qquad \text{(VI.14)}$$

Pour des forces ioniques plus élevées ($I > 0.166$ mol/l), la loi linéaire mise en évidence change de pente:

$$\log_{10} k(\varepsilon_r;I) = E - C\sqrt{I} \qquad \text{(VI.15)}$$

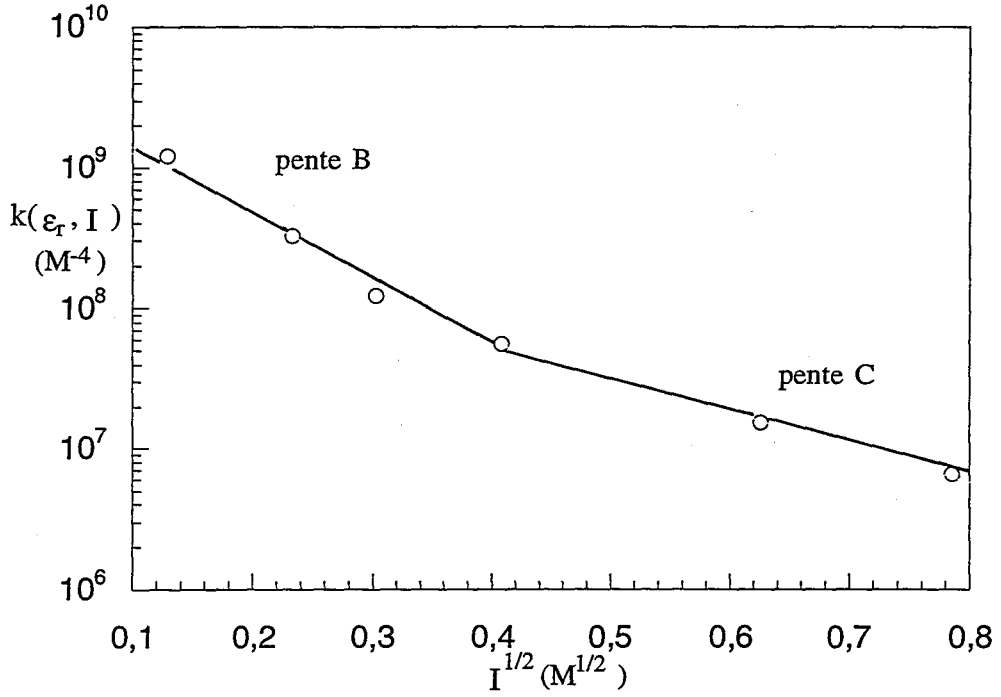


Figure VI.8: Évolution du coefficient cinétique en fonction de la force ionique pour un taux de glycérine de 45.3%

Le tableau VI.4 suivant récapitule, en fonction du taux de glycérine, l'ensemble des lois cinétiques déterminées.

% massique de glycérine	$k(\varepsilon_r,0)$ (M^{-4}/s)	B $(M^{-1/2})$	C $(M^{-1/2})$
0	9.28105	3.664	-
45.3	9.6635	4.867	2.472
61.1	9.7784	5.501	3.004
75.9	9.8342	6.246	K_2SO_4 non soluble
82.8	10.051	7.104	K_2SO_4 non soluble

Tableau VI.4: Paramètres des lois cinétiques établies

Si on superpose ces lois cinétiques (Figure VI.10), on voit qu'à une force ionique très faible la vitesse de la réaction augmente avec le taux de glycérine. Cette tendance s'inverse ensuite pour une force ionique supérieure à 0.04 M. Pour nos mesures de micromélange, la force ionique initiale dans l'agrégat d'acide est de 1.5 N et la majeure partie des réactions ont eu lieu lorsque la force ionique atteint 0.04 M. La vitesse de la réaction {2} est donc, lors des mesures, globalement ralentie lorsque le taux de glycérine augmente.

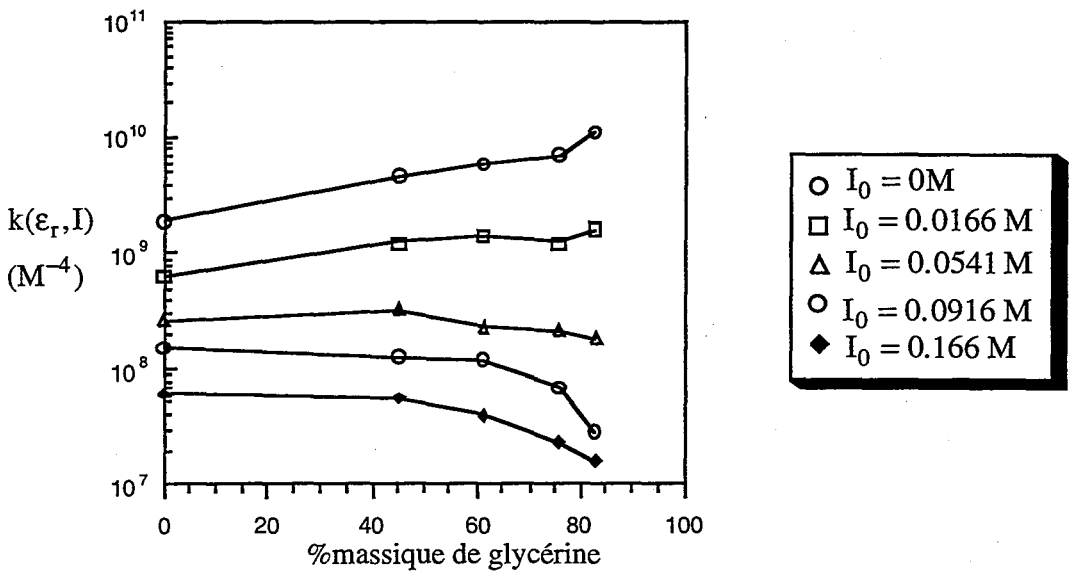


Figure VI.9: Influence du pourcentage de glycérine sur le coefficient cinétique de la réaction

VI.4.3 Discussion

Contrairement à ce qui se passe en phase gazeuse où l'espace entre les molécules réagissantes est sensiblement vide, en phase liquide il est occupé par des molécules de solvant et des ions spectateurs. Leur mode d'organisation exerce une influence fondamentale sur les interactions électrostatiques et par conséquent sur les grandeurs thermodynamiques et cinétiques des réactifs dissous. Plusieurs théories visant à interpréter ces phénomènes ont été développées. On en distingue principalement deux qui supposent la double nécessité d'une rencontre entre les partenaires de réaction et d'une accumulation d'énergie Ec:

- la théorie du complexe activé [Jungers 1958]
- la théorie des collisions [Jungers 1958]

VI.4.3.1. Influence de la constante diélectrique

Considérons un processus élémentaire: $A + B \rightarrow C + D$

Par analogie avec la relation d'Arrhénius et l'exponentielle de Boltzmann, le coefficient cinétique s'écrit par la théorie des collisions:

$$k(\varepsilon_r,I) = k' e^{-Ec/RT} \qquad \text{(VI.16)}$$

Le champ électrique créé par chaque ion B de charge q_B dépend du solvant (ε_r) et du nuage d'ions environnant. En milieu dilué, on élimine l'action perturbatrice de la force ionique et le potentiel U qui caractérise ce champ à la distance r prend une forme simple dérivant de la loi de Coulomb:

$$U(r) = \frac{q_B}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r r} \qquad \text{(VI.17)}$$

avec ε_0: la permittivité du vide

Juste avant réaction, on note par r_0 la distance séparant les ions A et B appelée distance critique de réaction. Chaque ion A de charge q_A se trouve alors dans un milieu où règne un champ électrique caractérisé par un potentiel $U(r_0)$ et qui possède l'énergie électrique:

$$E_c = E_{\varepsilon_r,0} = q_A U(r_0) = \frac{q_A q_B}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon_r r_0} \qquad \text{(VI.18)}$$

En combinant les équations (VI.16) et (VI.18), nous obtenons à force ionique nulle:

$$\log_{10} k(\varepsilon_r,0) = \log_{10} k' - \frac{1}{2.3}\frac{q_A q_B}{4\pi\varepsilon_0 r_0 RT}\frac{1}{\varepsilon_r} \qquad \text{(VI.19)}$$

Le graphe représentant $\log_{10}k(\varepsilon_r,0)$ en fonction de $1/\varepsilon_r$ est donc une droite. Ce qui est confirmé par l'expérience (Figure VI.10).

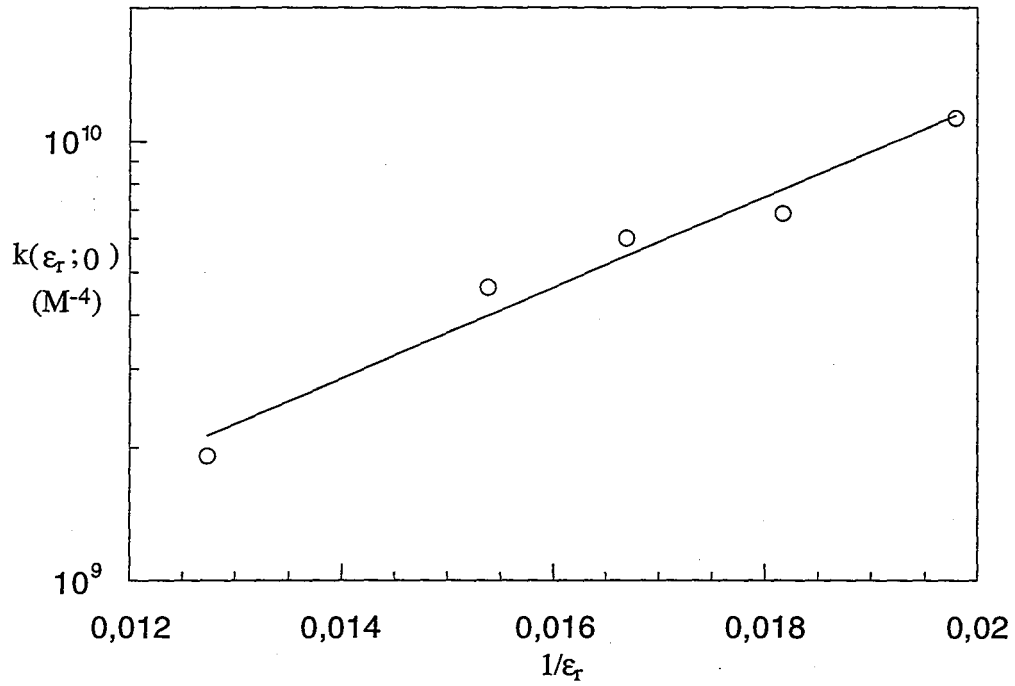


Figure VI.10: Evolution, à force ionique nulle, du coefficient cinétique en fonction de $1/\varepsilon_r$

VI.4.3.2 Influence de la force ionique

Dans la section précédente, nous avons explicité la constante de vitesse dans un milieu infiniment dilué. Dés que l'on opère à concentration notable de réactifs ou en présence de sels étrangers, la constante expérimentale s'écarte de la valeur théorique et dépend de ces concentrations.

La théorie de Brönsted-Bjerrum, rend compte de ces effets en considérant, plutôt que les concentrations, les activités des réactifs telles que les définit la thermodynamique. Elle

permet de prévoir qualitativement le sens des effets de sel. L'aspect quantitatif a été résolu par la théorie de Debye-Hückel en explicitant, dans le cas d'une force ionique non nulle, le potentiel autour de l'ion B:

$$U(r_0) = \frac{q_B}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r r_0}\frac{e^{x(a-r_0)}}{1+ax} \qquad \text{(VI.20)}$$

où a est la distance minimale d'approche de l'ion B par les autres ions

La forme explicite de x qui a comme dimension l'inverse d'une distance est:

$$x = e\left[\frac{2N.\frac{1}{2}\sum C_i z_i^2}{1000.\varepsilon_0\varepsilon_r kT}\right]^{1/2} = 5.02\,10^9\left[\frac{I}{\varepsilon_r T}\right]^{1/2} cm^{-1}$$

avec e: la charge d' un électron
k: la constante de Boltzmann
N: le nombre d' Avogadro
C_i: la concentration en ions i
z_i: la valence de l' ion i (VI.21)

Lorsque les concentrations ioniques sont faibles, la formule (VI.20) de Debye-Hückel admet la forme limite:

$$U(r_0) = \frac{q_B}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r r_0}(1-ax) \qquad \text{(VI.22)}$$

L'énergie électrostatique est donc composée de deux termes:

$$E_c = E_{\varepsilon_r,I} = E_{\varepsilon_r,0} + E_I = \frac{q_A q_B}{4\pi\varepsilon_0 r_0} - \frac{q_A q_B}{4\pi\varepsilon_0}.e\left[\frac{2N.I}{1000.\varepsilon_0\varepsilon_r kT}\right]^{1/2} \qquad \text{(VI.23)}$$

Pour le coefficient de vitesse, il vient donc d'après (VI.16) et (VI.23):

$$\log_{10} k(\varepsilon_r,I) = \log_{10} k(\varepsilon_r,0) - \frac{E_I}{2.3\,RT}$$

$$\log_{10} k(\varepsilon_r,I) = \log_{10} k(\varepsilon_r,0) + 3.64\,10^6 z_A z_B\left[\frac{1}{\varepsilon_r T}\right]^{3/2}\sqrt{I} \qquad \text{(VI.24)}$$

où z_A, z_B sont les valences respectives des ions A et B

Les relations (VI.14) et (VI.24) font apparaître, à température donnée, la proportionnalité entre la constante B et la constante diélectrique selon:

$$B \propto \left(\frac{1}{\varepsilon_r}\right)^{3/2} \qquad \text{(VI.27)}$$

Si nous prenons comme référence les résultats obtenus dans l'eau, la constante B déterminée à un taux de glycérine précis s'écrit:

$$\frac{B}{3.664} = \left(\frac{78.54}{\varepsilon_r}\right)^{3/2} \qquad \text{(VI.28)}$$

Ainsi, pour chaque taux de glycérine, nous avons calculé à partir des valeurs expérimentales de B la constante diélectrique correspondante et l'avons comparée à celle donnée par la littérature (Figure VI.11).

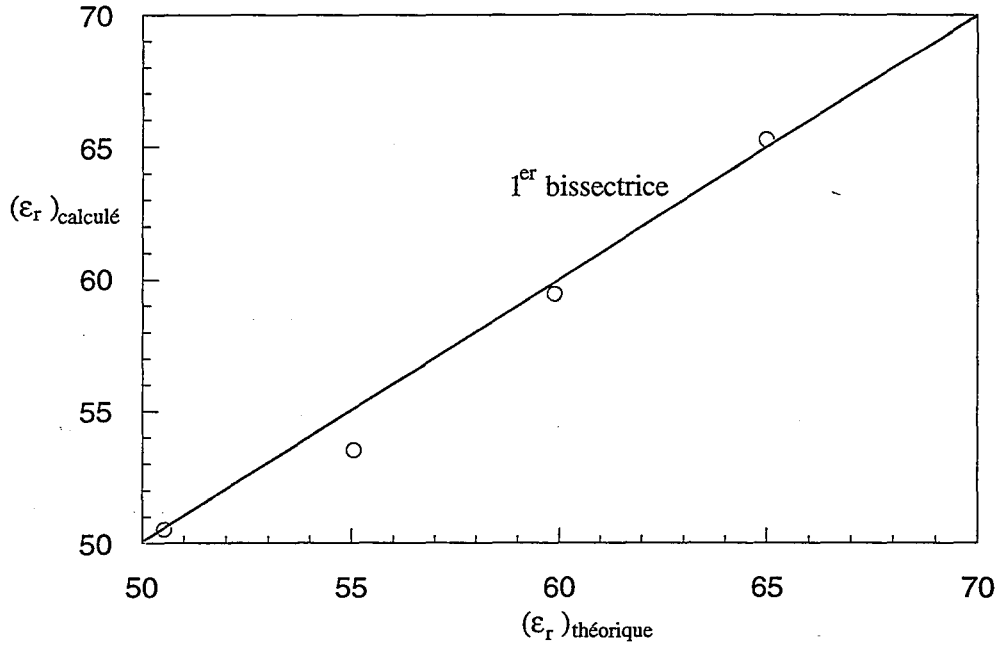


Figure VI.11: Comparaison des constantes diélectriques calculées et théoriques

Par ce calcul relatif, nous retrouvons avec une très bonne précision la constante diélectrique théorique.

Bien que cette théorie ait été développée pour une réaction bimoléculaire, les résultats expérimentaux sont très convenablement décrits par ce modèle tant pour prévoir les effets de la constante diélectrique que les effets de la force ionique. Pour les faibles forces ioniques ($I \leq 0.166$ mol/l), nous pouvons alors extrapoler les lois cinétiques établies dans l'eau à toute solution aqueuse de glycérine par simple connaissance de sa constante diélectrique ε_r selon:

$$\log_{10} k(\varepsilon_r, I) = 9.28105 + \frac{78.54}{\varepsilon_r} - 3.664\left(\frac{78.54}{\varepsilon_r}\right)^{3/2}\sqrt{I} \qquad \text{(VI.29)}$$

En revanche, si la force ionique est plus élevée ($I > 0.166$ mol/l), aucune théorie permet de prédire la cinétique que seules des lois empiriques (comme celles que nous avons établies pour 45 et 61.1% de glycérine) peuvent décrire. Pour les taux de glycérine importants (un pourcentage supérieur à 75.9%), la faible solubilité des sels nous ayant empêché d'obtenir des

résultats expérimentaux, nous avons choisi, arbitrairement, de représenter la cinétique par une forme linéaire du même type que l'équation (VI.15) de pente -3 en continuité avec la loi de Debye-Hückel.

Dans le domaine d'application de la loi de Debye-Hückel, la cinétique de la réaction iodure-iodate est maintenant entièrement connue et décrite par la formule (VI.29), en fonction de la force ionique et du pourcentage de glycérine. Seules subsistent quelques incertitudes quant à son évolution dans les milieux chargés en glycérine et caractérisés par une grande force ionique.

VI.5 INFLUENCE DE LA VISCOSITE SUR LE MICROMELANGE

VI.5.1 Dispositif expérimental

Pour huit viscosités différentes, nous avons étudié l'influence de la viscosité sur le micromélange en ajoutant, dans les mêmes proportions, de la glycérine à l'acide sulfurique injecté et à la solution iodure, iodate et borate. Comme le montre la figure VI.3, la viscosité varie de 1 mPa.s (0% de glycérine) à 170 mPa.s (89% de glycérine).

2ml d'acide sulfurique 1N sont injectés à 1 litre de solution iodure, iodate et borate de concentrations caractéristiques:

$$(I_2)_{pot} = 7.10^{-3}M$$
$$(H_2BO_3^-) = 0.0909M$$
$$pH = 11$$

Les expériences sont réalisées dans le réacteur standard d'un litre (Figure VI.12) de diamètre D de 110 mm, équipé de 4 chicanes, agité par une turbine Rushton standard et thermostaté à 25°C. Nous avons fait varier la vitesse d'agitation entre 6 et 33 s^{-1}. Le tube d'injection de diamètre interne 2mm est fixé verticalement au point d'injection <2> situé dans le jet de refoulement de la turbine. Le même point d'injection a été utilisé pour toutes les expériences.

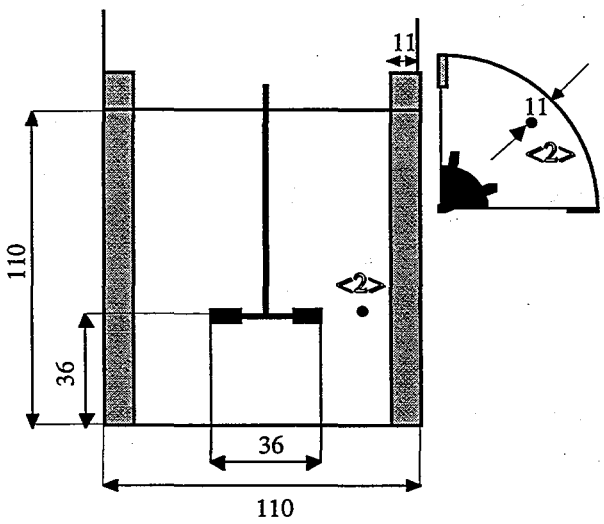
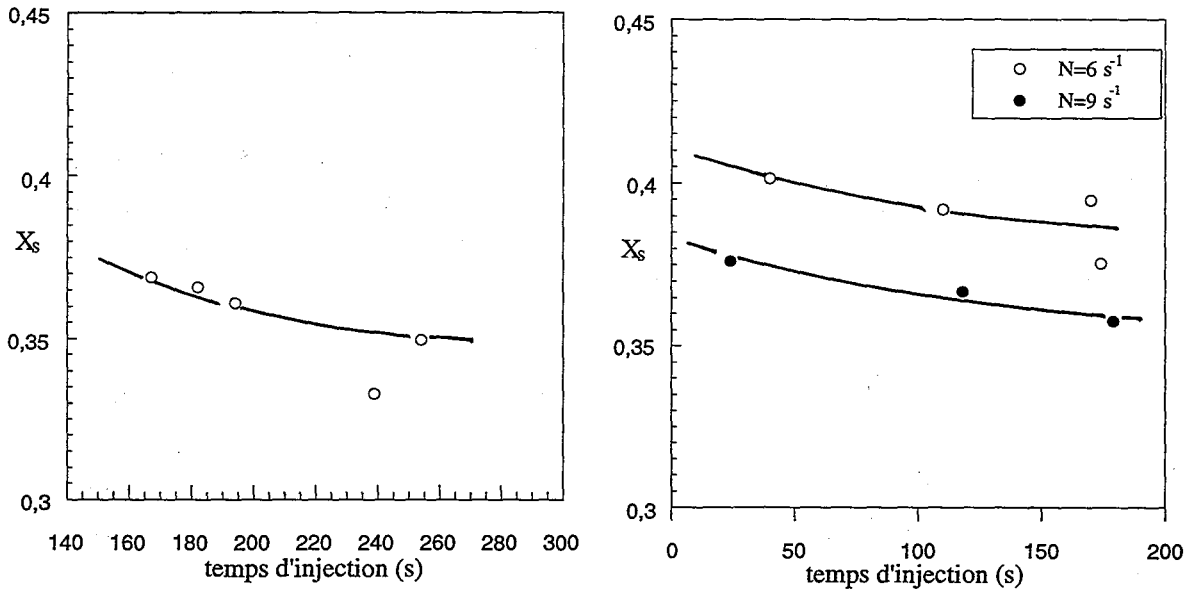


Figure VI.12: Dispositif expérimental.
(cotes en mm)

VI.5.2 Résultats expérimentaux

VI.5.2.1 Influence du temps d'injection

A forte viscosité (170 mPa.s) et à faible vitesse d'agitation (6 s^{-1}), le nombre de Reynolds d'agitation est minimal (Re=58) et le régime d'écoulement n'est plus turbulent mais intermédiaire. Ce changement de régime peut modifier les grandeurs macroscopiques comme les boucles de recirculation, le débit de pompage, les profils de la vitesse moyenne c'est à dire le macromélange. Il est donc important de vérifier que, lors de nos mesures de micromélange, le macromélange ne vient pas perturber les mesures pour que notre système chimique ne garde en mémoire que les effets microscopiques du mélange. Pour cela, nous avons réalisé, à deux pourcentages de glycérine (45.3% et 89.6%), des mesures de micromélange en faisant varier le temps d'injection de l'acide. En général, au fur et à mesure que le temps d'injection augmente, l'indice de ségrégation diminue jusqu'à un palier à partir duquel le mélange est sous le contrôle unique du micromélange. Ici, la très faible variation de X_S (de l'ordre de 5%) (Figure VI.13) signifie que même pour les plus faibles temps d'injection, ce palier caractéristique est atteint.



Solution à 45.3 % de glycérine-N=3 s^{-1} Solution à 89.6 % de glycérine

Figure VI.13: Influence du temps d'injection de l'acide sur l'indice de ségrégation
réacteur de 1litre - point d'injection <2>

Nous en concluons donc que pour l'ensemble de nos expériences réalisées avec un temps d'injection voisin de 180 secondes, seul le micromélange influe sur la sélectivité de notre système chimique.

VI.5.2.2. Influence de la vitesse d'agitation

La totalité des résultats obtenus sont rassemblés sur la figure VI.14 où nous avons porté, pour différentes viscosités, le rapport de micromélange α en fonction de la vitesse d'agitation N.

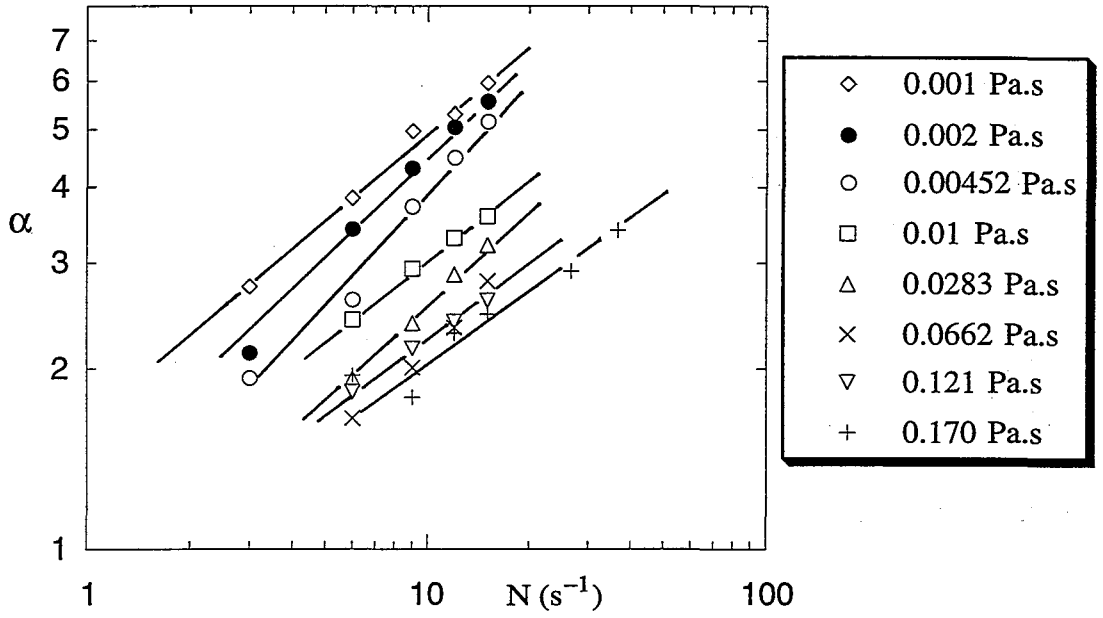


Figure VI.14: α en fonction de la vitesse d'agitation pour différentes viscosités

A viscosité donnée, nous vérifions bien qu'une augmentation de la vitesse provoque un accroissement de α c'est à dire un micromélange plus favorable. Aussi, en coordonnées logarithmiques, nous retrouvons une loi linéaire qui provient de la relation de proportionnalité déjà établie (cf. Chapitre V) entre α et N^b. Pour la gamme de viscosité étudiée, b varie entre 0.34 et 0.63.

A N constant, une augmentation de la viscosité entraîne aussi une diminution logique de α c'est à dire un micromélange plus difficile. Cette influence défavorable de la viscosité sur le micromélange est particulièrement visible pour les faibles taux de glycérine. On observe, en effet, qu'à partir d'un pourcentage supérieur à 82.8% (I=0.0662 Pa.s), un ajout supplémentaire de glycérine ne modifie plus la valeur de α alors que la viscosité est notablement augmentée. Ce phénomène plutôt étrange peut s'expliquer par la relation de proportionnalité qui lie α et le nombre de Damköhler t_m/t_r, t_r et t_m étant les temps caractéristiques de la réaction et du mécanisme de mélange. En effet, lorsque le taux de glycérine est important, le micromélange est plus difficile (t_m augmente) mais la cinétique est aussi, comme nous l'avons montré précedemment, ralentie (t_r augmente). Si ces deux effets se compensent, il en résulte alors une valeur de α quasi-constante. Dans ce cas, seul un modèle de micromélange permet, en découplant les influences de t_r et t_m sur α, d'évaluer l'importance de la viscosité sur l'état de

micromélange qui est caractérisé par t_m.

VI.5.3 Interprétation par les modèles de micromélange

Comme nous avons pu le mettre en évidence dans le chapitre IV théorique, lors du mélange de fluides faiblement visqueux (Sc<4000), le mélange se fait sous le contrôle du seul processus d'incorporation.
En revanche, une augmentation de la viscosité ralentit les phénomènes diffusionnels et par suite, instaure une compétition entre les processus d'incorporation et de diffusion. Ainsi, nous allons interpréter nos mesures de micromélange en milieu visqueux à l'aide d'un modèle à deux étapes qui prend en compte cet effet de compétition : le modèle incorporation-diffusion.

VI.5.3.1 Le modèle incorporation-diffusion

Description

Ce modèle, cas particulier du modèle de mélange généralisé (GMM) [Villermaux 1994], fait intervenir deux zones de volumes v_1 et v_2 (Figure VI.15).

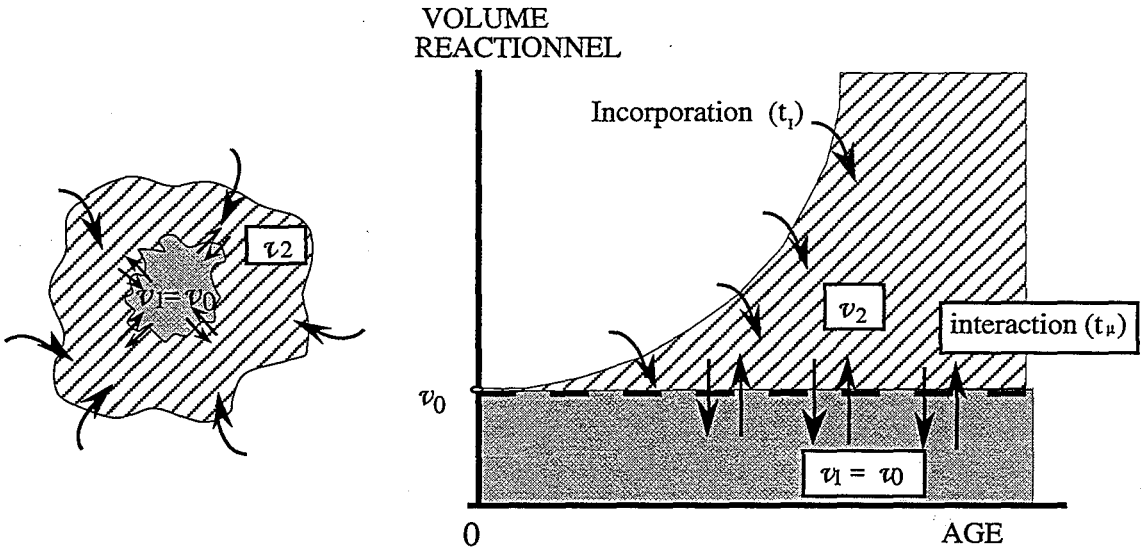


Figure VI.15: Description du modèle incorporation-diffusion.

L'acide injecté est divisé en agrégats identiques de taille initiale v_0. Ceux-ci échangent de la matière avec la solution iodure, iodate et borate par l'intermédiaire de la zone 2 et selon les processus suivants:

- incorporation dans la zone 2 de solution iodure, iodate et borate de concentration C'_j en espèce j:

$v_2+v_1=v_0\ g(t)$ (VI.24)

avec $g(t)=\exp(t/tI)$ fonction d'incorporation

$$t_I = 17.2\sqrt{\frac{\nu}{\varepsilon}}$$

- échange de type IEM entre les zones 1 et 2

$v_1=v_0$

$$F_{j2} = -F_{j1} = \frac{v_1 v_2}{v_1 + v_2}\frac{C_{j1} - C_{j2}}{t_\mu} \qquad \text{(VI.25)}$$

avec le temps d'interaction $t_\mu = \dfrac{Sc}{985 + 0.0175\,Sc}\left(\dfrac{\nu}{\varepsilon}\right)^{1/2}$

F_{j2}: flux entrant de l'espèce j dans la zone 2

flux sortant de l'espèce j de la zone 1

C_{ji}: concentration de l'espèce j dans la zone i

Mise en équations

Notons par r_i, la vitesse de la réaction {i} et par $\nu_{i,j}$ le coefficient stoechiométrique de l'espèce j dans celle-ci, le débit net de production R_j de l'espèce j vaut alors:

$$\mathcal{R}_j = \sum_n \nu_{ij}\, r_i \qquad \text{(VI.26)}$$

Pour ce modèle, cas particulier du modèle GMM [Villermaux 1994], les équations bilans s'écrivent:

<u>- dans la zone 1</u>

$$\frac{dy_{j1}}{dt} = \frac{y_{j2} - (g-1)y_{j1}}{gt_\mu} + R_{j1} \qquad \text{(VI.27)}$$

- <u>dans la zone 2</u>

$$\frac{dy_{j2}}{dt} = \frac{dg}{dt}\frac{C'_{j20}}{C_0} + \frac{(g-1)y_{j1} - y_{j2}}{gt_\mu} + (g-1)R_{j2} \qquad \text{(VI.28)}$$

où y_j est le nombre de moles de l'espèce j normée par n_0 (nombre de moles initiale d'acide), t le temps Lagrangien associé à l'évolution des zones réactionnelles 1 et 2 et R_j le taux de

production de l'espèce j normée par C_0 (concentration initiale de l'acide).

L'indice j est utilisé pour l'ensemble des espèces participant au système réactionnel qui peut s'écrire sous la forme:

$$\left.\begin{array}{ll} A+B \rightarrow R & \{1\} \\ 5D+E+6B \rightarrow 3S & \{2\} \\ D+S \underset{\leftarrow}{\overset{\rightarrow}{}} T & \{3\} \end{array}\right\} \qquad \text{(VI.29)}$$

avec la correspondance: $A = H_2BO_3^-$, $B = H^+$, $R = H_3BO_3$, $D = I^-$, $E = IO_3^-$, $S = I_2$, $T = I_3^-$.

A l'instant initial (t=0), nous avons:

- pour la zone 1: $y_{B10} = 0$, $y_{j\neq B} = 0$
- pour la zone 2: $y_{B20} = 0$, $y_{j\neq B} = C'_{j20}/Co$

En présence de glycérine, nous avons étudié la cinétique de la réaction {2} mais nous ne connaissons pas précisément celles des réactions {1} et {3}. Une méthode de résolution [David 1987] consiste à introduire alors les variables a, e et f qui sont définis par:

$a=y_A-y_B$, $e=y_D-y_S$ et $f=y_D+y_T$.

L'invariant stoechiométrique o apparait après soustraction des équations bilans correspondant aux espèces A et B. R_{1i} et R_{2i} étant alors éliminés, les équations (VI.27) et (VI.28) deviennent:

$$\frac{da_1}{dt} = \frac{a_2-(g-1)a_1}{gt_\mu} + \frac{6r_{\{2\}1}}{C_0} \qquad \text{(VI.30)}$$

$$\frac{da_2}{dt} = \frac{dg}{dt}\frac{C'_{j20}}{C_0} + \frac{(g-1)a_1-a_2}{gt_\mu} + \frac{6(g-1)r_{\{2\}2}}{C_0} \qquad \text{(VI.31)}$$

$r_{\{2\}i}$ représente la vitesse de la réaction {2} dans la zone i et s'écrit:

$$r_{\{2\}_1} = k\, y_{B1}^2\, y_{D1}^2\, y_{E1}\, C_0^5$$

$$r_{\{2\}2} = k\, y_{B2}^2\, y_{D2}^2\, y_{E2} \left(\frac{C_0}{g-1}\right)^5 \qquad \text{(VI.32)}$$

La vitesse de la réaction {2} dépend fortement de la force ionique. Aussi, nous calculons pour chaque zone les concentrations des ions spectateurs tels que Na^+, K^+ et SO_4^{2-} en intégrant

pour chacun d'entre eux des équations similaires aux équations (VI.27) et (VI.28) avec R_i=0.

La réaction {1} de neutralisation acide-base étant instantanée et totale, les espèces A et B ne peuvent coexister dans la même zone. Par conséquent, le signe de o indique, à chaque pas de temps quel est l'espèce présente dans la zone:

si a<0 y_A=0 et la zone contient seulement l'espèce B,
si a>0 y_B=0 et la zone contient seulement l'espèce A.

De même, pour les invariants stoechiométriques e et f, les équations bilans s'écrivent:

<u>- dans la zone 1</u>:

$$\frac{de_1}{dt} = \frac{e_2 - (g-1)e_1}{gt_\mu} - \frac{8r_{\{2\}1}}{C_0} \qquad \text{(VI.33)}$$

$$\frac{df_1}{dt} = \frac{f_2 - (g-1)f_1}{gt_\mu} - \frac{5r_{\{2\}1}}{C_0} \qquad \text{(VI.34)}$$

<u>-dans la zone 2:</u>

$$\frac{de_2}{dt} = \frac{dg}{dt}(C'_{D20} - C'_{S20}) + \frac{(g-1)e_1 - e_2}{gt_\mu} - 8(g-1)\frac{r_{\{2\}2}}{C_0} \qquad \text{(VI.35)}$$

$$\frac{df_2}{dt} = \frac{dg}{dt}(C'_{D20} + C'_{T20}) + \frac{(g-1)f_1 - f_2}{gt_\mu} - 5(g-1)\frac{r_{\{2\}2}}{C_0} \qquad \text{(VI.36)}$$

Les concentations des espèces D, S et T sont également liées par l'équilibre {3} qui impose la relation supplémentaire suivante:

$$\begin{aligned} &\text{dans la zone 1: } K_3C_0\, y_{D1}\, y_{S1} = y_{T1} \\ &\text{dans la zone 2: } K_3C_0\, y_{D2}\, y_{S2} = y_{T2}(g-1) \end{aligned} \qquad \text{(VI.37)}$$

L'équation (VI.37) peut s'écrire sous la forme d'une équation du second degré en y_{Di} en exprimant y_{Si} et y_{Ti} à l'aide des variables e et f:

$$\begin{aligned} &\text{dans la zone 1: } y_{D1}^2 - \left(\frac{1}{K_3C_0} + e_1\right)y_{D1} + \frac{f_1}{C_0K_3} = 0 \\ &\text{dans la zone 2: } y_{D2}^2 - \left(\frac{g-1}{K_3C_0} + e_2\right)y_{D2} + \frac{(g-1)f_2}{C_0K_3} = 0 \end{aligned} \qquad \text{(VI.38)}$$

Finalement, à l'aide des relations (VI.33), (VI.34), (VI.35), (VI.36) et (VI.38), nous pouvons calculer à chaque pas de temps les valeurs de y_{Di}, y_{Si} et y_{Ti}. Aussi, lorsque l'acide est

totalement consommé (y_B=0 dans les zones 1 et 2), nous calculons l'indice de ségrégation X_S par:

$$X_S = (y_S + y_T)\left(2 + \frac{C'_{A0}}{3C'_{E0}}\right) \qquad \text{(VI.39)}$$

où y_S et y_T représentent les valeurs moyennes de S et de T formés dans les zones 1 et 2.

Compétition entre les processus d'incorporation et de diffusion

La compétition entre les processus d'incorporation et de diffusion peut être représentée par le rapport t_μ/t_I que nous allons calculer en fonction du pourcentage de glycérine. Pour cela, nous avons tout d'abord estimé la diffusivité $\mathcal{D}$ en fonction de la fraction molaire x_G de glycérine par la relation suivante [Reid 1977]:

$$\mathcal{D} = x_W\left(\frac{\mu_W}{\mu}\right)^{0.8}\mathcal{D}_W + x_G\left(\frac{\mu_G}{\mu}\right)^{0.8}\mathcal{D}_G \qquad \text{(VI.40)}$$

A partir de ces valeurs, nous avons ensuite calculé le nombre de Schmidt et le rapport t_μ/t_I. Les résultats sont répertoriés dans le tableau VI.5.

pourcentage de glycérine (%)	0	28.3	45.3	61.1	75.9	82.9	88.3	89.6
viscosité μ (Pa.s)	0.001	0.002	0.0045	0.01	0.0283	0.0662	0.121	0.170
Sc	1000	2 640	9 285	30 630	150 900	592 300	1 517 000	2 685 000
t_μ/t_I.	0.06	0.16	0.47	1.17	2.42	3.03	3.20	3.25

Tableau VI.5: Influence du pourcentage de glycérine sur le nombre de Schmidt et le rapport t_μ/t_I.

$$\mathcal{D}_W = 10^{-9}\,m^2s^{-1} \qquad \mathcal{D}_G = 1.33\times10^{-11}\,m^2s^{-1}$$

Nous constatons une forte variation du nombre de Schmidt lorsque le pourcentage de glycérine augmente. Aussi, le rapport t_μ/t_I atteint une valeur supérieure à 1 dès que le taux de glycérine dépasse 45.3 %. Ces résultats confirment l'importance, en milieux visqueux, du processus de diffusion qui devient limitant par rapport à l'incorporation à partir d'un taux de glycérine supérieur à 45.3 %. Pour revenir au modèle, le processus d'incorporation devient donc de plus en plus rapide vis à vis du processus IEM quand la viscosité augmente. Par conséquent, en raison de la forme exponentielle de la loi d'incorporation, le volume incorporé v_2 atteint la valeur du volume du réacteur avant même que l'acide soit totalement consommé par interaction IEM. Cependant, des études précédentes ont montré que le modèle IEM n'est plus satisfaisant lorsque l'échange se réalise avec le volume entier du réacteur. Nous avons donc limité la croissance du volume d'incorporation à une valeur maximale de 12 v_0. Cette

valeur correspond généralement au volume final qu'un agrégat atteint lorsqu'il est consommé par incorporation pure.

Le dernier élément à discuter avant de réaliser la modélisation est l'influence de la viscosité sur la puissance locale dissipée ε, paramètre intervenant dans le calcul des temps caractéristiques t_I et t_μ.

VI.5.3.2 La puissance locale dissipée

Rappelons, l'expression de la puissance locale dissipée ε dans une cuve agitée:

$$\varepsilon = \phi \frac{N_p N^3 D^5}{V} \qquad \text{(VI.41)}$$

Pour un fluide Newtonien, la courbe caractéristique N_p en fonction de Re est indépendante de la viscosité du mélange [Metzner 1957] et la courbe présentée au chapitre V reste valable. Ainsi pour nos expériences de micromélange en milieux visqueux, le nombre de Reynolds d'agitation Re variant de 58 à 2.10^4, les valeurs du nombre de puissance s'échelonnent de 3 à 5.5.
Le problème majeur pour estimer ε est de connaitre l'évolution des cartes de ϕ lorsque le régime d'écoulement n'est plus turbulent mais intermédiaire. Nous savons qu'en régime turbulent, elles sont identiques pour des réacteurs géométriquement similaires et indépendantes du nombre de Reynolds. Qu'en advient il en régime intermédiaire?

Les cartes de ϕ sont établies à partir des vitesses fluctuantes u'. Examinons donc, dans un premier temps, l'influence du régime d'écoulement sur u'.

Reprenons, tout d'abord, les résultats de Kémoun [Kémoun 1995]. Par Anémométrie Doppler Laser, il a mesuré dans une huile de même indice de réfraction que le Plexiglas et de viscosité 50 mPa.s les vitesses fluctuantes axiale u'_z, radiale u'_r et angulaire u'_a. Le réacteur agité par une turbine Rushton 6 pales est standard et de diamètre 200 mm. Le point de mesure (point <6>) de coordonnées axiale z et radiale r est situé dans le courant de refoulement de la turbine avec:

$$z=0$$
$$\frac{2r}{D} = 1.15$$

Le régime d'écoulement est intermédiaire et le nombre de Reynolds varie de 70 à 1000. En fonction du nombre de Reynolds, nous avons, pour ce point de réacteur, comparé sur la figure VI.16 les mesures de vitesses fluctuantes obtenues par Kémoun [1995] à celles publiées dans la littérature.

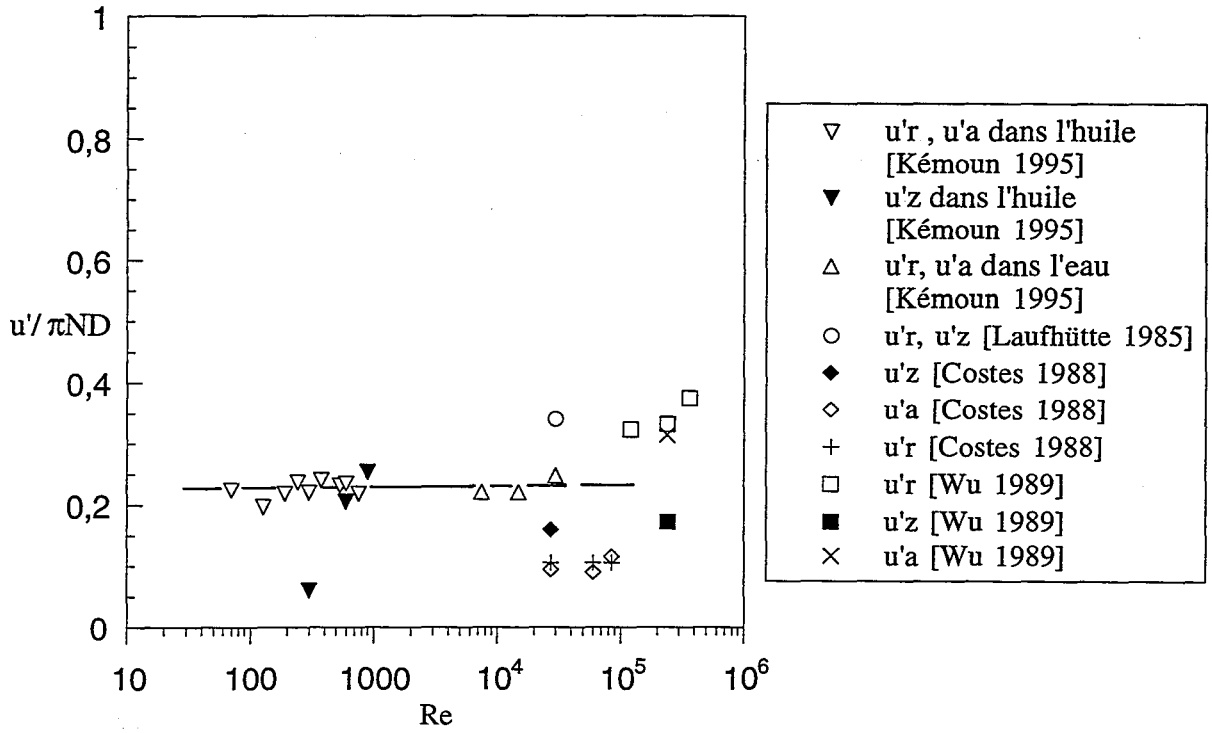


Figure VI.16: u'/πND en fonction du Reynolds d'agitation Re.

Sur l'ensemble des résultats présentés, la vitesse fluctuante u' vaut entre 10 et 30% de la vitesse en bout de pâle. Aussi, les mesures de Kémoun tendent à montrer (mise à part la valeur de u'_z à Re=200) que le coefficient de proportionnalité qui lie u' et ND est, pour une zone voisine de l'agitateur, indépendant du régime d'écoulement.

Par ailleurs, l'équipe du professeur Nienow [Dyster 1993] a étudié, par la même technique, la vitesse fluctuante radiale générée par une turbine Rushton en milieux visqueux. Les viscosifiants utilisés (glycérine, polyéthylène glycol et glucose) sont tous transparents et présentent tous un comportement rhéologique Newtonien. Notons que le réacteur n'est pas standard mais que le mobile d'agitation est placé à la distance T/2 du fond. Les mesures montrent que pour Re>500, le profil de vitesse fluctuante adimensionnelle $u'_r/\pi ND$ du réacteur ne varie quasiment pas et conserve approximativement la même allure qu'en régime turbulent. Au point <6>, par exemple, $u'_r/\pi ND$ vaut 0.3, valeur très proche de celle proposée par Kémoun (environ 0.25).

En revanche, pour 40<Re<127 ce travail met en évidence une chute de $u'_r/\pi ND$ qui est particulièrement marquée pour les zones éloignées de l'agitateur. Dans le tableau VI.6, nous avons rassemblé quelques valeurs de $u'_r/\pi ND$ en fonction du nombre de Reynolds.

	$u'_r/\pi ND$	
	Re>500	127>Re>40
point <6>	0.3	0.1
point <2>	0.15	0.002

Tableau VI.6: Influence du nombre de Reynolds sur $u'/\pi ND$.

Concernant l'évolution de u' en fonction du régime d'écoulement, nous pouvons conclure que dans la zone où nous avons réalisé les mesures de micromélange (point<2>):

pour Re>500, $u'_r/\pi ND$ garde la même valeur qu'en régime turbulent,

pour 40<Re<124, $u'_r/\pi ND$ est diminué d'un facteur 7.5 par rapport à sa valeur en régime turbulent .

Voyons, maintenant, les conséquences sur ε des évolutions de u'.
Pour Re>500, $u'/\pi ND$ constant signifie que la turbulence reste stable et équivalente à celle rencontrée lors d'un régime pleinement turbulent. On peut, par conséquent, supposer que les lois de la turbulence restent encore valables et que l'on peut en particulier écrire:

$$\varepsilon = 6.25\frac{u'^3}{D} \qquad \text{(VI.42)}$$

$u'/\pi ND$ conservant la même valeur qu'en régime turbulent, il en résulte que la puissance locale dissipée varie en N^3D^2 et que pour un vitesse d'agitation donnée, elle est indépendante de la viscosité du milieu. $u'/\pi ND$ constant signifie aussi que le transfert d'énergie des tourbillons macroscopiques vers les plus petits se réalise de la même façon qu'en régime turbulent.

Pour 40<Re<127, la diminution de $u'/\pi ND$ semble au contraire mettre en évidence une diminution des propriétés turbulentes du milieu. Ceci traduit notamment une modification des mécanismes de transfert d'énergie des macroéchelles vers les microéchelles qui est due à l'augmentation des effets visqueux. Il n'est donc plus possible d'appliquer les lois de la turbulence et d'estimer ε à partir de la relation (VI.42). Dans ce cas, il parait difficile de calculer précisément ε. Nous pouvons seulement dire qu'intuitivement, une forte augmentation de la viscosité entraîne une augmentation de la dissipation visqueuse et par suite, une réduction de la puissance dissipée turbulente.

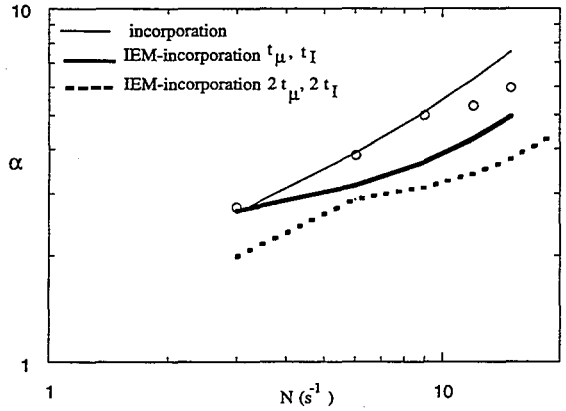
VI.5.3.3 Résultats du modèle

Les résultats du modèle sont présentés figure VI.17. Pour chaque pourcentage de

glycérine, nous avons comparé les valeurs expérimentales aux résultats obtenus par le modèle d'incorporation et le modèle couplé incorporation/IEM. Ne connaissant pas précisément l'évolution de ε pour les faibles nombres de Reynolds, nous avons pour le modèle incorporation/IEM, modèle spécifiquement développé pour les milieux visqueux, fait varier ε. Deux cas ont été envisagés:

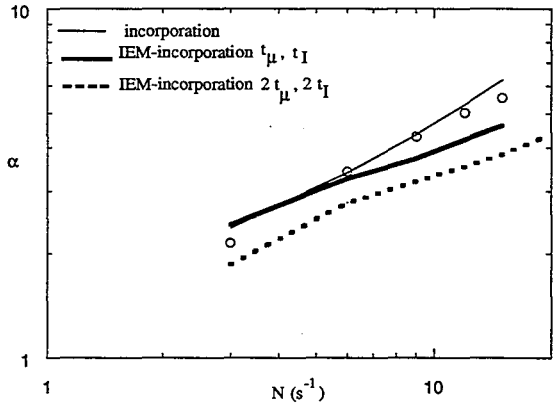
ε est indépendant de la viscosité c'est à dire constant à vitesse d'agitation constante,

ε est diminué par 4, ce qui correspond à un facteur 2 sur les temps caractéristiques t_I et t_μ.



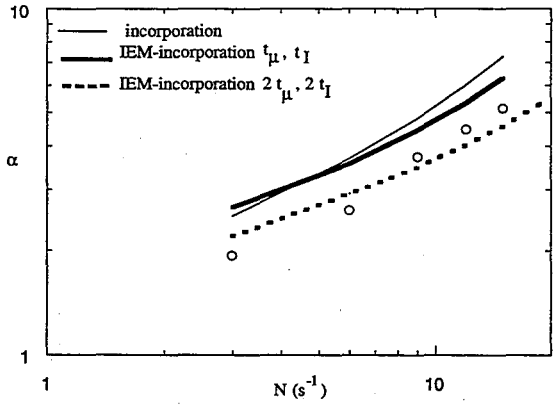
0% de glycérine. μ=0.001 Pa.s

4000<Re<20000



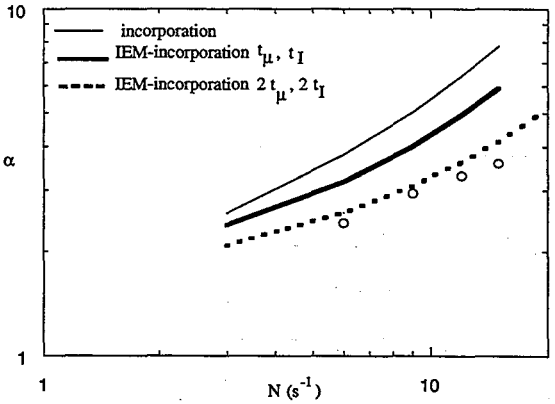
28.3% de glycérine. μ=0.002 Pa.s

2000<Re<10300



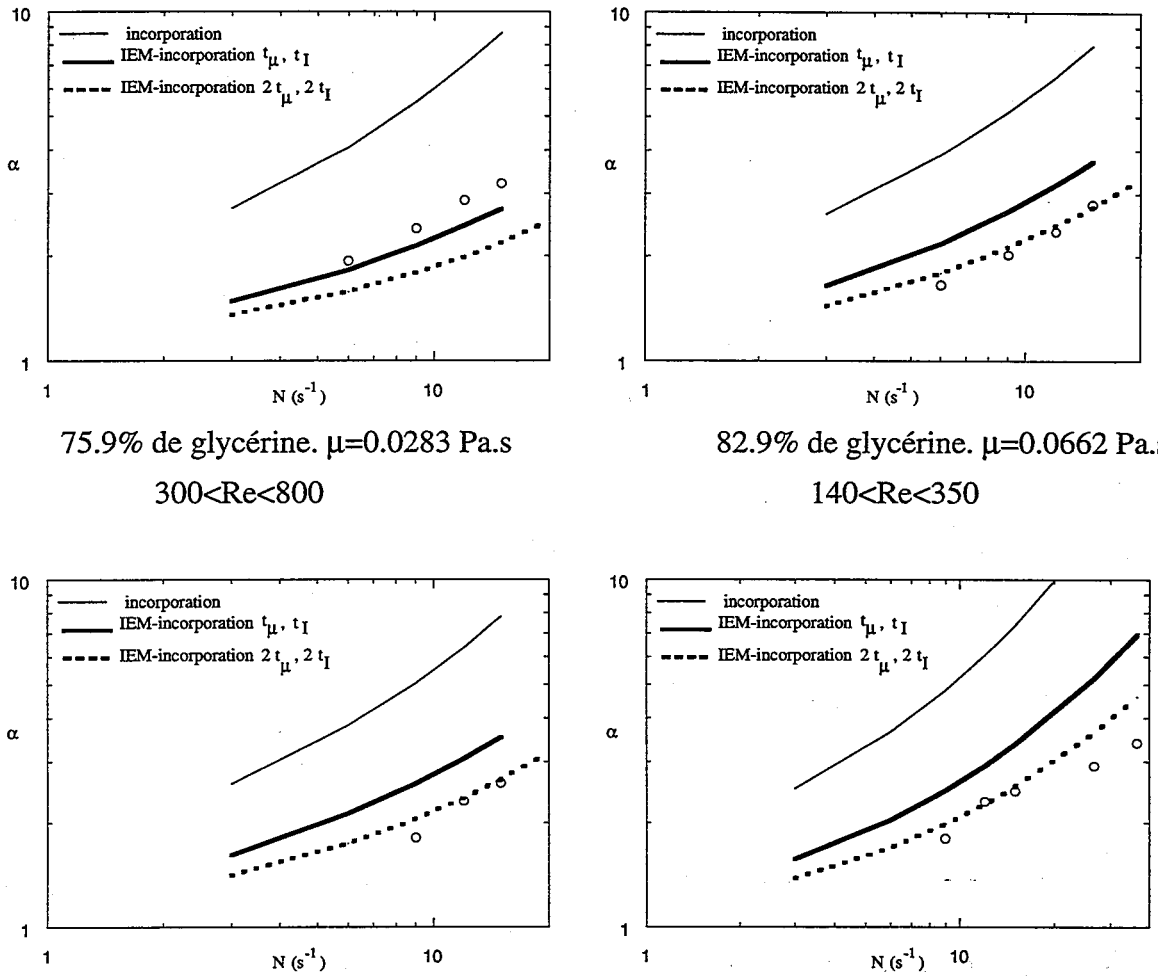
45.3% de glycérine. μ=0.00451 Pa.s

1000<Re<5000



61.1% de glycérine. μ=0.01 Pa.s

400<Re<2200



75.9% de glycérine. μ=0.0283 Pa.s
300<Re<800

82.9% de glycérine. μ=0.0662 Pa.s
140<Re<350

88.3% de glycérine. μ=0.121 Pa.s
80<Re<200

89.6% de glycérine. μ=0.170 Pa.s
58<Re<340

Figure VI.17: Comparaison des rapports de micromélange expérimentaux et calculés par les modèles.

Comme le calcul du rapport t_μ/t_I avait pu le prédire, l'accord entre les rapports de micromélange expérimentaux et ceux calculés par le modèle d'incorporation se limite aux faibles taux de glycérine (inférieurs à 45%). Ceci corrobore le fait que pour des milieux faiblement visqueux (Sc<4000), le processus de diffusion a lieu instantanément et que seul le processus d'incorporation contrôle la cinétique de mélange. Cependant, au fur et à mesure que la viscosité augmente, les mécanismes diffusionels sont ralentis, les deux modèles donnent des rapports de micromélange de plus en plus différents et le modèle IEM/incorporation décrit de manière plus satisfaisante les α expérimentaux que le modèle d'incorporation. Aux viscosités les plus grandes (de 82 à 89%), le nombre de Reynolds varie de 58 à 350 et l'accord entre les valeurs expérimentales et calculées est meilleur si nous diminuons la puissance locale dissipée d'un facteur 4. Cette observation nous conforte dans l'idée qu'à partir d'une valeur minimale du nombre de Reynolds, les phénomènes visqueux deviennent si importants

que la turbulence est diminuée. Malgré cette incertitude sur la puissance locale dissipée, le modèle IEM/incorporation décrit avec un accord relativement bon les rapports de micromélange expérimentaux.

VI.6 CONCLUSION

L'ajout de glycérine nous a permis d'étudier le micromélange en milieu visqueux jusqu'à des viscosités de l'ordre de 170 mPa.s. La glycérine présente les avantages d'être inerte chimiquement par rapport au système réactionnel test, de ne pas perturber le dosage des produits de réaction par spectrophotométrie et d'avoir un comportement rhéologique Newtonien. Il est simplement regrettable que de par son faible pouvoir viscosifiant, il soit nécessaire de l'ajouter dans des proportions importantes pour atteindre des viscosités appréciables. Il en résulte une modification notable des propriétés physico-chimiques du milieu et par conséquent, des constantes d'équilibre et des cinétiques des réactions qu'il a fallu alors redéterminer. Néanmoins, ces expériences ont montré l'importance de la viscosité sur le micromélange. Au fur et à mesure que la viscosité croit, les résultats montrent une quantité d'iode formée croissante, ce qui signifie l'augmentation de la ségrégation et le ralentissement du micromélange. Les rapports de micromélange expérimentaux α sont relativement bien représentés par le modèle d'incorporation pour un milieu faiblement visqueux (pourcentage de glycérine inférieur à 45%) puis par le modèle couplé IEM/incorporation pour les plus fortes viscosités. Nous avons, de cette manière, vérifié que lorsque la viscosité augmente les mécanismes diffusionnels sont ralentis de telle sorte que le processus d'incorporation ne suffit plus pour décrire le micromélange.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Bourne J. R., R. V; Gholap, V. B. Rewatkar (1995), "The Influence of viscosity on the Product Disribution of fast parallel Reactions", Chem. Eng. J., 58, 15-20

Costes J., J. P. Couderc (1988), "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 and scales of turbulence (unit II)", Chem. Eng. Sci., 43 (10), 2751-2772

David R., J. Villermaux (1987), "Interpretation of micromixing effects on fast consecutive competing reactions in semi-batch stirred tanks by a simple interaction model", Chem. Engng Commun., 54, 333-352; (1989), 78, 233-237

Dister K. N., E. Koutsakos, Z. Jaworski, A. W. Nienow (1993), "An LDA Study of the Radial Discharge Velocities Generated by a Rushton Turbine: Newtonian Fluids, Re≥5", Trans. IChemE, 71, Part A, 11-23

Dobos D. (1975), "Electrochemical Data. A Handbook for Electrochemist in Industry and Universities", éditeur Elsevier, Amsterdam

Grignard V. G. Dupont, R. Lerquin (1940), "Traité de chimie organique", tome VI, Masson et Cie éditeurs, Paris

Gholap R.V., S. Petrozzi, J. R. Bourne (1994), "Influence of viscosity on Product Distribution of fast Competitive Chemical Reactions", Chem. Eng. Technol., 17, 102-107

Handbook of Chemistry and Physics (1985-1986), 66th Edition, Chemical Rubber Publishing Company, Boca Raton, Florida USA

Jungers J. C., J. C. Balacéanu, F. Coussemant, F. Eschard, A. Giraud, M. Hellin, P. Leprince, G. E. Limido (1958), "Cinétique chimique appliquée", société des éditions Technip, Paris

Kémoun A. (1995), "Caractérisation expérimentale de la structure de l'écoulement dans une cuve agitée: Mélange", thése INPL, Nancy

Laidler K. J. (1987), "Chemical Kinetics", 3th Edition, Masper and Row Publishers, New

York

Laufhütte H. D., A. B. Mersmann (1985), "Dissipation of power in stirred vessels", in 5th Europ. Conf. on Mixing, Wurzburg, 331-340

Metzner A. B., R. H. Feehs, H. Lopez Ramos, R. E. Otto, J. D. Tuthill (1957),"Agitation of Viscous Newtonian and Non-Newtonian Fluids", AIChE J., 7(1), 3-9

Rushton J. E., E. W. Costich, H. J. Everett (1950), Chem. Prog., 46, 395 units. Part I: Mean Flow and turbulence. Part II: Spectral Analysis and scales of turbulence", Chem. Eng. Sci., 43, 2751

Villermaux J., L. Falk (1994), "A Generalized Mixing Model for Initial Contacting of Reactive Fluids", Chem. Eng. Sci., 49 (24B), 5127-5140

Wu H., G. K. Patterson (1989), "Laser Doppler Measurements of turbulent flow Parameters in a stirred mixer", Chem. Eng. Sci., 44 (10), 2207

Chapitre VII

LE MICROMELANGE DANS UNE SUSPENSION LIQUIDE-SOLIDE

VII.1 INTRODUCTION

La motivation du chapitre précédent était d'adapter le système réactionnel aux milieux visqueux afin de permettre l'étude de l'influence du micromélange sur les réactions de polymérisation. Il est également intéressant d'adapter le système aux suspensions solide/liquide pour envisager l'étude des procédés de précipitations, également sensibles aux effets de micromélange.

La précipitation, opération unitaire du génie chimique, a pour but la formation d'un produit insoluble par mise en contact de réactifs solubles. La force motrice de cette transformation est la sursaturation qui représente l'écart à la solubilité. Elle induit l'apparition des premiers germes qui croissent, par la suite, pour former le cristal final. C'est en influençant directement la sursaturation, paramètre déterminant dans la germination du cristal que le micromélange prend toute son importance dans la conduite des procédés de précipitation. Examinons l'exemple du système à doubles jets immergés très utilisé dans les réacteurs de cristallisation où le processus de mélange agit sur la sursaturation suivant deux effets contraires. Un mélange efficace des deux jets favorise, dans un premier temps, le contact entre les réactifs et, par conséquent, l'apparition d'une sursaturation élevée. Mais par l'intermédiaire de l'agitation mécanique les jets sont, en même temps, dilués dans le pied de cuve au sein duquel la sursaturation diminue aussitôt. En résumé, la qualité du mélange et du micromélange a une incidence complexe mais fondamentale sur la taille et la morphologie des cristaux obtenus par précipitation.

Pour meilleure preuve, on peut citer l'expérience simple réalisée au laboratoire [Villermaux 1995] sur la précipitation du sulfate de baryum ($BaSO_4$) à partir de solutions de chlorure de baryum et de sulfate de sodium. Le mélange de volumes égaux de chaque solution, suivant trois modes d'injection (Figure VII.1 ci-après) donne des solutions laiteuses de $BaSO_4$. La vitesse de décantation progressive des cristaux formés est un indicateur grossier de la taille de ces cristaux; elle est d'autant plus rapide que les particules solides sont plus grosses et le front de décantation est d'autant plus net que les particules sont peu dispersées en taille.

Nous constatons, dans le premier bêcher, une décantation lente et progressive qui atteste de particules fines et monodispersées. Dans le second, elle est plus rapide mais le front est plus diffus, ce qui traduit l'existence de particules plus grosses et plus dispersées. Enfin, au sein du troisième, la décantation est rapide, mais elle laisse derrière elle un liquide trouble; les particules y forment donc une population complexe constituée d'un mélange de très grosses particules immédiatement tombées au fond et de plus fines qui restent en suspension.

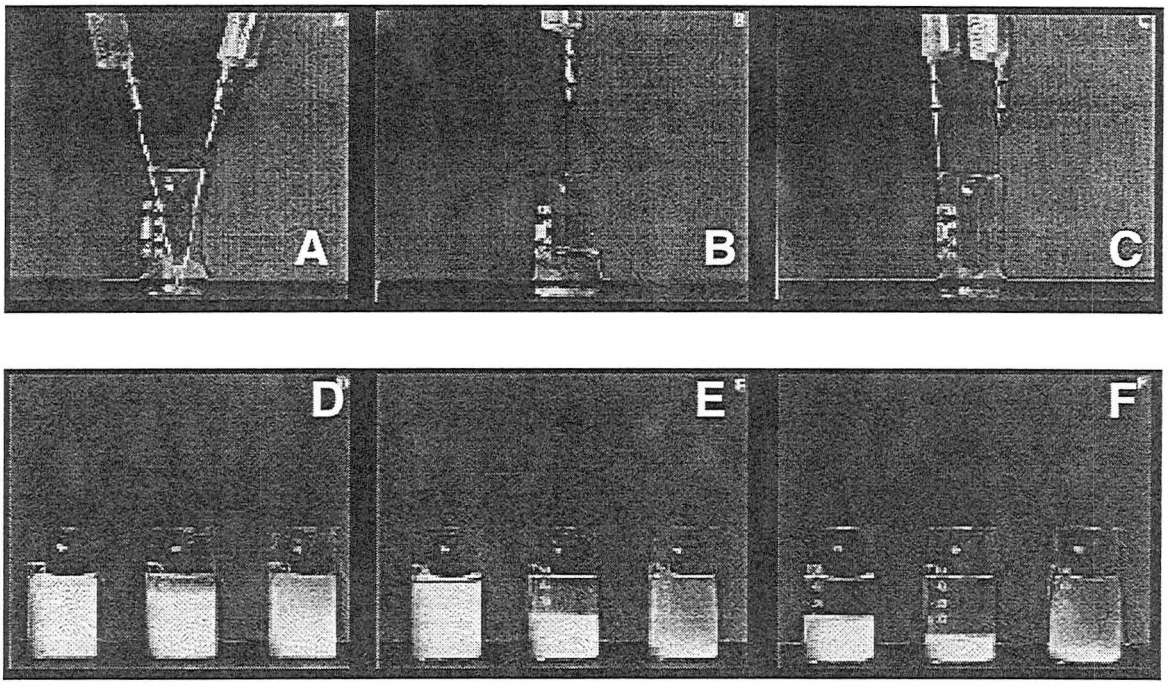


Figure VII.1: Modes d'injection des deux solutions (clichés A, B et C). Décantation progressive des particules formées (clichés D, E et F).

Cette expérience montre très clairement que la manière de conduire le processus de mise en contact a une forte répercussion sur la qualité du produit final. La seule maîtrise des conditions chimiques (concentrations des réactifs, pH...) est insuffisante étant donné le rôle essentiel des conditions hydrodynamiques qui déterminent la qualité du micromélange.

S'intéresser à la qualité du micromélange signifie également s'intéresser à la puissance locale dissipée ε, critère d'extrapolation possible de l'état de micromélange. Pour un liquide clair, la répartition spatiale de ε dans un réacteur agité est largement publiée et relativement bien connue. Cette répartition peut, par contre, être modifiée, au cours de la précipitation, du fait de l'apparition des particules solides. Connaître l'influence exacte des particules sur la puissance massique ε dissipée localement constitue l'objectif principal de cette étude. Pour cela, nous avons simulé le précipité par des billes de verre et avons, pour trois tailles de billes différentes et à des concentrations variées de solide, mesuré par le système iodure-iodate l'état de micromélange dans la suspension. Nous avons, auparavant, vérifié la compatibilité du système chimique avec ce nouveau milieu pour qu'ainsi l'évolution du rapport de micromélange restitue fidèlement celle de la puissance locale dissipée. Par ailleurs, nous avons pu, à l'aide de mesures de turbidité, caractériser le comportement du solide pour mieux connaître sa répartition spatiale dans le réacteur et déceler d'éventuelles hétérogénéités de concentration. Les résultats obtenus font ensuite l'objet d'une investigation menée en relation avec les travaux déjà publiés.

VII.2 DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Concentrations des réactifs

Les concentrations des solutions d'acide et d'ions iodure, iodate et borate valent avant mélange:

$$(I_2)_{potentiel} = 7\times10^{-3}\ M \qquad (H^+)_0 = 4N \qquad (H_2BO_3^-)_0 = 0.0909\ M$$

Pour la réalisation du test de micromélange, l'acide est ajouté à la solution d'iode potentiel dans des proportions volumiques de 1/1000.

Le réacteur

Le réacteur (Figure VII.2) de capacité 20 litres est de configuration standard, muni de quatre chicanes et agité, soit par une turbine Rushton 6 pales, soit par une hélice TTP. Ce dernier, mobile axial, a tout particulièrement été utilisé pour les particules de verre les plus grosses afin de permettre une meilleure mise en suspension du solide. Le tube d'injection d'acide de diamètre intérieur 4 mm a été placé à différents endroits de la cuve repérés par leurs coordonnées axiale et radiale normées qui sont (Figure VII.2):

- le point <2> dans le plan de la turbine (2z/w=0 ou h/H=1/3; 2r/D=2.4 ou 2r/T=0.8)
- le point <4> tout contre la turbine (2z/w=0 ou h/H=0; 2r/D=1.1 ou 2r/T=0.367)
- le point <5> à proximité de la surface libre (2z/w=8 ou h/H=0.8; 2r/D=2.4 ou 2r/T=0.8)

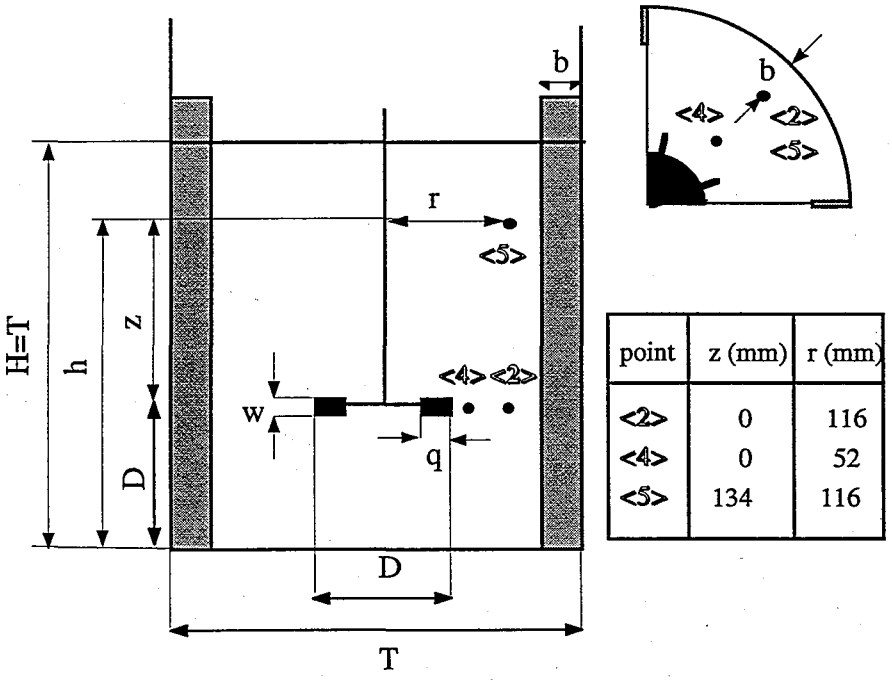


Figure VII.2: Le réacteur de 20 litres standard et les différentes positions du tube d'injection

Du fait des grandes vitesses d'agitation pour mettre l'ensemble du solide en suspension, il est possible qu'il y ait incorporation de gaz au milieu liquide-solide. Pour éviter cet inconvénient, nous avons placé sur la surface libre une plaque de Plexiglas que nous avons pris soin d'immerger.

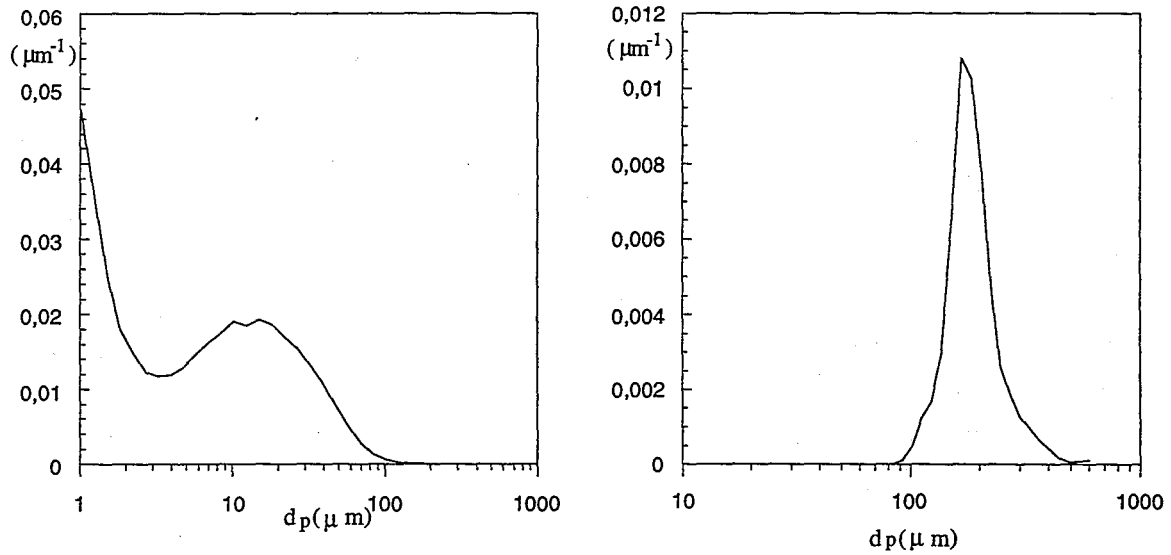
Les billes de verre

Nous avons utilisé des billes de verre de trois tailles différentes dont les principales caractéristiques figurent dans le tableau VII.1 suivant.

diamètre moyen en masse d_p (µm)	masse volumique ρ_S (kg.m^{-3})	vitesse terminale de chute u_t (m/s)	$Re_p = \frac{u_t d_p}{\nu}$	régime
27	2.56 ± 0.05	0.00062	0.0167	Stokes
201	2.71 ± 0.05	0.0245	4.93	Allen
1250	2.36 ± 0.05	0.1674	209.3	Allen

Tableau VII.1 Caractéristiques des billes de verre.

Pour les deux premières catégories (d_p=27 µm et d_p=201 µm), la figure VII.3 donne la distribution en masse de tailles des particules.



Billes de verre de petite taille - d_p=27 µm

Billes de verre de taille moyenne- d_p=201 µm

Figure VII.3: Distribution de tailles des particules.

Enfin, par précaution, nous avons lavé les particules à l'acide sulfurique pour mettre à nu leur surface et minimiser d'éventuels phénomènes d'adsorption. Elles ont été, par suite, rincées, séchées puis un échantillon a été placé dans une solution concentrée d'ions iodure/iodate pour vérifier que nous n'avions plus de trace d'acide sur les billes de verre (un reste d'acide aurait instantanément fait virer la solution au jaune par formation d'iode). Les concentrations de solide Cs dans la suspension exprimées ici en rapport massique (masse de solide/masse d'eau) varient pour nos expériences de 0 à 6%.

Quelques précautions

Deux problèmes majeurs ont été identifiés lors de l'utilisation des particules de verre:
- adsorption d'iode sur la surface,
- évaporation d'iode lors de la filtration sous pression réduite de la suspension.

Ces deux phénomènes, accentués par de fortes concentrations de solide, induisent une erreur systématique sur la mesure de la qualité du micromélange révélée après expérience par le nombre de moles d'iode obtenues. Les résultats laissaient alors entrevoir une amélioration significative du micromélange (un facteur 2 sur α pour Cs=4%) due à la présence de solide [Fournier 1994]. Lorsque nous avons poursuivi cette étude, nous avons tout d'abord observé une très mauvaise reproductibilité des résultats comparés à ceux de M. C. Fournier bien que nous suivions la même procédure expérimentale. Nous avons alors examiné chaque étape du déroulement de l'expérience qui comprend:

- l'ajout de solide à la solution d'ions iodure, iodate et borate du réacteur,
- l'injection de l'acide dans le réacteur,
- le prélèvement d'un échantillon de la suspension après réaction,
- la filtration sous pression réduite de cet échantillon pour réaliser le dosage de l'iode par spectrophotométrie.

L'observation directe de la coloration jaune de l'échantillon avant puis après filtration, a mis en évidence une décoloration visible de la solution traduisant une perte d'iode par évaporation. Au travers des nombreuses vérifications réalisées, nous avons pu aussi découvrir une adsorption d'iode sur la surface solide.

Pour mieux identifier, pour chaque catégorie de particules, l'importance de ces deux problèmes, nous avons dans un premier temps cherché d'autres méthodes de séparation. Pour les particules de grandes tailles (dp=201 µm et dp=1250 µm), il est possible d'effectuer la séparation par décantation, ce qui supprime le problème d'évaporation induit par filtration et montre que sur ces particules le phénomène d'adsorption est négligeable (<5%).

Par ailleurs, la séparation par centrifugation des plus fines qui offrent une grande surface spécifique a confirmé la fixation d'iode par adsorption sur la surface solide. Pour celles-ci, nous avons donc corrigé, pour chaque pourcentage de solide, les erreurs induites à l'aide de courbes d'équilibre expérimentales.

VII.3 CARACTERISATION DU COMPORTEMENT DU SOLIDE

Avant toute mesure de micromélange, il est intéressant de connaître la qualité de la mise en suspension du solide c'est à dire sa répartition spatiale dans toute la cuve. Nous avons donc mesuré, à différents endroits du réacteur (points <2>, <4>, <5>, <6>, Figure VII.2), la concentration en solide pour des vitesses d'agitation voisines de celles des mesures de micromélange, ces dernières ayant été choisies supérieures à la vitesse minimale de mise en suspension. La mesure de la concentration en particules a été possible grâce aux propriétés de turbidité des suspensions.

VII.3.1 La vitesse minimale de mise en suspension

Cette vitesse, notée communément N_{ms}, est la vitesse d'agitation juste nécessaire pour qu'une particule ne subsiste sur le fond de la cuve plus de une à deux secondes [Midoux]. Parmi les nombreuses corrélations établies [Kneule 1956, Zwietering 1958, Narayanam 1959, Nienow 1968, Chapman 1983, Midoux], celle de Zwietering est considérée, à l'heure actuelle comme la plus représentative et elle s'écrit:

$$N_{ms} = S\left(\frac{\nu^{0.1} d_p^{\,0.2} g^{0.45}}{D^{0.85}}\right)\left(\frac{\rho_S - \rho_L}{\rho_L}\right)^{0.45}\left(100\frac{\rho_S x_V}{\rho_L(1-x_V)}\right)^{0.13} \qquad \text{(VII.1)}$$

où x_V est la fraction volumique de solide.

Le paramètre géométrique S vaut, d'après Nienow [Nienow 1968], 7.5 pour la configuration de notre réacteur.

Par cette relation, nous avons calculé N_{ms} pour chaque catégorie de billes de verre et chaque taux de solide. Ces données nous ont alors servi de base dans le choix des vitesses d'agitation N pour les mesures de micromélange (Tableau VII.2) et en particulier, pour le système spécifique hélice TTP pour lequel nous ne disposions d'aucun élément de théorie supplémentaire.

particules	mobile d'agitation	N_m (s^{-1}) pour différents taux de solide				vitesse choisie N (s^{-1})
		1%	2%	4%	6%	
d_p=27 µm	Rushton 6 pales	5.7	6.2	6.8	7.2	8
d_p=201 µm	Rushton 6 pales	8.5	9.2	10.1	10.7	12
d_p=1250 µm	Hélice TTP	12.2	13.4	14.6	15.5	18.4

Tableau VII.2: Choix de la vitesse d'agitation pour les mesures de micromélange.

Vérifions, maintenant, par mesure de turbidité que dans ces conditions, le milieu peut être considéré comme homogène.

VII.3.2 Mesures de turbidité

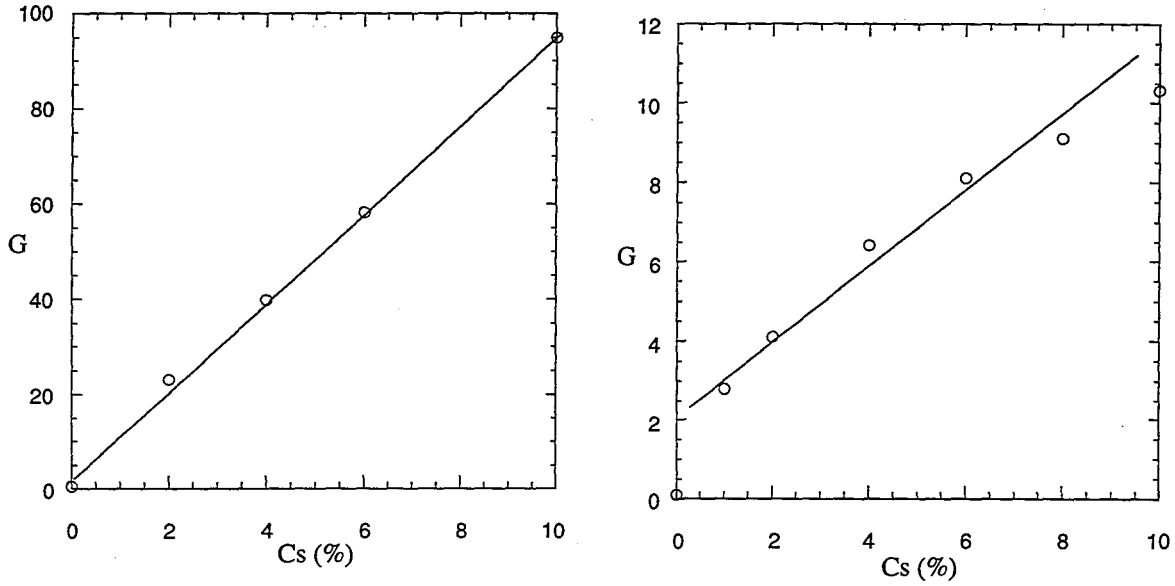
VII.3.2.1Principe

La turbidité du milieu est causée par de petites particules en suspension qui modifient les propriétés optiques du milieu. La mesure de turbidité donne une information quantitative sur la concentration de particules présentes. Le phénomène optique généralement utilisé est la diffusion de la lumière qui provient des particules.

Nous mesurons donc les profils de diffusion des particules qui dépendent de leur taille et de la longueur d'onde du faisceau lumineux. Dans la pratique, on utilise des sources de lumière se rapprochant du domaine infrarouge (environ 800 nm). Le turbidimètre utilisé nous a été prêté par Pascal Baron du CEA à Fontenay aux Roses auquel nous adressons nos vifs remerciements. De construction simple, le turbidimètre comporte un bloc numérique auquel est relié une sonde qui abrite côte à côte la source lumineuse et le détecteur. De par son faible diamètre (environ 5mm), la sonde elle même ne devrait pas trop perturber les écoulement dans la cuve.

VII.3.2.2 Etalonnage du turbidimètre

Tout d'abord, nous procédons à l'étalonnage de l'appareil, propre à chaque taille de particule et vérifions la linéarité du signal mesuré en fonction de la concentration du solide. Les courbes d'étalonnage construites à partir de mesures réalisées dans le réacteur d'un litre standard, la sonde étant placée en position verticale au point <2> sont présentées par la figure VII.4. Le signal lu sur le turbidimètre est noté G et sa valeur moyenne G_{moy}.



Billes de verre de petite taille - d_p=27 µm

Billes de verre de taille moyenne- d_p=201 µm

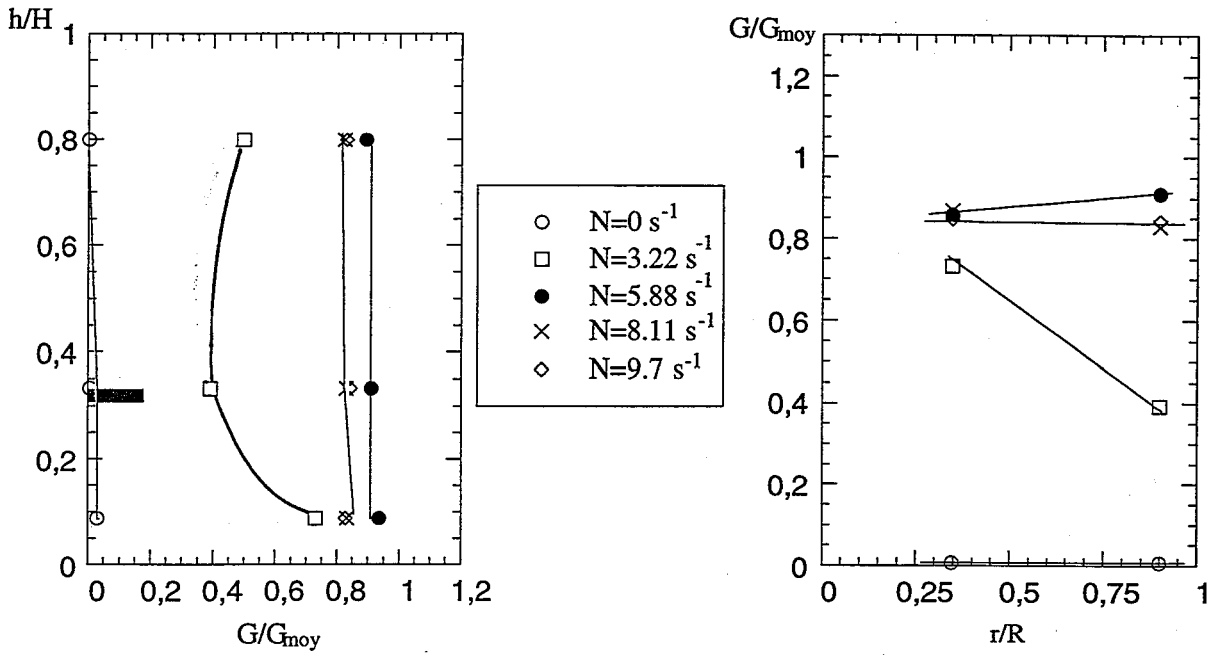
Figure VII.4: Courbes d'étalonnage dans le réacteur standard d'un litre.
position de la sonde au point <2> - 27 µm<d_p<201 µm

Pour le diamètre 27 µm, nous observons une bonne linéarité du signal fourni par le turbidimètre. En revanche, pour le diamètre supérieur de 201 µm, nous approchons les limites de l'appareil et la linéarité du signal obtenu est moyenne.

Aussi, aucune mesure ne fut réalisable avec les billes de verre de diamètre 1.25 mm. Leur grande taille, comparée à l'envergure du faisceau lumineux (environ 2 mm) fait qu'elles se comportent comme de petits miroirs réfléchissant de manière importante la lumière puis provoquant une saturation instantanée de l'appareil. Ce phénomène prépondérant de réflexion du faisceau lumineux empêche alors la détection de tout phénomène de diffraction sur lequel repose, par principe, la mesure de turbidité. Le même genre de phénomène parasite peut être observé dès que la sonde est placée à proximité d'une surface réfléchissante (fond ou parois de réacteurs en verre ou en Plexiglas).

VII.3.2.3 Profils de concentration

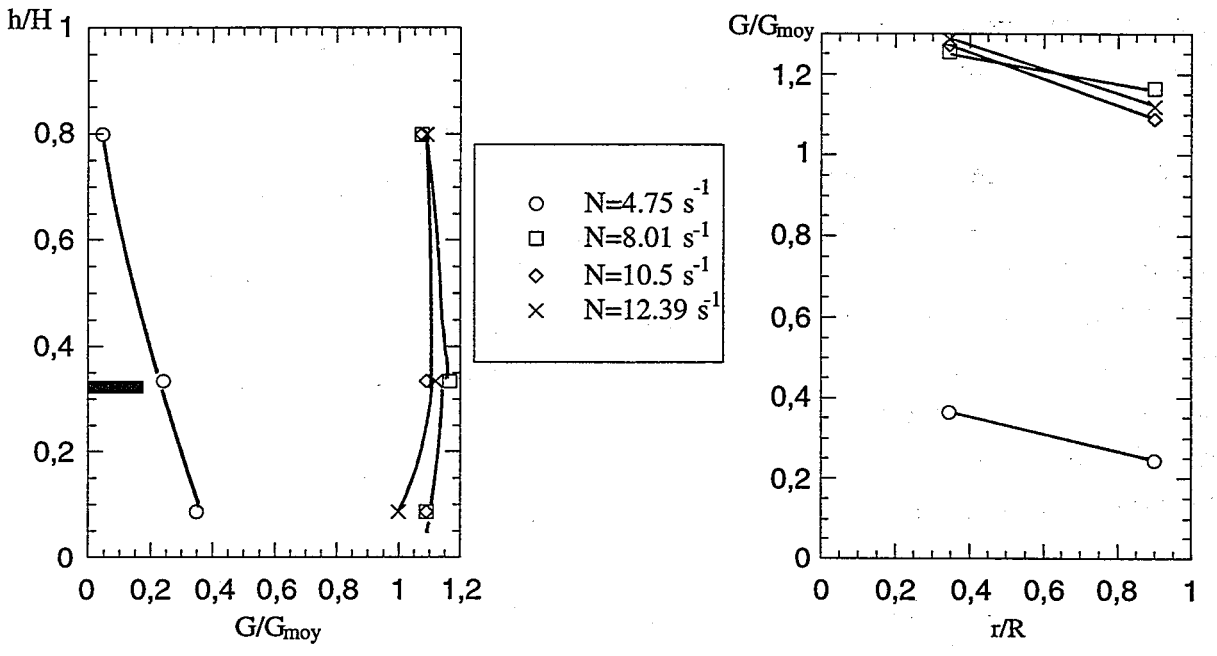
Nous avons mesuré, en différents points du réacteur, la concentration locale du solide en fonction du taux de solide et de la vitesse d'agitation. A partir de ces résultats expérimentaux, nous avons construit les profils de concentration normés (axial et radial) par rapport à la concentration moyenne. Ils sont présentés par les figures VII.5 et VII.6 respectivement pour les billes de verre de diamètre 27 µm et 201 µm.



Profil axial - r/R=0.8 Profil radial - h/H=1/3

Figure VII.5: Profils de concentration à différentes vitesses d'agitation.

dp=27µm - Cs=6 %



Profil axial - r/R=0.8 Profil radial - h/H=1/3

Figure VII.6: Profils de concentration à différentes vitesses d'agitation.

dp=201 µm - Cs=4%

Pour les fines particules (Figure VII.5), nous observons une légère décroissance de la concentration normée G/G_{moy}, dans tout le réacteur, lorsque la vitesse d'agitation devient supérieure à 5.88 s^{-1}. Ceci provient vraisemblablement d'une diminution de la concentration moyenne après accumulation du solide sur le couvercle du réacteur.

Pour l'autre diamètre (Figure VII.6), on constate, en accord avec la théorie [Rieger 1988, Barresi 1987] une légère surconcentration de solide dans le jet de décharge de la turbine (h/H=1/3). Néanmoins, ces traçages témoignent d'une homogénéisation relativement satisfaisante des particules solides pour les zones étudiées aussitôt que la vitesse d'agitation devient supérieure à 6 s^{-1} pour les particules de diamètre 27 µm et 8 s^{-1} pour les autres de diamètre 201 µm.

De plus, Rieger [Rieger 1988] a étudié, dans une réacteur standard, agité par une turbine à six pâles inclinées, les profils axiaux de concentrations au sein d'une suspension de billes de verre de diamètre 1.36 mm. Pour des conditions opératoires assez éloignées des nôtres (N=8.33 s^{-1}, concentration volumique de 2.5 % soit un rapport massique d'environ 6%), ces travaux montrent une homogénéisation médiocre du milieu avec accumulation du solide dans le jet de refoulement de la turbine (concentration 50 % plus grande que la concentration moyenne) au dépens des zones supérieures où la concentration en solide est quasi nulle. Dans notre cas (dp=1.25 mm), la situation semble a priori moins dramatique. En effet, notre vitesse d'agitation est au moins deux fois plus grande (N=18.4 s^{-1}) et l'observation à vue d'oeil de la suspension n'a montré aucune hétérogénéité évidente des concentrations du solide.

Finalement, nous en concluons que dans nos conditions d'étude du micromélange répertoriées dans le tableau VII.2, le solide est relativement bien réparti dans tout le réacteur.

VII.4 MESURES DE MICROMELANGE

La figure VII.7 reporte, pour les particules de diamètre 27 µm, le rapport de micromélange α en fonction de la concentration du solide pour différents points d'injection.

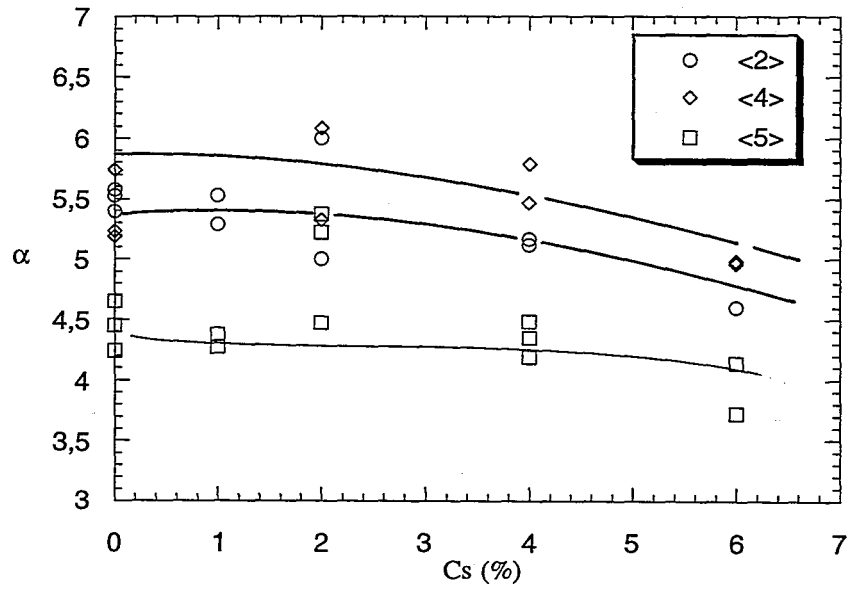


Figure VII.7:Evolution du rapport de micromélange en fonction de la concentration du solide
dp=27 µm - N=8 s^{-1}

Les valeurs de α obtenues se rangent dans l'ordre logique $(\alpha)_{<4>}>(\alpha)_{<2>}>(\alpha)_{<5>}$, en suivant la répartition spatiale de la puissance locale dissipée. Pour chaque point d'injection, la légère décroissance de α (<9%) ne nous permet pas de détecter une influence marquée du solide sur la qualité du micromélange. Ceci tend plutôt à montrer que la puissance locale dissipée dans le réacteur n'est pas suffisamment modifiée par la présence du solide pour affecter les phénomènes de micromélange.

Des résultats très similaires sont présentés figures VII.8 et VII.9 pour les particules de diamètres 201 µm et 1250 µm.

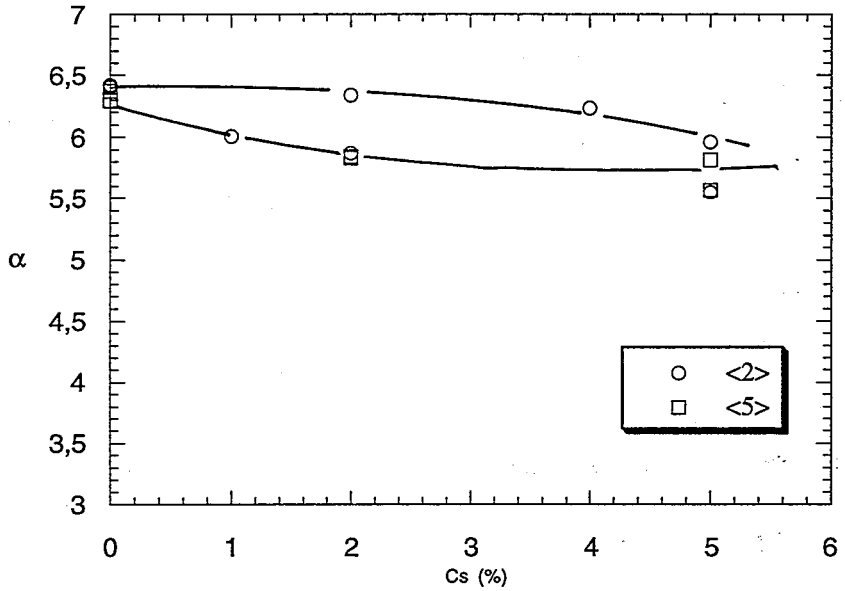


Figure VII.8: Evolution du rapport de micromélange en fonction de la concentration du solide
dp=201 µm - N=12 s^{-1}

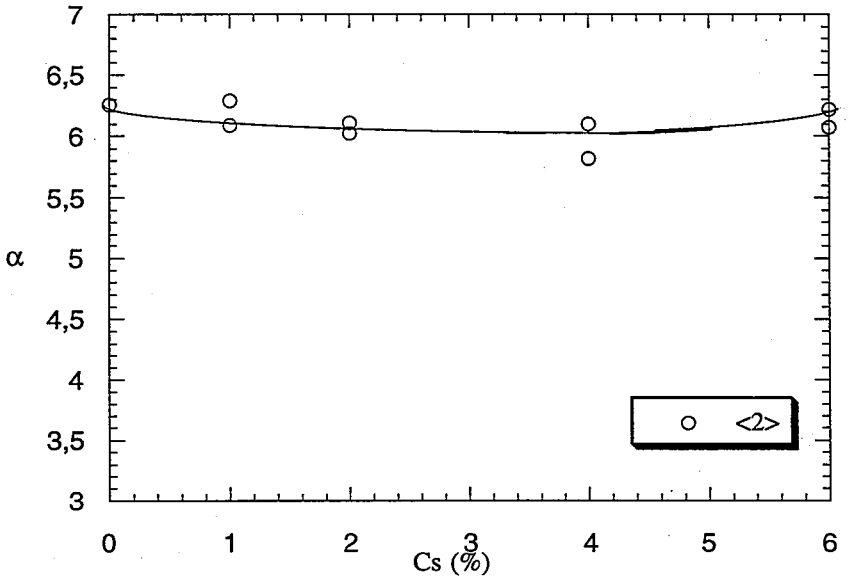


Figure VII.9: Evolution du rapport de micromélange en fonction de la concentration du solide
dp=1250 µm - N=18.4 s^{-1}

Là encore, on peut aisément constater qu'il n'apparaît aucune modification importante du micromélange due à la présence du solide. Il semblerait, qu'indépendamment de la taille des particules formant la suspension, l'ajout de solide jusqu'à une concentration de 6% en masse n'ait aucune conséquence significative sur les phénomènes de micromélange c'est à dire sur la puissance locale dissipée ε. Ajoutons que si la variation de ε est très faible, il est possible que notre système chimique ne soit pas suffisamment sensible pour la détecter. En effet, pour les concentrations en réactifs utilisées, nous avons établi précédemment (cf. chapitre V) la relation de proportionnalité suivante:

$$\alpha \propto \varepsilon^{0.16} \qquad \text{(VII.2)}$$

Le coefficient 0.16 très faible confère alors à la méthode de mesure une sensibilité réduite.

A défaut de pouvoir mesurer directement ε, L. Falk a suivi à l'aide d'un couplemètre l'évolution de la puissance P_S en fonction de la concentration du solide pour les billes de verre de diamètre 27 µm (Figure VII.10).

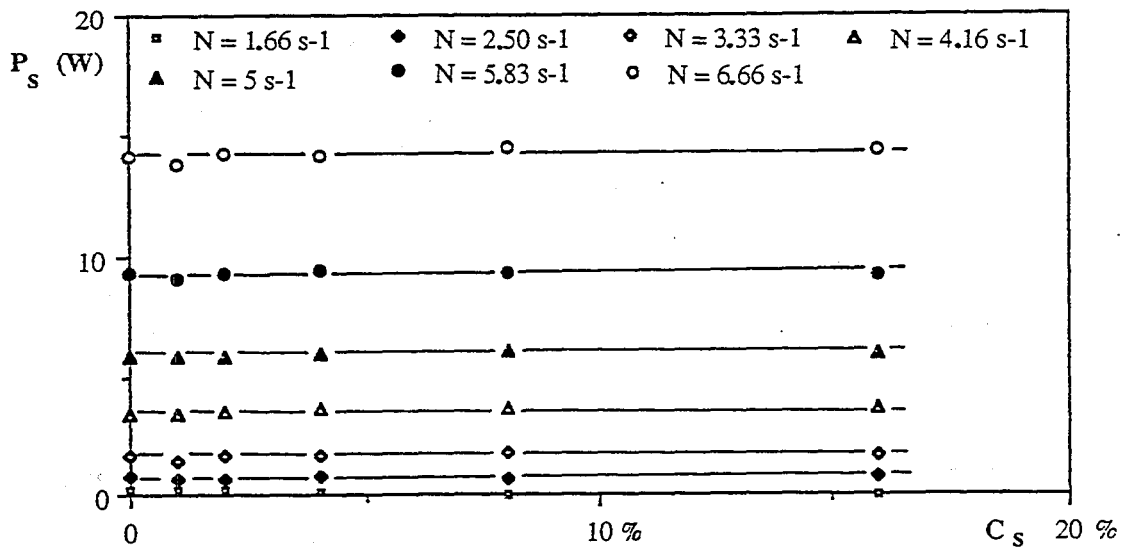


Figure VII.10: La puissance moyenne dissipée en fonction de la concentration du solide.
dp=27 µm.

Le profil obtenu (figure VII.10) ne montre aucune variation notable de P_S jusqu'à un taux de solide de 16%, ces résultats étant en accord avec les données publiées par d'autres auteurs [Bennington 1993, Drewer 1994].

La puissance moyenne P_S et la puissance moyenne massique $\overline{\varepsilon_S}$ sont liées par la relation:

$$\overline{\varepsilon_S} = \frac{P_S}{M} = \frac{P_S}{\rho_{Seq} V} \qquad \text{(VII.3)}$$

où M et V sont respectivement la masse et le volume de solution contenue dans le réacteur et ρ_{Seq} la masse volumique équivalente de la suspension.

La puissance fournie par l'agitateur étant dissipée dans le fluide seulement et P_S étant indépendant de la concentration du solide, il vient:

$$\frac{\overline{\varepsilon_S}}{\overline{\varepsilon_0}} = \frac{\rho_0}{(1 - x_v)\rho_{Seq}} \qquad \text{(VII.4)}$$

où toute grandeur concernant l'eau pure est affectée de l'indice 0.

Pour la concentration massique maximale de 6% ($x_v \cong 0.02$), nous avons donc:

$$\frac{\overline{\varepsilon_S}}{\overline{\varepsilon_0}} = \frac{1000}{0.98 \times 1061} = 0.96 \qquad \text{(VII.5)}$$

Il en résulte que, dans le domaine considéré (0%<Cs<6%), l'influence du solide sur la puissance moyenne massique dissipée $\overline{\varepsilon_S}$ peut être considérée comme négligeable.

VII.5 DISCUSSION

Nos résultats concernant la puissance dissipée moyenne étant en accord avec les résultats de la littérature, intéressons nous maintenant aux travaux déjà effectués concernant la puissance locale.

Reprenons, dans un premier temps, les travaux de Bennington et Thangavel [Bennington 1993]. Dans une démarche analogue à la nôtre, l'état de micromélange dans une suspension de fibres est caractérisé au moyen d'une méthode chimique (couplage diazoïque développée par l'équipe du professeur Bourne). Les conclusions montrent alors que l'ajout de fibres diminue la qualité du micromélange. La baisse constatée de la turbulence est, dans ce cas, attribuée aux frictions dues aux déplacement relatifs des fibres les unes par rapport aux autres. Cette explication rejoint celle de Buyevich [Buyevich 1994] qui attribue la perte d'énergie turbulente aux collisions non élastiques des particules solides. Mais, remarquons, qu'il n'est en aucun cas fait état d'une possible variation des caractéristiques rhéologiques du milieu pouvant être à la source des modifications constatées (cf. chapitre VI).

Barresi et Baldi [Barresi 1995] ont également étudié, par une méthode chimique (hydrolyse du chloroacétate d'éthyle, méthode développé par l'équipe du professeur Bourne), les effets du solide sur la turbulence. Ils ont de cette manière mesuré, dans des conditions très variées (100 μm<dp<3000 μm, $0<x_V<0.25$) l'état de micromélange dans une suspension de billes de verre (ρ_S= 2500 kg.m^{-3}) et de billes de plastique (ρ_S= 1300 kg.m^{-3}). Leur première conclusion, en accord avec nos résultats est que la sélectivité du système réactionnel est peu affectée par la présence du solide lorsque sa fraction volumique ne dépasse pas 2% ce qui correspond à un rapport massique Cs proche de 6%. Pour des solutions de solide plus chargées, l'évolution de X_S traduit une augmentation de ε puis, au delà d'une fraction volumique en solide de 10% une diminution de X_S. En d'autres termes, ces résultats expérimentaux montrent que dans une suspension liquide-solide diluée ($x_V<0.1$), la turbulence est améliorée et que dans une suspension concentrée elle est, au contraire, pénalisée.

Par ailleurs, Geisler et Mersmann [Geisler 1988] ont mesuré, dans une suspension de solide, par Anémométrie Doppler Laser le champ de vitesse fluctuante dans un réacteur agité de 5.3 litres, équipé d'une hélice marine. Ils montrent que l'ajout de solide (d_p=715 μm, x_V=0.05) entraîne une déformation visible des lignes isoénergétiques ϕ et une légère augmentation de la puissance locale dans la partie inférieure du réacteur. Concernant la zone supérieure, aucune modification évidente de ϕ n'est, en revanche, observé. Ces résultats montrant une faible évolution de ϕ et par conséquent de ε, tendraient à confirmer nos mesures de micromélange.
Du point de vue de la turbulence, Geisler et Mersmann avancent l'hypothèse que la présence de solide n'altère la cascade d'énergie turbulente et que les équations classiques établies en liquide clair ($u' \propto ND$ et $\varepsilon \propto u'^3/D$) restent valables. Au vu de ces travaux, on conçoit, effectivement, que le solide puisse suivre l'écoulement du liquide sans le perturber à condition que la concentration en solide soit faible et que les particules soient de petite taille. Mais, ce résultat nous semble, intuitivement, moins évident dès que la concentration en solide augmente ou que les particules deviennent plus grosses. En effet, la difficulté rencontrée dans ce type de système pour mettre la totalité du solide en suspension, ne constitue t'elle pas une indication de la divergence des comportements du solide et du liquide?

L'influence de la taille des particules solides a d'ailleurs été prise en compte par Gore [Gore 1989]. Selon lui, l'influence de particules solides sur la turbulence dépend en premier lieu de leur taille comparée à l'échelle intégrée des tourbillons porteurs d'énergie; les plus petites provoquent une légère diminution de l'intensité de la turbulence contrairement aux plus grosses qui l'améliorent plus fortement. La description qui est faite des phénomènes est la suivante. Si la particule est de petite taille par rapport à celle d'un tourbillon porteur d'énergie, ce dernier possède l'énergie suffisante pour l'entraîner avec lui. La particule acquiert alors, durant son déplacement, une énergie cinétique qui provient en totalité de l'énergie du tourbillon. Ainsi, tant que le tourbillon contribue au mouvement de la particule solide en lui transférant une partie de

son énergie, l'intensité de la turbulence est diminuée. En revanche, si la particule est plus grosse, les petits tourbillons porteurs d'énergie ne peuvent induire son déplacement dû essentiellement au mouvement moyen. Il se produit alors, par l'intermédiaire de la particule, un transfert d'énergie du mouvement moyen vers les tourbillons porteurs d'énergie qui a pour conséquence une augmentation de l'intensité de la turbulence. Notons que ces observations concernent principalement les systèmes gaz-solide et que pour les systèmes liquide-solide, l'influence du solide sur la turbulence est moins bien comprise.

Plus récemment, d'autres auteurs [Schreck 1993] envisagent, pour une turbulence de grille, une modification du spectre d'énergie dû au solide (600 μm<dp<710 μm) qui rompt l'équilibre entre la création des vortex et leur destruction par effets visqueux. L'influence du solide, marquée tout particulièrement aux petites échelles (domaines des grandes longueurs d'onde) se manifeste par une très légère diminution de la puissance massique dissipée pour des billes de verre (ρ_S= 2400 kg.m^{-3}). Si on les remplace par des billes de plastique (ρ_S= 1045 kg.m^{-3}), les effets du solide disparaissent.

L'ensemble de ces travaux montrent les difficultés que rencontrent les chercheurs pour préciser l'influence du solide sur la turbulence. Elle provient, en partie, de l'impossibilité de séparer les nombreuses interactions qui ont lieu simultanément: interaction liquide-liquide, liquide-solide, solide-solide. Néanmoins, pour nos conditions d'étude (suspension diluée), l'hypothèse d'une influence négligeable du solide sur la turbulence semble raisonnable.

VII.6 CONCLUSION

Après correction des effets indésirables inhérents à l'utilisation de billes de verre, la réaction iodure-iodate nous a permis d'étudier, dans un réacteur agité, les paramètres de micromélange dans des suspensions de solide relativement diluées. Dans nos conditions d'étude (20μm<dp<1300μm et 0%<Cs<6%), la présence de particules solides n'a aucune influence significative sur la qualité du micromélange c'est à dire sur la puissance locale dissipée, ce résultat étant en relatif accord avec les différentes études de la littérature. En effet, celles-ci aboutissent souvent à des effets contradictoires mais elles s'accordent, en revanche, pour conclure que dans une suspension de solide diluée, l'influence du solide sur ε est faiblement marquée, voire négligeable.

Aussi, pour l'étude des mécanismes de précipitation (cinétiques de croissance et d'agglomération) où l'on se place à des teneurs en solide volontairement faibles et où l'on considère des petits cristaux, on peut utiliser l'ensemble des données disponibles et en particulier, s'appuyer sur les cartes de ϕ établies en liquide clair pour choisir la position

adéquate des jets d'injection dans le réacteur. C'est de cette manière, à partir de résultats obtenus en liquide clair, que nous allons, dans le chapitre qui suit, déterminer les conditions hydrodynamiques de fonctionnement d'un précipiteur semi-continu.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Baldi G., R. Conti, A. Gianetto (1981), "Concentration Profiles for Solids Suspended in a Continuous Agitated Reactor", AIChE J., 27 (6), 1017-1020

Barresi A. A., G. Baldi (1995), "Turbulence modulation in a slurry stirred tank", AIDIC Conference Series, 1, 239-247

Bennington C. P. J., V. K. Thangavel (1993), "The use of mixing sensitive chemical reaction for the study of pulp fibre suspension mixing", Can. J. Chem. Eng., 71, 667-674

Buyevich Y. A. (1994), "Fluid dynamics of coarse dispersions", Chem. Eng. Sci., 49 (1), 1217-1228

Chapman C. M., A. W. Nienow, M. Cooke, J. C. Middleton (1983), " Particles - Gas - Solid mixing in Stirred vessels. Part I: Particle - Liquid Mixing", Chem. Eng. Res. Des., 61 (2), 71-81

Drewer G. R., N. Ahmed, G. J. Jameson (1994), "Suspension of high concentration solids in mechabically stirred vessels", 8th European Conf. on Mixing, Symposium Series, 136, 41

Geisler R. K., A. B. Mersmann (1988), "Local velocity distribution and power dissipation rate od suspension in stirred vessels", in 6th European Conference on Mixing, Pavia, Italy

Gore R. A., C. T. Growe (1989), "Effect of particle size on modulating turbulent intensity", Int. J. Multiphase Flow, 15, 279-285

Kneule F. (1956), "Die Prüfung von Rühren durch Löslichkeitsbestimmung", Chem. Ing. Tech., 28, 221

Midoux N., "Agitation polyphasique", cours ENSIC

Narayanam S., V. K. Bhatia, D. K. Guha, M. N. Rao (1969), "Suspension of solids by mechanical agitation", Chem. Eng. Sci., 24, 223-230

Nienow A. W. (1968), "Suspension of solid particles in turbine agitated baffled vessels", Chem. Eng. Sci., 23, 1453

Rieger F., P. Ditl, O. Havelkova' (1988), "Suspension of solid particles-concentration profiles and particle layer on the vessel bottom", in 6th European Conference on Mixing, Pavia, Italy

Schreck S., S. J. Kleis (1993), "Modification of grid-generated turbulence by solid particles", J. Fluid. Mech., 249, 665-688

Villermaux J., E. Plasari (1995), "Variations sur un précipité", La recherche, mensuel N°272 janvier.

Zwietering T. N. (1958), Chem. Eng. Sci., 8, 244-253

Chapitre VIII

CARACTERISATION DU MELANGE LORS DE LA MISE EN CONTACT DES REACTIFS DANS UN PRECIPITEUR SEMI-CONTINU

VIII.1 INTRODUCTION

Toujours en relation avec les phénomènes associés à la précipitation, ce dernier chapitre concerne les débuts de l'étude d'un précipiteur semi-continu, développé au LSGC et permettant la fabrication de silice. Le travail, effectué en collaboration avec E. Schaer [Schaer 1997], consiste à mieux connaître, pour ensuite mieux les maîtriser, les effets de mélange induit par le système de mise en contact des réactifs (jets d'impact). Ces résultats doivent nous permettre l'accès à certaines caractéristiques hydrodynamiques du précipiteur (puissance locale dissipée ε) afin de préciser les conditions de fonctionnement.

VIII.2 DESCRIPTION ET FONCTIONNEMENT DU PRECIPITEUR

VIII.2.1 Le précipiteur

Le précipiteur est schématisé ci-contre, figure VIII.1. C'est un réacteur agité de 10 litres, de diamètre interne T valant 0.234 m, muni de quatre chicanes à 90° et équipé d'une turbine Rushton 6 pales standard placé à 1/3T du fond. Le réacteur est de géométrie standard mais celui-ci fonctionnant en régime semi-continu, la hauteur de liquide évolue au cours du temps. Au sein du liquide sont placés, en position frontale, deux jets (jets d'impact) alimentés par deux pompes péristaltiques.

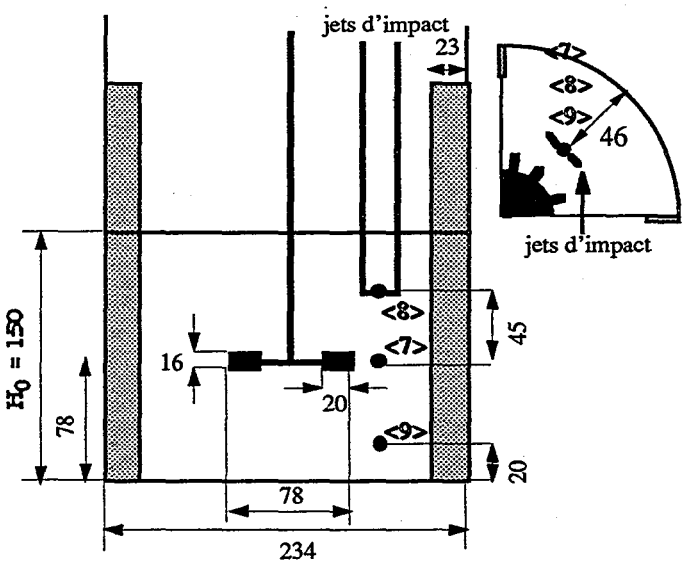


Figure VIII.1: Le précipiteur semi-continu.
(cotes en mm)

Les jets d'impact représentés schématiquement sur la figure VIII.2, assurent la mise en contact des réactifs. L'impact a lieu au centre d'une zone située entre les deux tubes d'arrivée des réactifs, dotés d'un orifice de sortie de diamètre 1 mm et projetant deux jets liquide l'un contre l'autre. Le dispositif est réglable en hauteur et en orientation azimutale.

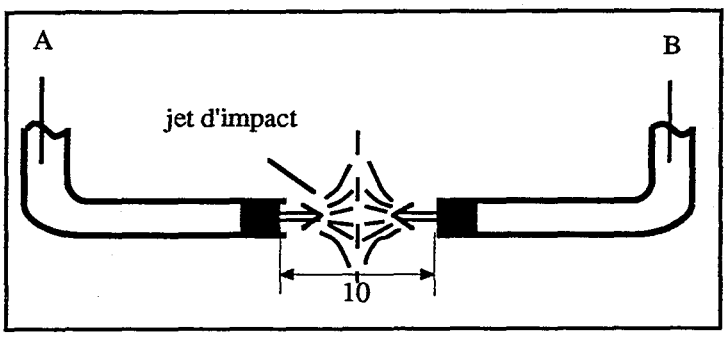


Figure VIII.2: Les jets d'impact.
(cotes en mm)

VIII.2.2 Fonctionnement du précipiteur et influence des conditions de mélange

Au cours d'une opération de précipitation, les réactifs A et B sont introduits, simultanément, au moyen des jets d'impact noyés dans le pied de cuve. Les jets réactifs se mélangent au niveau de la zone d'impact induisant l'apparition d'une zone à sursaturation élevée où se forment les premiers nucléi. Simultanément, cette zone se dilue dans le pied de cuve où la sursaturation diminue aussitôt. Interviennent alors les processus successifs de croissance et d'agglomération.

Il est maintenant prouvé [Villermaux 1988, David 1995] que le mélange est un phénomène de très grande importance dans l'opération de précipitation. En effet, le mélange initial des réactifs a, en particulier, une incidence fondamentale sur la sursaturation qui va elle même contrôler l'étape de nucléation et par conséquent la morphologie du cristal final. Un mélange efficace en sortie de jets conduit localement à une sursaturation élevée par suite, à une nucléation importante et finalement à des cristaux nombreux, petits et de taille peu dispersée. Au contraire, un mélange médiocre des jets réactifs pénalise la formation de nucléi par une sursaturation affaiblie (dilution dans le pied de cuve) et on obtient, finalement, des cristaux en moins grand nombre et de plus grosse taille.

Dans ce contexte, le but de l'étude consiste à caractériser la qualité du mélange obtenu dans le précipiteur. Nous souhaitons, en particulier, déterminer l'efficacité du système d'alimentation par jets d'impact et la comparer au cas d'un réacteur à deux alimentations séparées. En première approche, nous avons visualisé, par une méthode de coloration/décoloration, le mélange des jets d'impact. Puis, la qualité du mélange étant

intimement liée à la puissance locale dissipée ε, nous avons caractérisé le précipiteur en terme de puissance locale dissipée à l'aide de mesures qualitatives de l'état de micromélange. La mise en oeuvre du test iodure-iodate fournit, en effet, un rapport de micromélange α qui, utilisé dans un modèle de description adéquat fournit une valeur de ε.

VIII.3 CARACTERISATION DE LA QUALITE DU MELANGE

VIII.3.1 Visualisation par une méthode de coloration/décoloration

Nous avons, dans un premier temps, visualisé le comportement des jets d'impact par une méthode de coloration/décoloration. Le principe consiste simplement à injecter au moyen de l'un des jets une solution de soude tandis que par l'autre arrive une solution d'acide sulfurique de même concentration, les jets plongeant dans un pied de cuve d'eau. Ayant, au préalable, ajouté de la phénolphtaléine (à l'acide, à la base et à l'eau) dont la zone de virage se situe vers des pH de 8 - 10, le jet de soude initialement rose se décolore presque instantanément au contact du jet d'acide. Deux des clichés obtenus sont présentés figures VIII.3 et VIII.4.

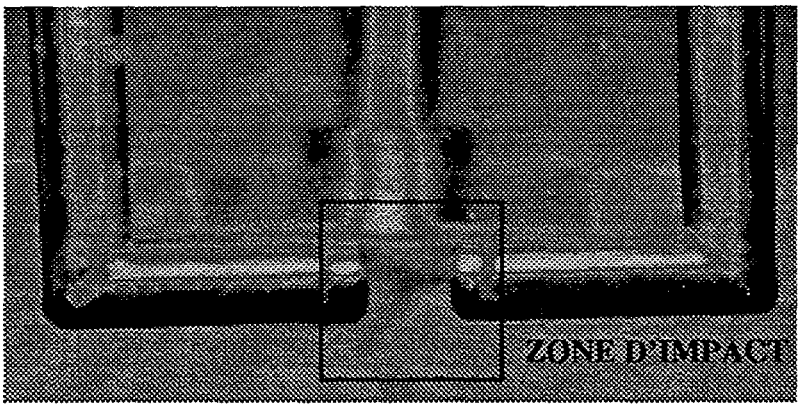


Figure VIII.3: Visualisation du contact des jets d'impact par une méthode de coloration/décoloration
$(H^+)_0$=0.01 M - $(OH^-)_0$=0.01 M - N=1.667 s^{-1} - Qt=2.2 $cm^3.s^{-1}$

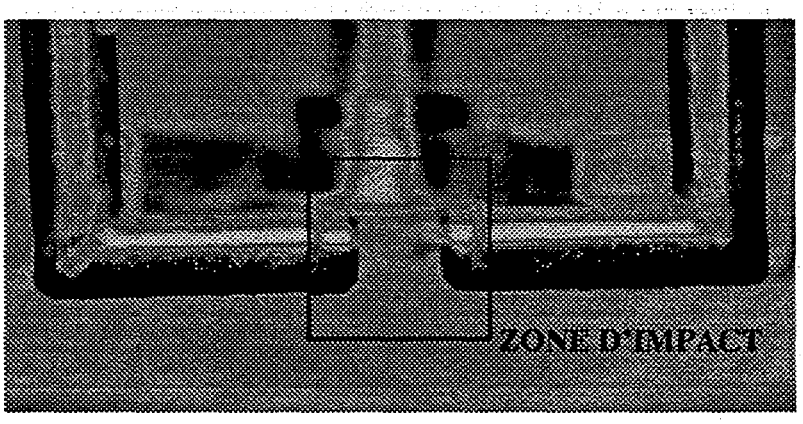


Figure VIII.4: Visualisation du contact des jets d'impact par une méthode de coloration/décoloration
$(H^+)_0$=0.01 M - $(OH^-)_0$=0.01 M - N=1.667 s^{-1} - Qt=8 $cm^3.s^{-1}$

Nous remarquons que lorsque le débit des jets augmente, la zone colorée matérialisant le jet de soude voit son volume diminuer. En effet, plus le débit des jets est important plus grandes sont les énergies cinétiques et meilleur est le mélange. En revanche, pour les vitesses d'agitation étudiées ($1.667\ s^{-1}<N<5\ s^{-1}$), nous n'avons noté aucune influence visible de N sur le phénomène de décoloration. Ceci peut être consécutif à la faible gamme des vitesses que nous avons étudiées.

VIII.3.2 Caractérisation par le système iodure-iodate

VIII.3.2.1 Mise en oeuvre du test

Concentrations des réactifs

Les solutions d'acide et d'ions iodure, iodate et borate ont, avant mélange, les concentrations caractéristiques suivantes qui correspondent aux conditions du protocole I présenté dans le chapitre II:

$$\begin{cases}(I_2)_{potentiel} = 7.10^{-3}\ M \\ (H_2BO_3^-)_0 = 0.0909\ M,\ pH = pKa_1 \cong 9.14\end{cases}$$

$$(H^+)_0 = 4\ N$$

8.5 cm^3 d'acide sulfurique sont injectés dans un pied de cuve de 6.4 litres de solution iodure, iodate et borate alors que simultanément 3.6 litres de cette même solution sont apportés par les jets d'impact (Figure VIII.5 ci-contre). Le tube d'acier servant à l'injection de l'acide a un diamètre interne de 2 mm.

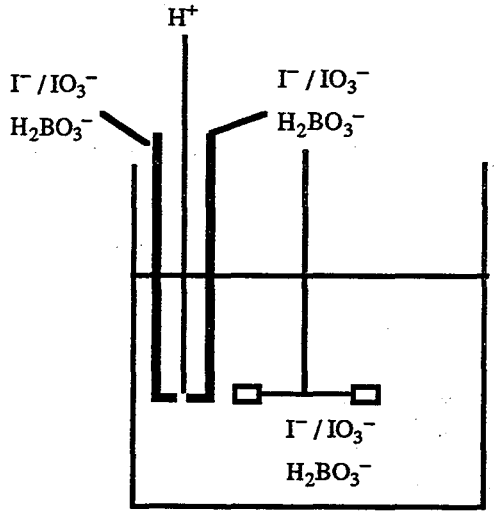


Figure VIII.5: Caractérisation de la puissance locale dissipée.

Conditions opératoires

Au cours des expériences, nous avons pris en compte l'influence des paramètres suivants:

- la vitesse d'agitation N ($3.167\ s^{-1}<N<6.667\ s^{-1}$),

- le débit total des jets Qt, chacun des jets étant traversé par un débit Qt/2 (0 $cm^3.s^{-1} \leq Qt \leq 9$ $cm^3.s^{-1}$),
- la position des jets dans le réacteur,
- la position du tube d'alimentation en acide.

A noter que les jets d'impact et le tube d'injection de l'acide sont toujours placés de façon symétrique entre 2 chicanes. Seule leur position axiale est modifiée. Les trois positions utilisées sont (Figure VIII.1):

- position <7> dans le refoulement de la turbine,
- position <8> au dessus de la turbine,
- position <9> en dessous de la turbine.

Influence du temps d'injection de l'acide

Pour travailler dans des conditions de macromélange pleinement établi, nous avons, tout d'abord, cherché de manière classique, la valeur seuil du débit d'injection d'acide sulfurique, dans des conditions de mélange défavorables (N=3.1667 s^{-1}, Qt=2.2 $cm^3.s^{-1}$, tube d'injection de l'acide en position <7>, jets d'impact en position <7>). La densité optique Do alors obtenue est présentée figure VIII.6, en fonction du temps d'injection. L'évolution observée confirme l'existence d'un palier au delà duquel seul le micromélange influe sur la valeur de α. Le temps d'injection critique étant d'environ 150 s, nous avons, par la suite, conservé un temps d'injection constant et égal à 200 s.

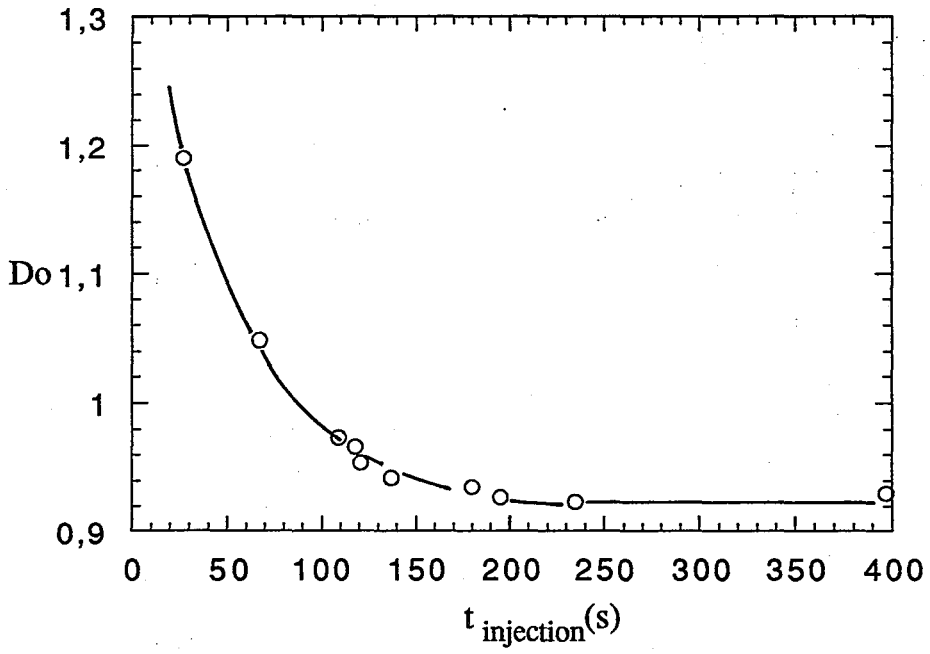


Figure VIII.6: Influence du temps d'injection de l'acide.

VIII.3.2.2 Résultats expérimentaux

Les principales tendances observées sont illustrées par les figures VIII.7, VIII.8 et VIII.9 où nous avons porté le rapport de micromélange α en fonction du débit total des jets Qt et ceci pour différentes vitesses d'agitation et différentes positions de l'injection d'acide et des jets.

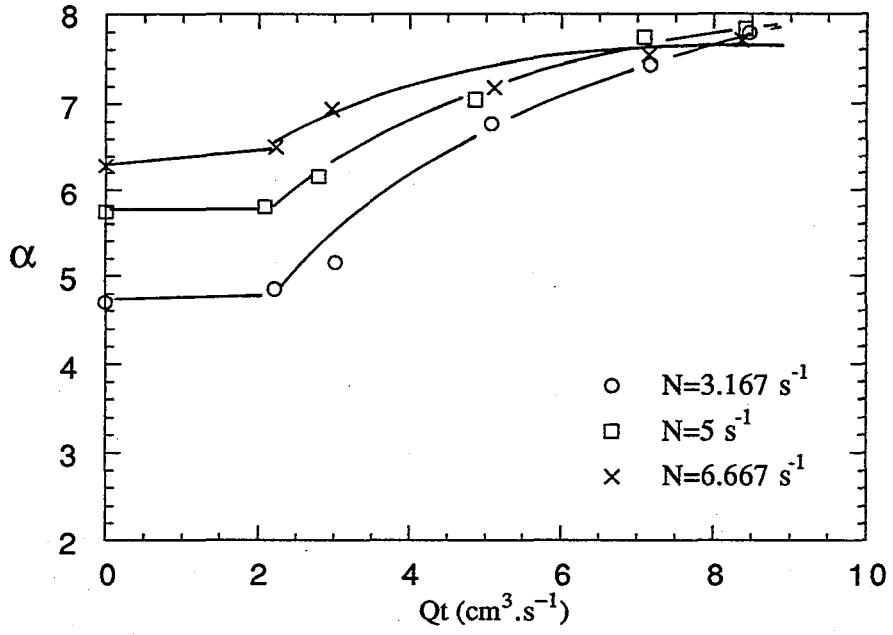


Figure VIII.7: Evolution du rapport de micromélange α en fonction du débit total des jets.
tube d'injection de l'acide en position <7> - jets d'impact en position <7>.

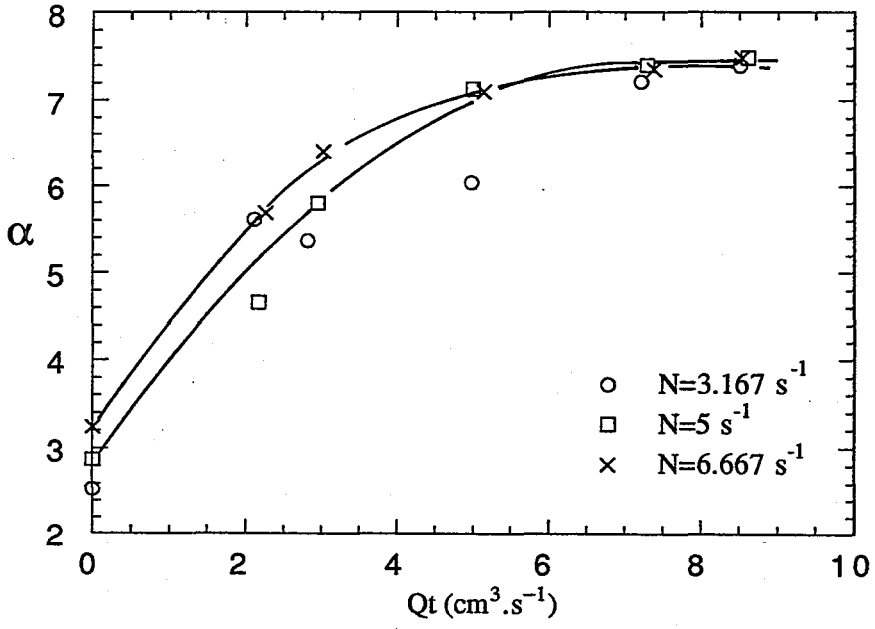


Figure VIII.8: Evolution du rapport de micromélange α en fonction du débit total des jets.
tube d'injection de l'acide en position <8> - jets d'impact en position <8>.

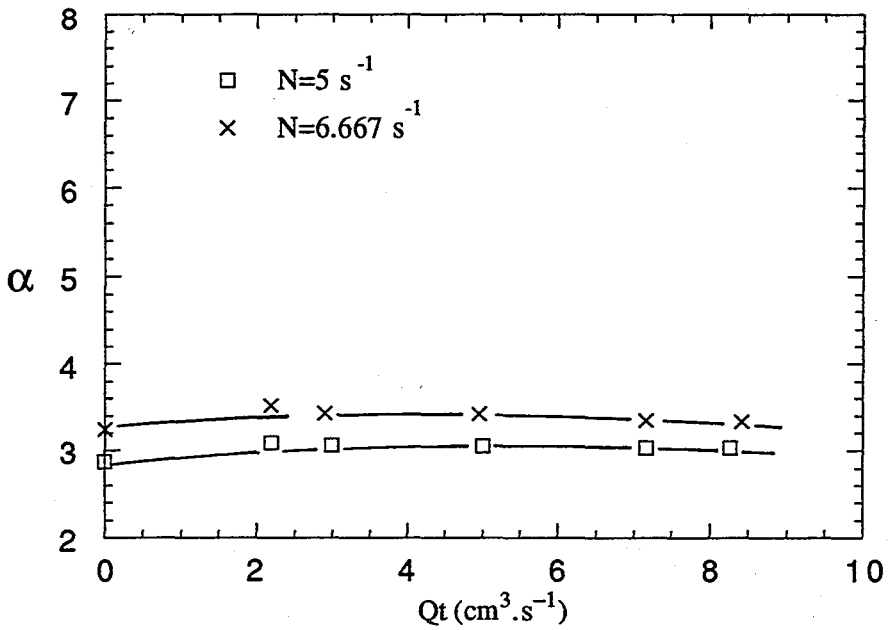


Figure VIII.9: Evolution du rapport de micromélange α en fonction du débit total des jets.
tube d'injection de l'acide en position <8> - jets d'impact en position <7>.

Lorsque les jets d'impact et l'injection d'acide sont placés à un même endroit dans le réacteur (Figure VIII.7 et VIII.8), nous mesurons l'état de micromélange au contact des jets. Cette configuration est particulièrement intéressante à étudier car elle nous permet de connaître l'état de mélange initial des jets qui est une condition décisive influant sur la qualité des futurs cristaux.

Nous observons (Figures VIII.7 et VIII.8) l'accroissement prévisible de α au fur et à mesure que le débit des jets et que la vitesse d'agitation augmentent.
Lorsque les jets sont proches du mobile d'agitation (Figure VIII.7), nous constatons que pour un débit de jets Qt très faible ($Qt \leq 2$ cm^3.s^{-1}) le débit des jets n'a aucune influence sur α qui dépend alors uniquement de la vitesse d'agitation, tendance marquée par l'étagement des courbes. Pour une valeur de débit supérieure (2 cm^3.s^{-1}<Qt<4.5 cm^3.s^{-1}), les deux paramètres (débits de jets et vitesse d'agitation) agissent simultanément sur la valeur de α. Enfin, si on continue à augmenter Qt ($Qt \geq 4.5$cm^3.s^{-1}), l'influence de l'agitation devient négligeable et l'évolution de α se fait sous le contrôle unique du débit total Qt.

Pour des jets éloignés du mobile (Figure VIII.8), nous constatons que même pour un débit total faible (Qt<2cm^3.s^{-1}) la vitesse d'agitation N n'a pas d'influence. Ces phénomènes illustrent bien la compétition des effets induits par les jets et l'agitateur qui se ramène à la comparaison des puissances dissipées par chacun d'eux. Par exemple, pour un débit de jets élevé, la puissance que les jets dissipent à leur point d'impact est bien supérieure à celle dissipée par l'agitateur et la vitesse d'agitation N n'a plus d'incidence sur α. Remarquons que dans ce cas

précis, les jets contrôlant, à eux seuls, les phénomènes de micromélange au point d'impact, la position des jets dans le réacteur n'est d'aucune conséquence sur α. C'est ce que nous observons expérimentalement en comparant les figures VIII.7 et VIII.8 pour des valeurs de Qt élevées.

En résumé, ces résultats mettent en évidence, pour la zone d'impact, trois régimes différents de mélange :

- un mélange par agitation mécanique ($Qt<2\ cm^3.s^{-1}$),
- un mélange par l'action couplée des jets et de l'agitateur ($2\ ml/s<Qt<4.5\ cm^3.s^{-1}$),
- un mélange par les jets d'impact ($Qt\geq4.5\ cm^3.s^{-1}$).

Par ailleurs, si on mesure l'état de micromélange dans une région éloignée des jets d'impact (Figure VIII.7), on remarque qu'ils n'ont plus aucune influence sur les phénomènes de micromélange qui sont alors uniquement gouvernés par l'agitation mécanique.

L'ensemble de ces observations nous mène aux premières conclusions suivantes:

- pour un débit de jets Qt suffisant, l'alimentation en réactifs par jets d'impact permet très nettement d'améliorer l'efficacité de mélange,
- l'influence des jets est ponctuelle et se limite à la proche région du point d'impact.

Précisons, maintenant, ces conclusions partielles déduites d'observations expérimentales par le calcul des puissances dissipées effectives .

VIII.3.2.3 Estimation des puissances dissipées

Nous avons calculé la puissance locale dissipée $\varepsilon_{jets+agitateur}$ par l'ensemble agitateur+jets puis l'avons comparée à celle dissipée par l'agitateur seul $\varepsilon_{agitateur}$. La détermination des puissances locales dissipées se fait directement à partir des rapports de micromélange expérimentaux α et à l'aide d'un modèle de micromélange.
Comme il a été précisé dans les chapitres IV et V, pour des fluides faiblement visqueux, le processus d'incorporation est limitant et l'expression du temps de micromélange que nous avons validée s'écrit:

$$t_m = 17.2\sqrt{\frac{\nu}{\varepsilon}} \qquad \text{(VIII.1)}$$

Nous en déduisons alors :

$$\gamma = \frac{\varepsilon_{jets+agitateur}}{\varepsilon_{agitateur}} = \left(\frac{t_{m_{agitateur}}}{t_{m_{jets+agitateur}}} \right)^2 \qquad \text{(VIII.2)}$$

A partir de mesures obtenues au point <7> à Qt=0 $cm^3.s^{-1}$, nous avons interprété les résultats précédents, en particulier, ceux présentés figure VIII.7 (jets en position <7>, injection en position <7>), en terme de rapport de puissances dissipées γ. Nous avons ensuite reporté les valeurs de γ obtenues en fonction de Qt pour différentes vitesses d'agitation (Figure VIII.10).

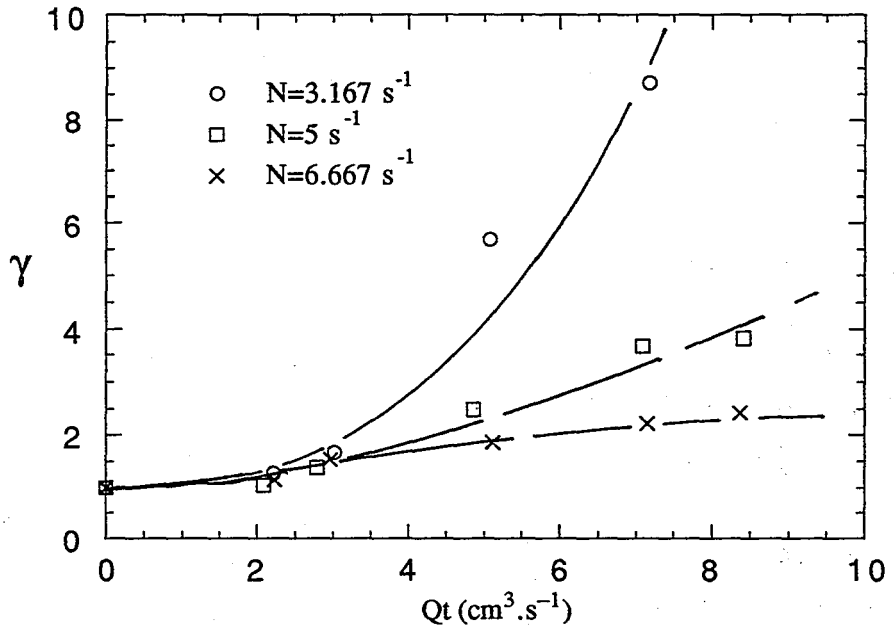


Figure VIII.10: Evolution de γ en fonction du débit total des jets.
tube d'injection de l'acide en position <7> - jets d'impact en position <7>.

Examinons l'évolution de γ pour les différents régimes de mélange décrits précédemment:

- si Qt≤2 $cm^3.s^{-1}$, γ est proche de 1 ce qui confirme le contrôle des phénomènes de micromélange par l'agitation seule, les jets étant alors dotés d'une efficacité médiocre,
- si 2 $cm^3.s^{-1}$<Qt<4.5 $cm^3.s^{-1}$, γ varie de 1 à 4 et le micromélange est simultanément réalisé par les jets et par l'agitateur,
- si Qt> 4.5 $cm^3.s^{-1}$, γ peut atteindre, aux faibles vitesses d'agitation, des valeurs élevées (proches de 10) traduisant la prédominance des jets sur l'agitateur .

Nous avons, ainsi, confirmé, de façon simple, l'efficacité du système d'alimentation par jets d'impact dont la qualité principale est de permettre la création locale d'une zone très dissipative.

VIII.3.3 Conséquences sur le fonctionnement du précipiteur

Voyons maintenant dans quelles conditions le système par jets d'impact peut s'adapter au cas de la précipitation de la silice. Les critères retenus attestant d'un fonctionnement satisfaisant du précipiteur restent:

- un mélange initial des réactifs efficace permettant un bon déroulement de la nucléation,
- une bonne reproductibilité des résultats en terme de surface spécifique.

E. Schaer [Schaer 1997] a réalisé, pour des conditions voisines des nôtres ($5\ s^{-1}<N<8.33\ s^{-1}$, $4\ cm^3.s^{-1}<Qt<7\ cm^3.s^{-1}$, jets d'impact en position <7> et <8>), des expériences de précipitation de la silice. Pour que les jets d'impact aient une bonne efficacité, il choisit un débit total Qt supérieur à $6\ cm^3.s^{-1}$. Cependant, il montre la formation de gel conséquente à une cinétique d'agglomération très rapide due à une trop faible dispersion des nucléi, dans le pied de cuve, après leur formation. L'obtention de gel n'a pu être évitée pour des débits de jets supérieurs à $6\ cm^3.s^{-1}$ et ceci quelque soit la position des jets et la valeur de la vitesse d'agitation prise dans la gamme étudiée. Par conséquent, E. Schaer choisit de travailler dans une configuration favorisant l'action de l'agitateur pour obtenir un meilleur mélange des jets dans le pied de cuve et ainsi une meilleure dispersion des nucléi. Pour cette raison, il positionne les jets au voisinage de l'agitateur (position <7>) et opte pour un débit de jets Qt moyen et égal à $5\ cm^3.s^{-1}$.

Le système d'alimentation par jets d'impact offre une bonne efficacité de mélange des jets qui est particulièrement intéressante dans la conduite des réactions de précipitation. Cependant, il est nécessaire de le coupler à une agitation mécanique pour permettre l'homogénéisation du réacteur et éviter la formation de gel.

La qualité du mélange ne contrôle cependant pas à elle seule le déroulement du processus de précipitation. Un autre paramètre aussi très important est l'efficacité de contact des réactifs frais. En effet, la turbine contribue au mélange par un apport de puissance mais si on augmente trop fortement la vitesse d'agitation, la vitesse débitante induite par le mobile empêche les jets de se rencontrer et leur contact est peu efficace. Nous avons commencé à développer une méthode chimique de caractérisation du contact de deux jets. Les premiers résultats dont l'interprétation est difficile, sont répertoriés en annexe C. Cela montre la complexité des phénomènes mis en jeu.

VIII.4 CONCLUSION

L'utilisation du test iodure-iodate a permis la caractérisation de l'état de mélange dans la zone utile du précipiteur semi-continu. Nous avons de cette manière vérifié l'efficacité du système d'alimentation par jets d'impact. Ce système permet de créer localement des zones très dissipatives où la bonne qualité du mélange obtenue peut être particulièrement intéressante dans la conduite des réactions de précipitation. Cependant, lors de la précipitation de la silice, il s'est avéré nécessaire de le coupler à une bonne agitation mécanique pour permettre l'homogénéisation du réacteur afin d'éviter la formation de gel.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

David R., Klein (1995), "Reaction Cristallization", Cristallization Technology Handbook, chapitre V, édité par Mersmann, Edition Marcel Dekker, Inc, 259-400

Schaer E. (1997), "Conception d'un procédé de production de particules filtrables et redispersables. Application à la silice", thèse INPL Nancy.

Villermaux J., R. David (1988), "Effet du micromélange sur la précipitation", Journal de chimie physique, 85 (2), 273-279

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Cette étude amène aux conclusions et perspectives suivantes.

La caractérisation du micromélange par voie chimique est une technique non seulement peu coûteuse mais aussi adaptable à un large éventails de mélangeurs; aux mélangeurs efficaces ou médiocres ainsi qu'aux mélangeurs fonctionnant en régime fermé ou continu. Nous avons montré (chapitre II) que la qualité des résultats obtenus était intimement liée aux choix des conditions chimiques d'utilisation (concentrations des réactifs, pH de la solution tampon). C'est en étudiant le comportement du système réactionnel lorsque l'on modifie les conditions de mise en oeuvre que nous avons pu établir une méthode "clef en main" de caractérisation du micromélange.

Nous avons également étudié en détails la cinétique de la réaction de formation d'iode. En accord avec les résultats de la littérature, nous avons établi une loi cinétique d'ordre global 5, les ordres partiels étant respectivement 2, 2 et 1 par rapport aux ions hydronium, iodure et iodate. La réaction mettant en jeu des processus élémentaires entre ions, nous avons aussi pris en compte l'influence de la force ionique du milieu sur la cinétique en opérant en présence d'un sel inerte (K_2SO_4) et montrons un ralentissement de la réaction lorsque la force ionique augmente.

Chaque expérience de micromélange permet d'obtenir un rapport de micromélange α donnant lieu à deux types d'interprétation.
Une première interprétation peut être menée directement par comparaison des valeurs de α obtenues pour un même protocole expérimental. De cette manière, on évalue qualitativement l'efficacité du mélangeur, le plus performant se reconnaissant par la valeur de α la plus élevée. Ainsi, nous pouvons, aussitôt après l'expérience, estimer la qualité du micromélange assuré par le système d'agitation.
Nous procédons, ensuite, à une deuxième interprétation qui consiste à extraire au moyen de α, et par l'intermédiaire d'un modèle de micromélange adapté, le temps de micromélange t_m, paramètre quantitatif reflétant l'état de micromélange.
L'interprétation des résultats du test iodure-iodate dans l'eau par le modèle d'incorporation a donné entière satisfaction. Non seulement nous avons pu expliquer les diverses évolutions expérimentales du rapport de micromélange α dans des conditions très variées (différentes concentrations de réactifs, plusieurs positions du point d'injection et diverses capacités de réacteurs) mais les temps de micromélange t_m déterminés sont aussi en accord avec l'expression du temps d'incorporation t_I établie à partir de la théorie de la turbulence. Ainsi, pour des fluides faiblement visqueux, le temps de micromélange varie en fonction de la viscosité cinématique ν

et de la puissance locale dissipée ε selon $t_m \propto \sqrt{\frac{\nu}{\varepsilon}}$.

Nous en concluons que les éléments de la mécanique des fluides (théorie de la turbulence, analyse spectrale des champs de vitesse et de concentration) et les modèles phénoménologiques de mélange sont deux approches différentes mais complémentaires qui, réunies donnent une description cohérente et complète des phénomènes de mélange et de micromélange. Les méthodes chimiques de caractérisation du micromélange et en particulier le système iodure-iodate que nous avons développé constituent aussi de véritables sondes "moléculaires" de caractérisation de l'état de micromélange.

En s'appuyant sur ces premiers travaux, nous avons étendu notre investigation aux milieux visqueux et aux suspensions liquide-solide dans le but d'appréhender l'influence du micromélange dans les réactions de polymérisation et de précipitation.

En particulier pour l'étude des milieux visqueux, la glycérine s'est avérée être un viscosifiant adapté à la réaction test de par son comportement Newtonien et son inertie chimique vis à vis du système réactionnel. Son ajout en grande quantité (jusqu'à 90% en masse) nous a permis d'atteindre la viscosité maximale de 170.10^{-3} Pa.s. Nous avons de cette manière pu mettre en évidence le ralentissement des mécanismes de micromélange conséquent à la résistance croissante des mécanismes diffusionnels lorsque la viscosité augmente. Nous avons donc développé un modèle couplé qui prend en compte à la fois l'étape d'incorporation et celle de diffusion. Il décrit relativement bien nos résultats expérimentaux mais il nous paraîtrait, cependant, intéressant de réaliser quelques expériences complémentaires dans un mélangeur très dissipatif permettant de rester en régime turbulent et de s'affranchir des problèmes que pose l'estimation de la puissance locale dissipée lorsque le régime est intermédiaire.

Pour les suspensions liquide-solide, nous avons identifié les points délicats consécutifs à l'ajout de bille de verre et avons, de cette manière, pu montrer que dans une suspension de solide relativement diluée (rapport massique du solide inférieur à 6%) et pour les tailles de bille utilisées (diamètre moyen variant de 20 à 1300 μm), la présence de solide n'influe pas de manière significative sur la qualité du micromélange.

Enfin, nous avons montré que le système iodure-iodate peut servir d'indicateur de puissance locale dissipée. Nous avons pu ainsi caractériser un précipiteur semi-continu en terme de puissance locale dissipée et choisir les conditions de fonctionnement permettant l'obtention de silice sans formation de gel. Toute la complexité de la conduite d'un réaction de précipitation dans le réacteur étudié (cuve agitée et jets d'impact) provient, en réalité, de la superposition des problèmes de mélange et de mise en contact des réactifs frais. Nous avons commencé à développer une méthode chimique de caractérisation de l'efficacité de contact de deux jets mais une interprétation simple des phénomènes s'avère, pour l'instant, difficile sans le

développement d'un modèle d'interactions jet/jet et jet/pied de cuve. C'est dans cette voie que nous souhaitons poursuivre nos efforts.

Dans l'avenir, nous pourrons également appliquer la réaction test à un cas concret de cristallisation ou de précipitation. Ce travail consistera à étudier de façon précise l'influence de l'efficacité du micromélange sur la morphologie et la distribution de taille des cristaux formé ou dans le second cas, sur la distribution de masses molaires du polymère. Nous pourrons alors proposer de nouveaux modes de mise en contact, de nouveaux mélangeurs plus performants...

Un autre axe à développer serait de coupler les méthodes chimique et optique de caractérisation du mélange. Ceci consisterait à mesurer in situ et en temps réel la formation d'iode. Nous pourrons ainsi suivre précisément le déplacement, les déformations d'un panache réactif et bénéficier, de cette manière, des avantages des deux méthodes:

- la méthode chimique présente une bonne résolution spatiale et permet de "voir" de très fines échelles (jusqu'à quelques micromètres),
- la méthode optique mesure les phénomènes transitoires et permet de suivre le devenir d'un agrégat.

Enfin, dans quelles mesures, en terme d'échelle, l'analogie reste-t-elle permise entre les mécanismes d'homogénéisation d'un champ de concentration et ceux assurant l'homogénéisation d'un gradient thermique? Qu'en advient-il, par suite, d'un concept de micromélange thermique?

ANNEXE A

MODELISATION
MISE EN EQUATIONS ET RESOLUTION

Dans le corps principal du manuscrit, nous nous sommes limités aux équations générales des modèles en raisonnant toujours par rapport à l'espèce j (cf. chapitre IV). Nous souhaitons maintenant préciser les équations bilans pour l'ensemble des espèces du système iodure-iodate et indiquer une méthode de résolution. Nous présenterons tout d'abord le cas simple du modèle d'incorporation (le modèle IEM présentant des équations très proches) puis le cas plus complexe du modèle de diffusion.

A.1 LE MODELE D'INCORPORATION

Le système iodure-iodate repose sur le système réactionnel suivant:

$$H_2BO_3^- + H^+ \rightarrow H_3BO_3 \qquad \{1\} \qquad (A.1)$$

$$5I^- + IO_3^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O \qquad \{2\} \qquad (A.2)$$

$$I_2 + I^- \rightleftarrows I_3^- \qquad \{3\} \qquad (A.3)$$

Les lois cinétiques des réactions {1}, {2} et {3} s'écrivent respectivement sous la forme (cf. chapitre III):

$$\begin{cases} r_1 = k_1(H^+)(H_2BO_3^-) \\ r_2 = k_2(H^+)^2(I^-)^2(IO_3^-) \\ r_3 = k_3^+(I^-)(I_2) - k_3^-(I_3^-) \end{cases} \qquad (A.4)$$

Pour chaque espèce j, le débit net de production $\mathcal{R}_j$ vaut:

$$\mathcal{R}_i = \sum_i \nu_{ij} r_i \qquad (A.5)$$

où ν_{ij} est le coefficient stoechiométrique de l'espèce j dans la réaction {i}.

L'équation générale du modèle relative à l'espèce j est:

$$\frac{dC_j}{dt} = \frac{1}{g(t)}\frac{dg(t)}{dt}\left(C'_j - C_j\right) + \mathcal{R}_j \qquad (A.6)$$

où C'_j est la concentration de l'espèce j avant mélange

En écrivant cette équation bilan pour l'ensemble des espèces, nous obtenons le système d'équations différentielles suivant:

$$\begin{aligned}
\frac{dC_{H^+}}{dt} &= -\frac{1}{g(t)}\frac{dg(t)}{dt}C_{H^+} - r_1 - 6r_2 \\
\frac{dC_{H_2BO_3^-}}{dt} &= \frac{1}{g(t)}\frac{dg(t)}{dt}\left(C'_{H_2BO_3^-,0} - C_{H_2BO_3^-}\right) - r_1 \\
\frac{dC_{I^-}}{dt} &= \frac{1}{g(t)}\frac{dg(t)}{dt}\left(C'_{I^-,0} - C_{I^-}\right) - 5r_2 - r_3 \\
\frac{dC_{I_2}}{dt} &= -\frac{1}{g(t)}\frac{dg(t)}{dt}C_{I^-} - 3r_2 - r_3 \\
\frac{dC_{I_3^-}}{dt} &= \frac{1}{g(t)}\frac{dg(t)}{dt}C_{I_3^-} + r_3
\end{aligned} \tag{A.7}$$

La vitesse de la réaction {2} r_2 dépend fortement de la force ionique I. Aussi, nous calculons pour la zone d'incorporation les concentrations des ions spectateurs tels que K^+, Na^+ et SO_4^{2-} en écrivant des équations similaires:

$$\begin{aligned}
\frac{dC_{K^+}}{dt} &= \frac{1}{g(t)}\frac{dg(t)}{dt}\left(C_{K^+,0} - C_{K^+}\right) \\
\frac{dC_{Na^+}}{dt} &= -\frac{1}{g(t)}\frac{dg(t)}{dt}\left(C_{Na^+,0} - C_{Na^+}\right) \\
\frac{dC_{SO_4^-}}{dt} &= \frac{1}{g(t)}\frac{dg(t)}{dt}C_{SO_4^-}
\end{aligned} \tag{A.8}$$

Ce genre de système d'équations non linéaires à coefficients variables peut se résoudre par des méthodes simples comme la méthode d'Euler et la méthode de Rungekutta du 4eme ordre.

Lorsque l'acide est complètement consommé (C_{H^+}=0 M), nous calculons l'indice de ségrégation X_S:

$$X_S = \frac{C_{I_2} + C_{I_3^-}}{C_{H^+,0}} g(t)\left[2 + \frac{C'_{H_2BO_3^-0}}{3\,C'_{IO_3^-0}}\right] \tag{A.9}$$

A.2 LE MODELE DE DIFFUSION

Rappelons l'équation bilan de matière relative à l'espèce j pour un processus purement diffusionnel (cf. chapitre IV):

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = \mathcal{D}_j \frac{\partial^2 C_j}{\partial x^2} + \mathcal{R}_j \qquad (A.10)$$

Ce type d'équation peut être résolu par la méthode des volumes finis. Cette méthode permet, dans un premier temps, de passer d'un système d'équations aux dérivées partielles à un système algébrique discrétisé équivalent. La discrétisation implique l'utilisation d'un nombre fini de valeurs calculées en certains points du système appelés *noeuds*. Chaque noeud caractérise un petit volume qui l'entoure: le volume de contrôle ou *maille*. La définition des volumes de contrôle et des noeuds constitue le *maillage*.
Dans un deuxième temps, le système d'équations algébriques est résolu pour avoir accès aux valeurs des variables du système en chaque noeud.

A.2.1 Le maillage

La constitution d'un maillage adapté à la zone à modéliser nécessite d'intégrer la géométrie du système de manière à prendre en compte les zones où les gradients d'extensités sont les plus importants. Nous avons donc choisi de construire un maillage cylindrique à pas variable (Figure A.1) pour lequel le nombre de noeuds est plus important au voisinage de l'interface de la goutte d'acide et de la solution iodure, iodate et borate.

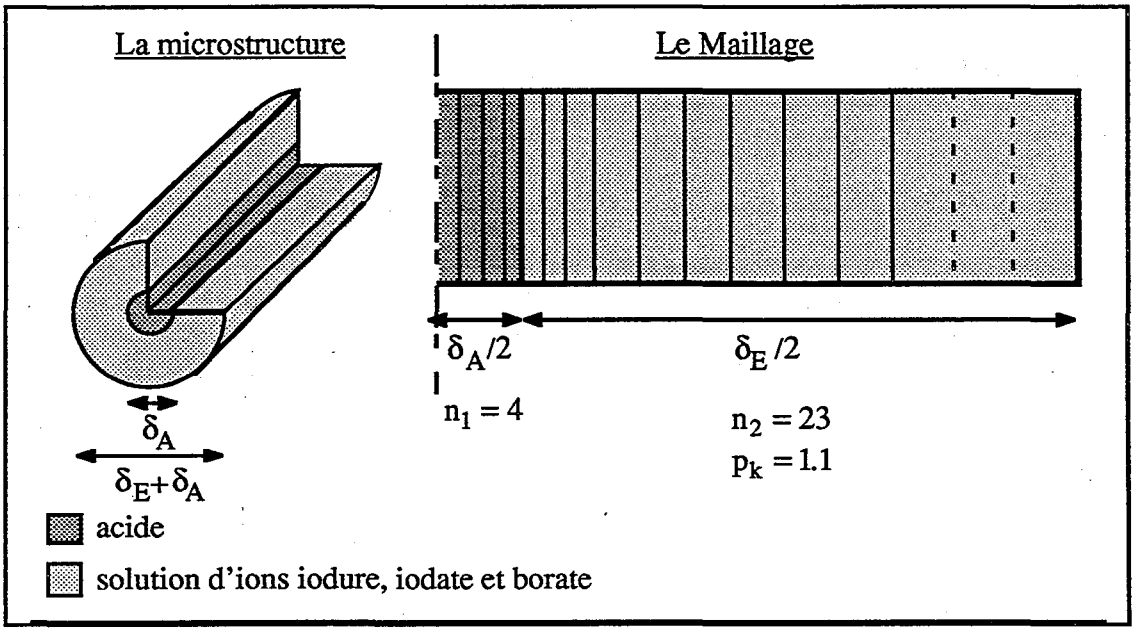


Figure A.1 : Le maillage

La demie goutte d'acide est divisée en 4 mailles identiques alors que la zone correspondant à la solution iodure-iodate et borate qui l'entoure comprend 23 mailles dont l'épaisseur augmente (lorsque x augmente) suivant une suite géométrique de raison p_k=1.1.
Il est important, lors du choix des paramètres de maillage, de considérer leur influence sur le temps et la précision du calcul. Le maillage optimum est celui dont le nombre de mailles est le plus petit possible, mais qui décrit néanmoins le système de façon exacte. On détermine cet optimum par expérimentation numérique: à partir de l'optimum, une augmentation du nombre de noeuds ne doit pas avoir d'influence sensible sur les résultats.

A.2.2 La discrétisation des équations

Le système d'équations algébriques découle de l'équation aux dérivées partielles (A.10). Dans le formalisme des volumes finis, les notations Sud (S), Nord (N), Est (E) et Ouest (W) désignent les noeuds voisins immédiats d'un noeud (P) et les lettres minuscules s, n, e et w les faces correspondantes de la maille P (Figure A.2).

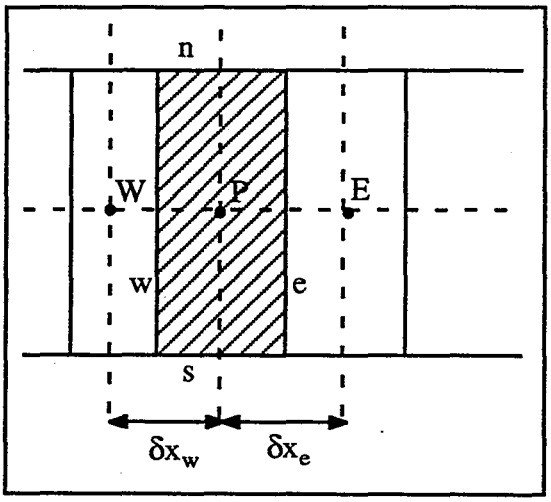


Figure A.2: Notations utilisées en volumes finis pour le traitement de la maille P.

Le bilan de matière peut s'écrire comme toute équation de bilan de la façon suivante:

$$\text{entrée} + \underbrace{\text{création}}_{\text{production chimique}} = \text{sortie} + \text{accumulation}$$

Par la méthode explicite où l'on suppose connues l'ensemble des variables à l'instant t et en tous points, il vient pour l'espèce j:

$$\mathcal{J}_j S_e \frac{C_{jE}{}^t - C_{jP}{}^t}{\delta x_e} + \mathcal{R}_j V_P{}^{t+\Delta t} = \mathcal{J}_j S_w \frac{C_{jP}{}^t - C_{jW}{}^t}{\delta x_w} + \left(\frac{C_{jP}{}^{t+\Delta t} - C_{jP}{}^t}{\Delta t} \right) V_P$$

Cette expression discrétisée du bilan de matière de l'espèce j dans chaque maille peut se mettre

sous la forme:

$$C_{jP}^{t+\Delta t} = a_E C_{jE}^{t} + a_W C_{jW}^{t} + (1 - a_E - a_W) C_{jP}^{t} + \underbrace{\mathcal{R}_j \Delta t}_{\text{terme source } S_j} \qquad (A.11)$$

$$\text{où } a_E = \frac{\mathcal{D}_j}{dx_e} \frac{S_e}{V_P} \Delta t \text{ et } a_W = \frac{\mathcal{D}_j}{dx_w} \frac{S_w}{V_P} \Delta t$$

L'inconvénient principal de la méthode explicite est qu'elle nécessite de choisir un pas de temps Δt suffisamment petit, sinon la solution de l'équation devient instable.

A.2.3 Linéarisation des termes sources

Il est en général avantageux de linéariser les termes sources pour assurer la convergence du code numérique ou l'accélérer. Cette étape de linéarisation consiste à écrire tout terme source S_j sous la forme:

$$S_j = Sc_j + Sp_j C_j \qquad (A.12)$$

Un critère de stabilité de la méthode des volumes finis impose:

$$\begin{cases} Sc_j \geq 0 \\ Sp_j \leq 0 \end{cases} \qquad (A.13)$$

ce qui dans certains cas n'est pas évident à réaliser .

L'équation A.11 s'écrit alors:

$$C_{jP}^{t+\Delta t} = \frac{a_E C_{jE}^{t} + a_W C_{jW}^{t} + (1 - a_E - a_W) C_{jP}^{t} + Sc}{1 - Sp_j} \qquad (A.14)$$

Pour chaque espèce du système iodure-iodate, nous proposons les linéarisations suivantes des termes sources:

$$H^+ : \mathcal{R} = -r_1 - 6r_2 \begin{cases} Sc = 0 \\ Sp = -k_1(H_2BO_3^-) - 6k_2(H^+)(I^-)^2(IO_3^-) \end{cases}$$

$$H_2BO_3^- : \mathcal{R} = -r_1 \begin{cases} Sc = 0 \\ Sp = -k_1(H^+) \end{cases}$$

$$I^- : \mathcal{R} = -5r_2 - r_3 \begin{cases} Sc = k_3^-(I_3^-) \\ Sp = -5k_2(H^+)(I^-)(IO_3^-) - k_3^+(I_2) \end{cases}$$

$$I_2 : \mathcal{R} = 3r_2 - r_3 \begin{cases} Sc = 3k_2(H^+)(I^-)^2(IO_3^-) + k_3^-(I_3^-) \\ Sp = -k_3^+(I^-) \end{cases} \qquad (A.15)$$

$$I_3^- : \mathcal{R} = r_3 \begin{cases} Sc = k_3^+(I^-)(I_2) \\ Sp = -k_3^- \end{cases}$$

A.2.4 Résolution

La résolution du système s'effectue par itération du processus résolvant séquentiellement les équations bilans. A chaque itération, nous vérifions le bilan matière global. Lorsque l'acide est entièrement consommé, nous calculons l'indice de ségrégation X_S:

$$X_S = \frac{\sum_i \left(C_{I_2,i} + C_{I_3^-,i}\right) V_i}{C_{H^+,0} V_{A0}} \qquad (A.16)$$

avec V_i: le volume de la maille i

V_{A0}: le volume initiale de la goutte d'acide

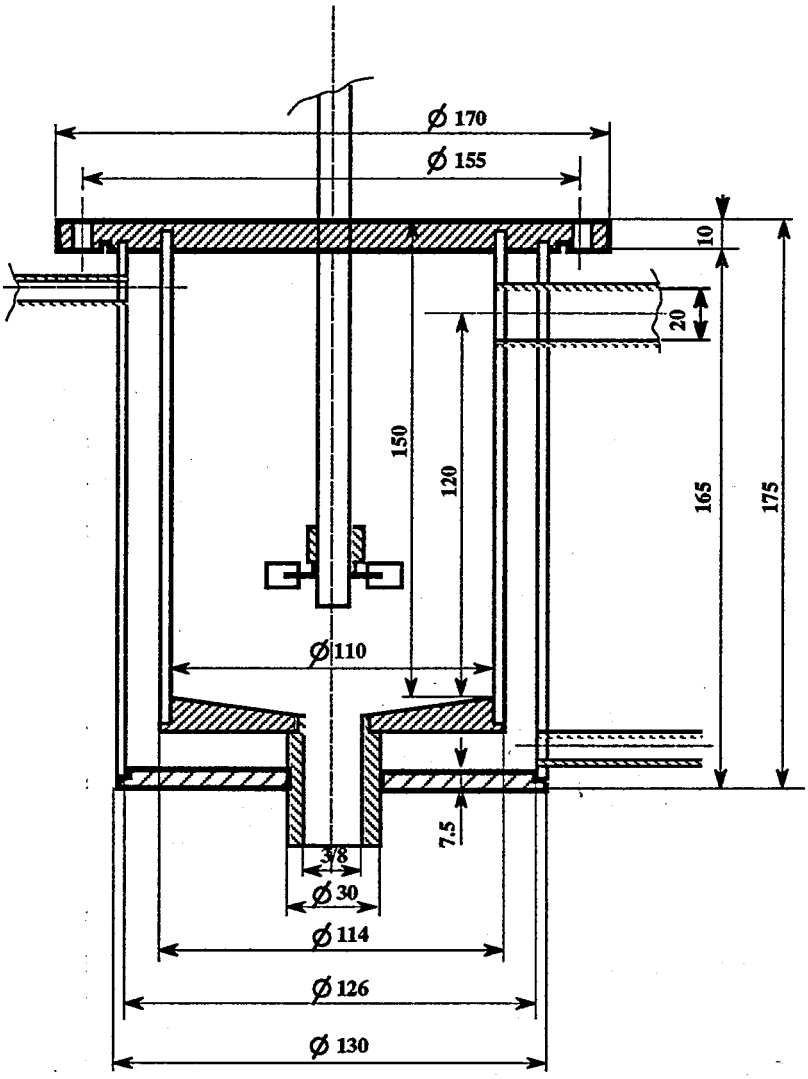
C_{ji}: la concentration de l'espèce j dans la maille i

ANNEXE B

DESCRIPTION TECHNIQUE DES REACTEURS

Cette partie concerne la description technique des réacteurs agités dans lesquels nous avons réalisé les mesures de micromélange avec le système iodure-iodate. Pour chacun d'entre eux, nous présentons une vue en coupe transversale ainsi qu'un tableau récapitulatif des différents materiaux qui le constitue. Nous précisons également la géométrie des mobiles d'agitation utilisés qui sont: une turbine Rushton et une hélice TTP.

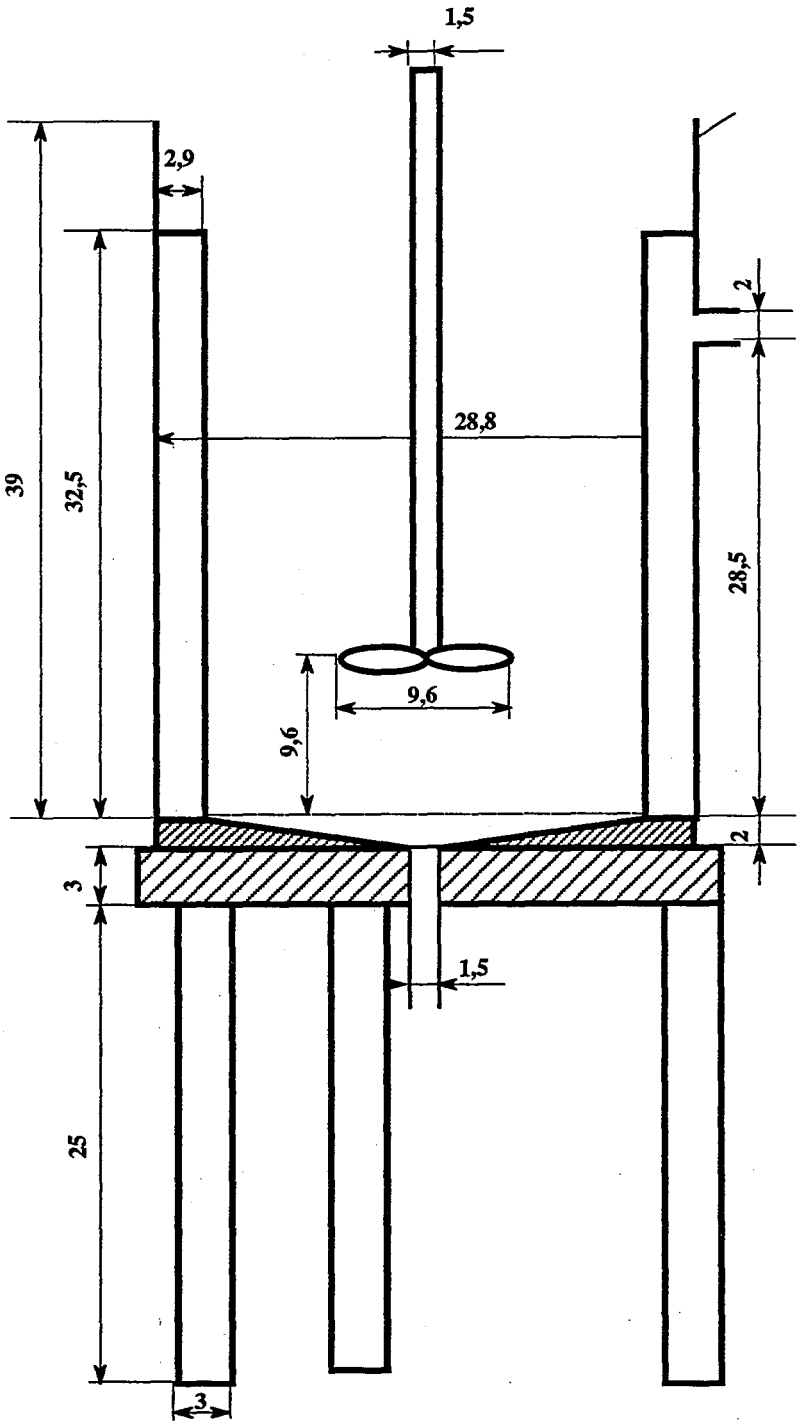
B.1 LE REACTEUR DE 1 LITRE



élément	cuve	chicanes	couvercle	mobile d'agitation
matériau	acier inox	acier inox	plexiglass	acier inox

Figure B.1: Le réacteur standard de 1 litre.
(cotes en mm)

B.2 LE REACTEUR DE 20 LITRES

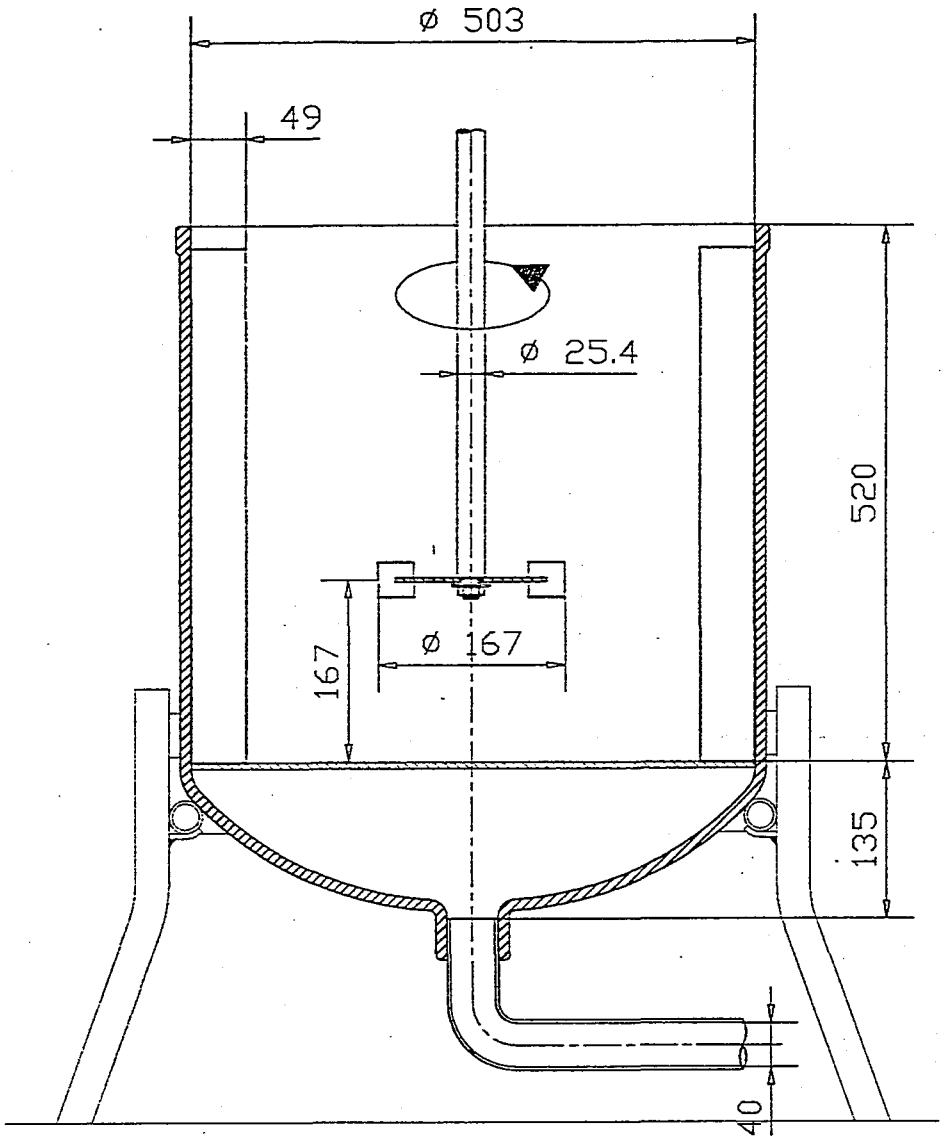


élément	cuve	chicanes	fond de cuve	mobile d'agitation
matériau	plexiglass	plexiglass	PVC	acier inox

Figure B.2: Le réacteur standard de 20 litres.

(cotes en mm)

B.3 LE REACTEUR DE 100 LITRES



élément	cuve	chicanes	fond plat	mobile d'agitation
matériau	verre	PVC	PVC	acier inox

Figure B.3: Le réacteur standard de 100 litres.

(cotes en mm)

B.4 LES MOBILES D'AGITATION

Nous avons presque toujours travaillé dans un réacteur agité standard équipé d'une turbine Rushton 6 pales standard (Figure B.5). C'est seulement de manière ponctuelle, lors de l'étude du micromélange dans une suspension liquide-solide (cf. chapitre VII) que nous avons utilisé une hélice TTP (Figure B.4). Ce type de mobile produit, en effet, un écoulement global axial qui favorise la mise en suspension de particules solides.

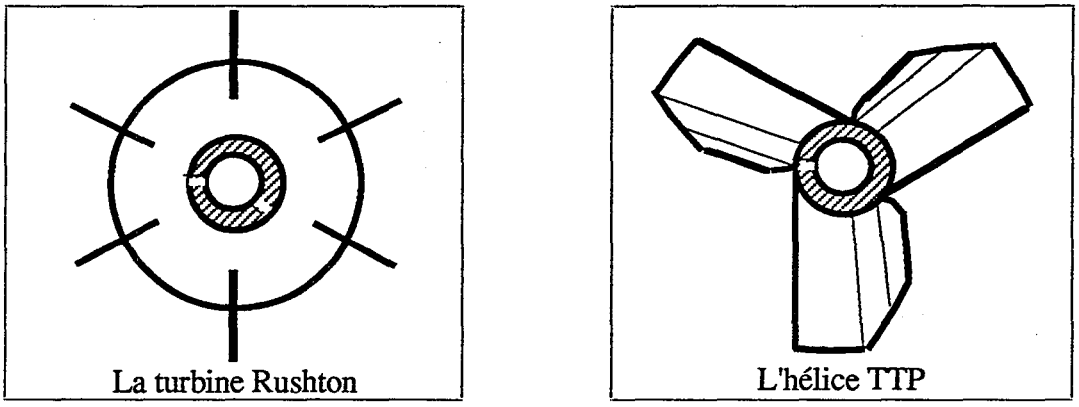


Figure B.4: Les mobiles d'agitation utilisés

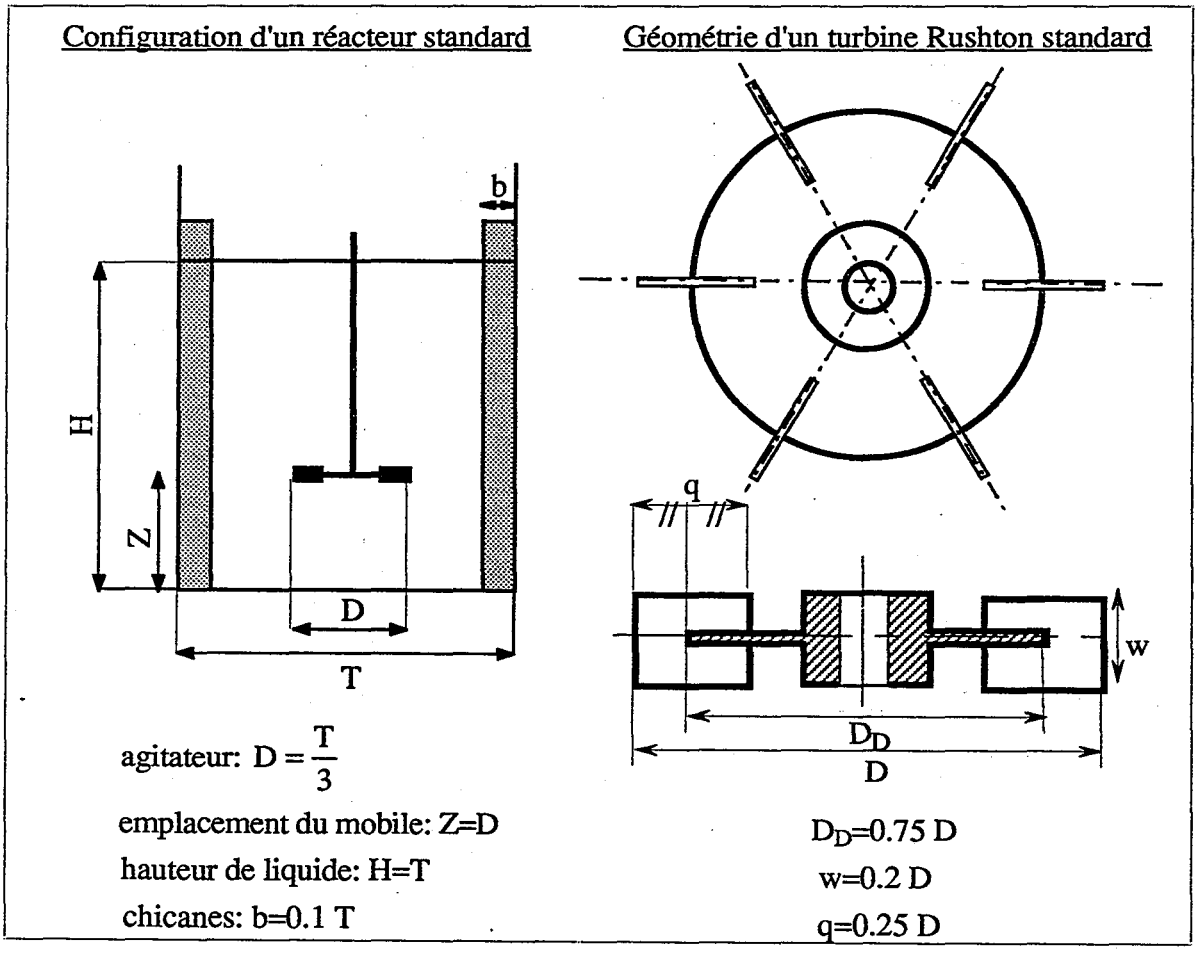


Figure B.5: Géométrie d'une turbine Rushton standard

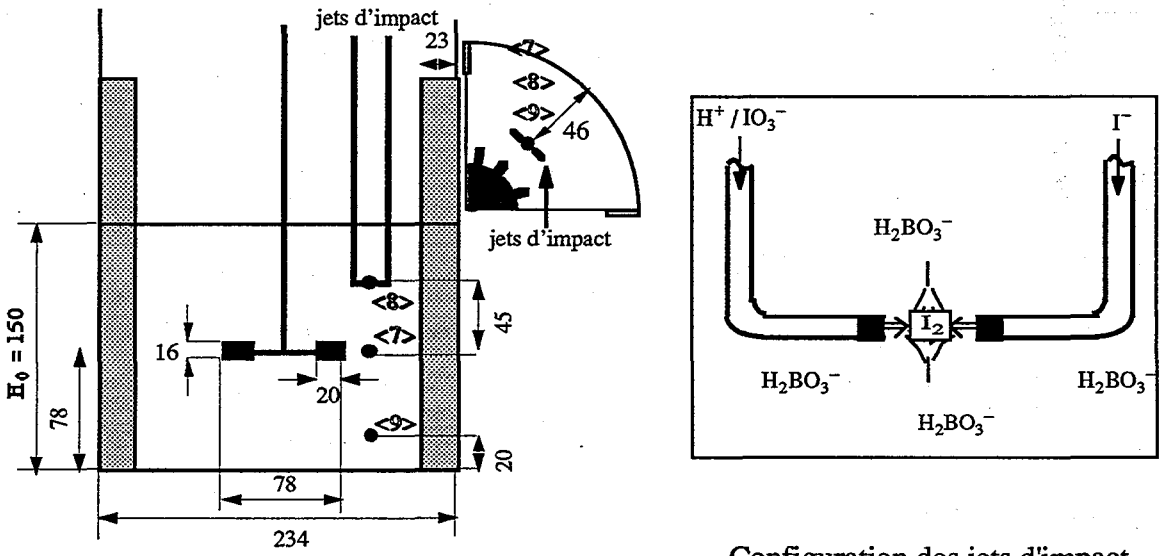
ANNEXE C

CARACTERISATION CHIMIQUE DU CONTACT DES REACTIFS DANS UN PRECIPITEUR SEMI-CONTINU

On définit le contact de deux jets 1 et 2 comme étant le pourcentage volumique de jet 1 qui se mélange directement (et non par l'intermédiaire du pied de cuve) avec le jet 2. Cette notion de contact prend tout sa signification lorsqu'une réaction chimique a lieu au contact des jets. En effet, c'est par la maîtrise des conditions de mise en contact des jets que l'on peut mieux contrôler la proportion dans laquelle les réactifs purs se mélangent. Cela permet de maîtriser les excès relatifs des réactifs dans la zone réactionnelle et donc de pouvoir agir sur la sursaturation ou le rendement de la réaction ou pouvoir déplacer localement les équilibres réactionnels.

C.1 PRINCIPE DE LA CARACTERISATION

Pour mesurer l'efficacité de contact, l'idée de départ consistait à utiliser, d'une manière innovante, les réactions de neutralisation et d'oxydo-réduction du système iodure-iodate dont nous connaissons les cinétiques. La méthode, au début de son développement, est basée sur la compétition de ces deux réactions.
Dans le précipiteur décrit chapitre VIII, nous injectons par un jet une solution acide d'ions iodate et par l'autre une solution d'ions iodure tandis que les jets plongent dans le pied de cuve d'ions borate (Figure C.1).



Le précipiteur (cotes en mm)

Configuration des jets d'impact

Figure C.1: Caractérisation chimique du contact. Dispositif expérimental.

Dans le cas d'un contact optimal des jets, les ions iodure et iodate se rencontrent dans un milieu acide et réagissent ensemble pour former de l'iode. Au contraire, si les jets ne se rencontrent pas directement, les ions H^+ sont instantanément consommés par les ions borate du pied de cuve et en raison du caractère basique de la solution, les ions iodure et iodate coexistent sans réagir. Ainsi, une formation importante d'iode atteste d'une mise en contact efficace des jets.
Le pourcentage volumique P de jets se rencontrant directement est alors caractérisé par le pourcentage de réactifs ayant réagis:

$$P = \frac{n_{I_2} + n_{I_3^-}}{\left(n_{I_2} + n_{I_3^-}\right)_{max}} \qquad (C.1)$$

où $\left(n_{I_2} + n_{I_3^-}\right)_{max}$ est la quantité d'iode formé dans le cas où le contact des jets est réalisé à 100%.

Notons qu'une éventuelle accumulation, au cours de l'expérience, d' ions iodure dans le pied de cuve peut induire la formation supplémentaire d'iode par interaction pied de cuve/jet acide d'ions iodate. L'étude du contact a, par conséquent, été réalisée suivant deux configurations (Figure C.2):

- jets en impact,
- jets en parallèle.

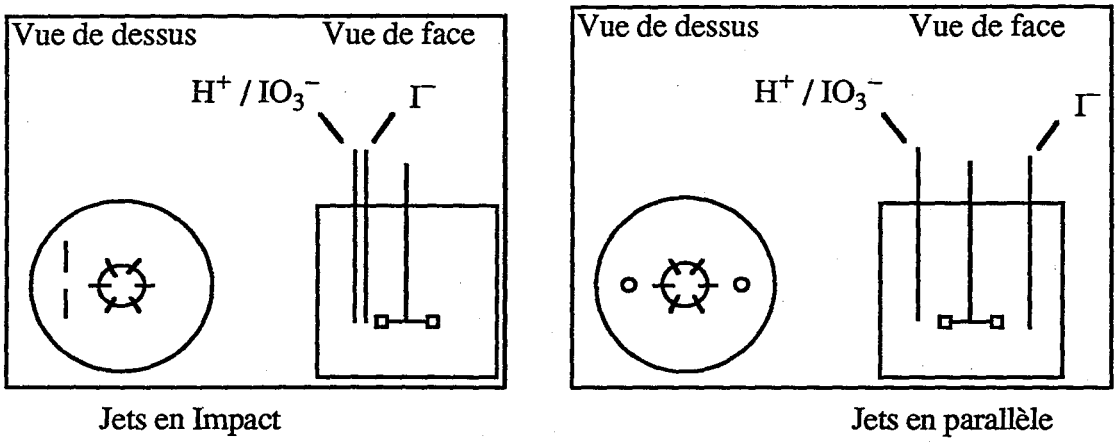


Figure C.2: Positions des jets.

La position des jets en parallèle correspond au cas d'accumulation maximale de I^- dans le pied de cuve et donc de formation maximale d'iode parasite par interaction pied de cuve/jet d'ions iodate. C'est ce que nous appellerons le bruit de fond.

Les concentrations de réactifs utilisées ont été adaptées pour obtenir:

- une formation d'iode suffisante permettant son dosage par spectrophotométrie,

- un tampon dont le pH reste basique après injection de l'acide.

Elles sont avant mélange:

$$\begin{cases}(H^+)_0 = 0.0384\ M \\ (IO_3^-)_0 = 0.00692\ M\end{cases} \qquad (I^-)_0 = 0.1107 \qquad (H_2BO_3^-)_0 = 0.03048\ M$$

L'ion iodate étant apporté en défaut stoechiométrique, la quantité maximale d'iode pouvant se former est:

$$\left(n_{I_2} + n_{I_3^-}\right)_{max} = 3(IO_3^-)_0 V_{injecté} \qquad (C.2)$$

Pour réaliser une mesure, nous injectons à 6.4 litres d'une solution d'ions borate, 1 litre de solution acide d'ions iodate et 1 litre de solution d'ions iodure.

C.2 RESULTATS

Les figures C.3 et C.4 illustrent les premiers résultats obtenus. Nous avons porté, pour une vitesse d'agitation donnée, le pourcentage P de réactifs ayant réagi en fonction du débit total des jets Qt.

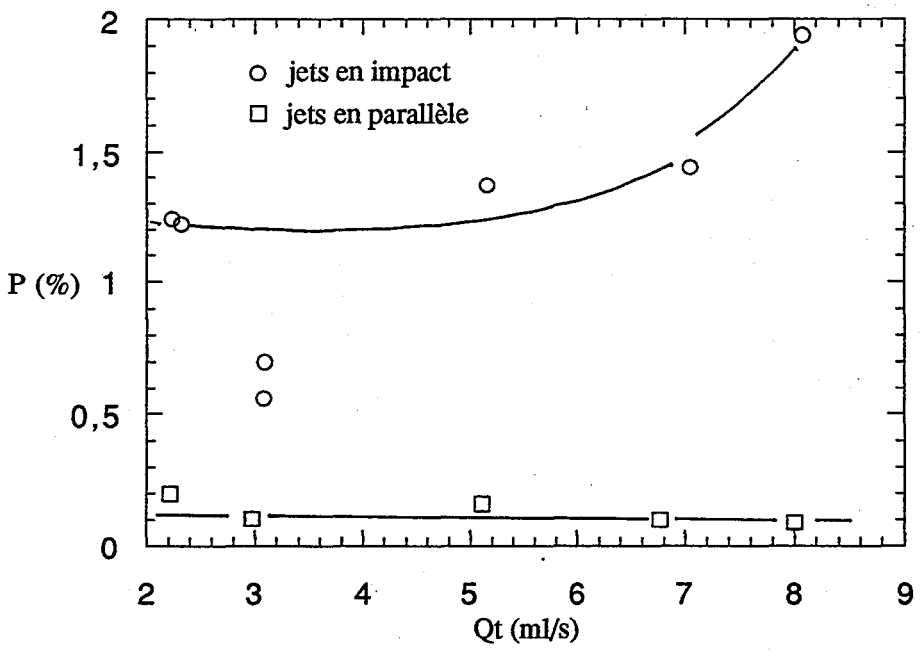


Figure C.3: Evolution du nombre de moles total d'iode formé en fonction du débit total des jets Qt.
N=3.167 s^{-1} - Jets en position <7>

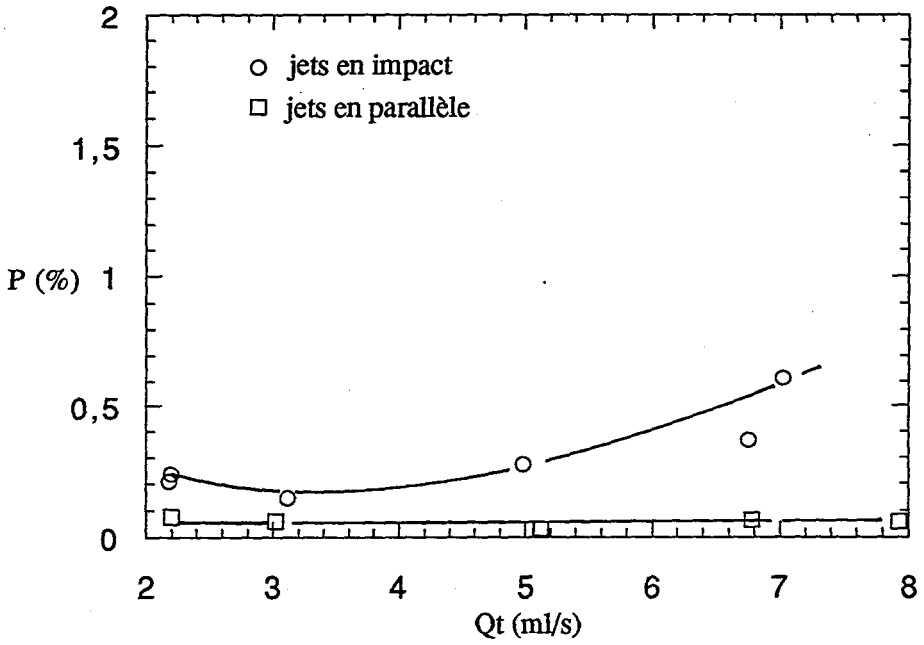


Figure C.4 : Evolution du nombre de moles total d'iode formé en fonction du débit total des jets Qt.
N=6.667 s^{-1} - Jets en position <7>

Nous remarquons, tout d'abord, que pour une faible vitesse d'agitation (Figure C.3), le pourcentage de réactifs ayant réagi est nettement plus faible pour les jets en position parallèle que pour les jets en position d'impact. Nous en concluons donc que dans ce cas la mesure de contact que nous réalisons n'est que faiblement parasitée par l'accumulation des ions iodure dans le pied de cuve.

De plus, si on écarte les résultats obtenus pour un débit de jets proche de 3 $cm^3.s^{-1}$, P va croissant au fur et à mesure que le débit des jets augmente. En effet, un fort débit confère aux jets une grande énergie cinétique, permet une meilleure interpénétration des jets et donc un bon contact.
Notons cependant que, P vaut au maximum 2% et que pour une grande vitesse d'agitation (Figure C.4) la valeur de P obtenue pour des jets en impact est quasiment confondue à celle du bruit de fond.
En réalité, la réaction d'oxydo-réduction est trop lente vis à vis du processus de dilution des jets dans le pied de cuve. Ainsi, avant même que les réactifs du volume de mélange des jets n'aient eu le temps de réagir, ils sont très rapidement dilués dans le pied de cuve et la formation d'iode se trouve stoppée par la consommation instantanée des ions H^+ par les ions borate.
Une amélioration de la méthode consisterait peut-être à intervertir les réactions de neutralisation et d'oxydo-réduction afin de réaliser au niveau des jets la réaction la plus

rapide des réactions (la réaction de neutralisation). Une autre alternative consisterait à utiliser un modèle descriptif du couplage entre la réaction dans les jets et la dilution dans le pied de cuve. Il pourrait être du même type que le modèle ségrégé développé par J. Villermaux et R. David [Villermaux 1989, Muhr 1993].

C.3 CONCLUSION

Les premiers résultats que nous avons obtenus concernant la caractérisation chimique du contact des jets ne sont pas pleinement satisfaisants. La mesure de l'efficacité de contact des jets est faussée par le processus de dilution des jets dans le pied de cuve qui est si rapide que la réaction d'oxydo-réduction n'a pas le temps de se réaliser. Cet effet rend l'interprétation des résultats délicate. Il faut poursuivre nos efforts dans une autre voie comme le développement de modèles descriptifs des interactions jet/jet et jet/pied de cuve.

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUES

Muhr H. (1993], "Précipitation du bromure d'argent. Etude des effets de mélange", thèse INPL, Nancy

Villermaux J. (1989), "Modèle ségrégé", AIChE Meeting, San Francisco, paper 114a

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :
Monsieur NIENOW Alvin, Professeur, Université de Birmingham (Angleterre),
Madame WILHELM Anne-Marie, Professeur, ENSIGC Toulouse.

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Mademoiselle GUICHARDON Pierrette

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 5 4 5 0 1
VANDŒUVRE CEDEX

à soutenir devant l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse intitulée :
"Caractérisation chimique du micromélange par la réaction iodure-iodate. Application aux milieux visqueux et aux suspensions liquide-solide."

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : **"GENIE DES PROCEDES"**

Fait à Vandoeuvre le, **5 Décembre 1996**
Le Président de l'I.N.P.L.,
M. LUCIUS

Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE NANCY

TEL. 33/83.59.59.59
FAX. 33/83.59.59.55