



**HAL**  
open science

# Étude des procédés de décontamination des effluents liquides radioactifs par coprécipitation : de la modélisation à la conception de nouveaux procédés

Vincent Pacary

► **To cite this version:**

Vincent Pacary. Étude des procédés de décontamination des effluents liquides radioactifs par coprécipitation : de la modélisation à la conception de nouveaux procédés. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2008. Français. NNT : 2008INPL057N . tel-01753000

**HAL Id: tel-01753000**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01753000>**

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



## AVERTISSEMENT

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

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

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

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto: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.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

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

**INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**  
**Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques**

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

---

**THESE**

*Présentée par*

**Vincent PACARY**

*Ingénieur de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy*  
*DEA en Génie des procédés*

en vue de l'obtention du titre de

**Docteur de l'INPL**

Spécialité : Génie des Procédés et des Produits

---

**Etude des procédés de décontamination des effluents  
liquides radioactifs par coprécipitation :**  
**De la modélisation à la conception de nouveaux procédés**

---

*Soutenue publiquement le 04 novembre 2008 devant le jury composé de :*

Prof. Jean-Paul KLEIN	Université Claude Bernard, Lyon 1	Président et Rapporteur
Prof. Alain GAUNAND	ENSMP, Paris	Rapporteur
Dr. Yves BARRE	CEA, Marcoule	Co-encadrant
Dr. Hervé MUHR	LSGC-CNRS, Nancy	Examineur
Prof. Edouard PLASARI	ENSIC, Nancy	Directeur de thèse
Dr. Stéphane SARRADE	CEA, Marcoule	Examineur
Ing. Thierry PREVOST	AREVA NC, Paris	Invité

---

*Thèse préparée au sein du Commissariat à l'Energie Atomique*  
*Laboratoire des Procédés Avancés de Décontamination (DEN/DTCD/SPDE)*  
*Centre de Marcoule*



## REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Commissariat à l'Energie Atomique sur le site de Marcoule en collaboration avec le Laboratoire des Sciences du Génie Chimique de l'ENSIC.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur Edouard Plasari, Professeur à l'ENSIC d'avoir accepté d'être mon directeur de thèse et de m'avoir insufflé pendant ces trois années son enthousiasme pour la recherche. Je remercie très chaleureusement Monsieur Yves Barré, Ingénieur-chercheur au CEA pour la qualité de son encadrement, sa grande disponibilité et pour la confiance qu'il m'a accordée.

Je tiens à remercier Monsieur Alain Gaunand, Professeur à l'ENSMP d'avoir examiné ce travail en tant que rapporteur et Monsieur Jean-Paul Klein, Professeur à l'université Claude Bernard à Lyon d'avoir accepté la double casquette de Président et de rapporteur.

Je remercie Monsieur Sylvain Faure, Ingénieur-chercheur au CEA d'avoir initié ce travail de thèse, m'avoir fait confiance et prodigué de judicieux conseils pour les communications orales. Je remercie également Monsieur Hughes Peycelon, Ingénieur-chercheur au CEA d'avoir relu mon manuscrit et de m'avoir motivé dans la dernière ligne droite en me faisant part de son intérêt pour mes travaux.

Un grand merci à Julian Michel et Claire Jaubert-Céré d'avoir contribué au bon développement des nouveaux modes de traitement et plus particulièrement d'avoir partagé avec moi les longues heures d'attente au chevet des manips et les kilomètres parcourus dans le bâtiment. Merci Claire pour ta fraîcheur, ton dynamisme et ta bonne humeur qui ont largement contribué à la rédaction de ce mémoire. Merci à Olivier Cohin d'avoir travaillé sur le réacteur à lit fluidisé, les résultats obtenus vont promouvoir son développement.

Je tiens à remercier le LMAC et plus particulièrement Régine Arnaud d'avoir effectué un nombre incalculable d'analyses chimiques avec une rigueur constante. Sans ce soin, ce travail n'aurait pu voir le jour.

Un merci tout particulier à Vincent Delanne pour le temps consacré à monter mes manips, pour m'avoir fait partager son sens pratique et fait profiter de ses connaissances en analyse. Merci également pour la bonne humeur que tu sais si bien communiquer.

Je remercie tous les membres du LPAD, présent et passé et plus particulièrement les irréductibles : Jérémy, Fred, Philippe et Paul et ceux qui sont entrés en scène : Cyril, Christophe, Axel et Didier pour l'ambiance si exubérante qui règne au sein de ce labo. Un merci tout particulier à Sandrine pour sa patience et son aide au quotidien. Je n'oublie pas bien sûr de remercier Sylvain de m'avoir apporté le sujet qui allait devenir ma thèse, mais

également pour son sens de l'humour hors du commun et pour nos longues discussions sur la vie et le devenir du thésard.

Je remercie également les membres du feu-LM2C pour la bonne ambiance qui règne dans le couloir et plus spécialement Isabelle pour sa bonne humeur et son aide précieuse en diffraction X.

Merci également aux membres du LSGC qui m'ont toujours accueilli chaleureusement lors des mes séjours à Nancy.

Enfin, je souhaite remercier ma famille de m'avoir toujours soutenu au cours de ces nombreuses années d'études et plus spécialement mon frère Sylvain pour être venu m'encourager le jour de ma soutenance.

## SOMMAIRE

INDEX DES NOTATIONS ET ACRONYMES .....	V
INTRODUCTION.....	VII

**Chapitre I. Les déchets radioactifs et leur traitement..... 1**

<b>1. Classification des déchets nucléaires .....</b>	<b>1</b>
1.1 Déchets TFA.....	1
1.2 Déchets FA-MA.....	2
1.3 Déchet HA .....	2
<b>2. Le traitement des effluents liquides.....</b>	<b>2</b>
2.1 Les effluents liquides TFA.....	2
2.2 Les effluents liquides HA.....	3
2.3 Les effluents liquides FA-MA .....	3
<b>3. Le traitement chimique.....</b>	<b>6</b>
3.1 Les réactifs utilisés.....	6
3.2 Les procédés.....	7
<b>4. Le conditionnement des déchets.....</b>	<b>8</b>
4.1 Séparation solide-liquide .....	8
4.2 Les matrices de conditionnement .....	8
<b>5. Objectifs et enjeux de l'étude .....</b>	<b>9</b>
5.1 Le système modèle.....	10
5.2 Démarche .....	10
<b>6. Références .....</b>	<b>11</b>

**Chapitre II. Eléments de compréhension de la précipitation et de la coprécipitation .....** 13

<b>1. La précipitation .....</b>	<b>13</b>
1.1 Force motrice .....	13
1.2 La nucléation.....	14
1.3 La croissance.....	17
1.4 Evolution du système.....	24
1.5 Conclusions .....	25
<b>2. La coprécipitation .....</b>	<b>26</b>

2.1	<i>Généralités et définition du coefficient de partition</i> .....	26
2.2	<i>Thermodynamique de la coprécipitation</i> .....	27
2.3	<i>Approche cinétique de la coprécipitation</i> .....	34
<b>3.</b>	<b>Conclusion et stratégie de l'étude</b> .....	<b>41</b>
<b>4.</b>	<b>Références</b> .....	<b>42</b>

### **Chapitre III. Synthèse des connaissances sur la précipitation du sulfate de baryum et sur la coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum** .....

<b>1.</b>	<b>La précipitation du sulfate de baryum</b> .....	<b>47</b>
1.1	<i>Généralités sur le sulfate de baryum</i> .....	47
1.2	<i>Effet de la concentration des réactifs sur les mécanismes de précipitation du BaSO<sub>4</sub></i> 48	
1.3	<i>Les effets de mélange des réactifs lors de la précipitation du BaSO<sub>4</sub></i> .....	52
1.4	<i>Influence des paramètres opératoires</i> .....	53
1.5	<i>Influence de la non stoechiométrie des réactifs</i> .....	54
1.6	<i>Influence de la présence d'électrolytes en solution</i> .....	57
1.7	<i>Conclusion</i> .....	61
<b>2.</b>	<b>La coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum</b> .....	<b>62</b>
2.1	<i>Quelques données cristallographiques et thermodynamique sur BaSO<sub>4</sub> et SrSO<sub>4</sub></i> 62	
2.2	<i>Conséquences de la sélectivité de la réaction de formation des solutions solides BaSO<sub>4</sub> - SrSO<sub>4</sub></i> .....	63
2.3	<i>Coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum en milieu agité</i> .....	64
2.4	<i>Influence des paramètres physico chimique sur la coprécipitation de traces</i> .	66
<b>3.</b>	<b>Conclusions</b> .....	<b>70</b>
<b>4.</b>	<b>Références</b> .....	<b>71</b>

### **Chapitre IV. Modélisation du procédé par coprécipitation**.....

<b>1.</b>	<b>Le bilan de population</b> .....	<b>77</b>
1.1	<i>Expression générale</i> .....	77
1.2	<i>Cas du précipitateur fermé</i> .....	79
1.3	<i>Cas du précipitateur parfaitement agité continu</i> .....	79
<b>2.</b>	<b>Elaboration d'un modèle de coprécipitation</b> .....	<b>80</b>
2.1	<i>Modélisation du phénomène</i> .....	80
2.2	<i>Expression de l'adsorption à la surface d'un cristal en formation</i> .....	81



2.3	<i>Application du modèle au traitement en réacteur continu</i> .....	82
2.4	<i>Application du modèle au traitement en réacteur fermé en composé trace</i> .....	84
<b>3.</b>	<b>Stratégie de résolution des modèles</b> .....	<b>85</b>
3.1	<i>Algorithmes de résolution du bilan de population</i> .....	85
3.2	<i>Résolution du modèle de coprécipitation</i> .....	94
<b>4.</b>	<b>Influences simulées des paramètres opératoires sur le procédé par coprécipitation : Application à la coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum</b> .....	<b>94</b>
4.1	<i>En réacteur parfaitement agité continu</i> .....	95
4.2	<i>Réacteur semi-fermé</i> .....	104
<b>5.</b>	<b>Conclusions</b> .....	<b>117</b>
<b>6.</b>	<b>Références</b> .....	<b>118</b>

## **Chapitre V. Etude expérimentale de la coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum** .....

<b>1.</b>	<b>Montage et procédure expérimental</b> .....	<b>121</b>
1.1	<i>Dispositif expérimental</i> .....	121
1.2	<i>Procédures expérimentales</i> .....	123
1.3	<i>Conditions opératoires</i> .....	124
<b>2.</b>	<b>Résultats expérimentaux</b> .....	<b>126</b>
2.1	<i>Isotherme d'adsorption du strontium sur le sulfate de baryum</i> .....	126
2.2	<i>Décontamination en réacteur continu</i> .....	128
2.3	<i>Décontamination en réacteur semi-fermé</i> .....	141
<b>3.</b>	<b>Apports de la modélisation à la compréhension des phénomènes</b> .....	<b>160</b>
3.1	<i>Corrélation modèle/expérience en réacteur continu</i> .....	160
<b>4.</b>	<b>Caractérisation de la position et de la répartition du strontium dans le précipité</b> .....	<b>164</b>
4.1	<i>Analyse du précipité par diffraction X</i> .....	164
4.2	<i>Lixiviation du précipité</i> .....	166
<b>5.</b>	<b>Conclusion</b> .....	<b>169</b>
<b>6.</b>	<b>Références</b> .....	<b>170</b>

## **Chapitre VI. Etude du recyclage de solide pour la décontamination des effluents liquides radioactifs** .....

<b>1.</b>	<b>Le recyclage de boues en provenance d'un décanteur</b> .....	<b>173</b>
1.1	<i>Dispositif expérimental</i> .....	173

1.2	<i>Procédure expérimentale</i> .....	176
1.3	<i>Résultats expérimentaux</i> .....	176
1.4	<i>Conclusion</i> .....	183
<b>2.</b>	<b>Coprécipitation en réacteur à lit fluidisé</b> .....	<b>183</b>
2.1	<i>Dispositif expérimental</i> .....	183
2.2	<i>Procédure expérimentale</i> .....	185
2.3	<i>Résultats expérimentaux</i> .....	185
<b>3.</b>	<b>Coprécipitation dans un dispositif réacteur/décanteur</b> .....	<b>187</b>
3.1	<i>Dispositif expérimental</i> .....	188
3.2	<i>Procédure expérimentale</i> .....	189
3.3	<i>Résultats expérimentaux</i> .....	190
<b>4.</b>	<b>Conclusion</b> .....	<b>194</b>
<b>5.</b>	<b>Référence</b> .....	<b>194</b>
	<b>CONCLUSION ET PERSPECTIVES</b> .....	<b>195</b>
	<b>ANNEXES</b> .....	<b>199</b>
	Annexe A.1 : Schéma de la chaîne de traitement STE3 de La Hague .....	201
	Annexe A.2 : Schéma de la cuve de traitement de la STE de Marcoule.....	203
	Annexe B.1 : Aspects thermodynamiques de la précipitation .....	205
	Annexe B.2 : Modèle de coprécipitation de Ratner .....	208
	Annexe B.3 : Enthalpie de mélange du système BaSO <sub>4</sub> -SrSO <sub>4</sub> .....	213
	Annexe B.4 : Analogie avec la théorie de la précipitation : Définition de la force motrice en coprécipitation.....	215
	Annexe C.1 : Calcul des coefficients d'activité par la méthode de Bromley (1973).....	217
	Annexe C.2 : Réaction oscillante dans les milieux diffusifs.....	218
	Annexe D.1 : Programme simulant le fonctionnement du réacteur continu .....	223
	Annexe D.2 : Programme simulant le fonctionnement du réacteur semi-fermé.....	230
	Annexe E.1 : Le granulomètre Malvern Mastersizer .....	249
	Annexe E.2 : L'analyse par ICP-MS.....	250
	Annexe E.3 : Calcul des facteurs de formes volumique et surfacique.....	251
	Annexe E.4 : Programme utilisé pour le calcul des paramètres du modèle de Midlarz et Jones .....	254
	Annexe F.1 : Dispositif d'agitation dans le lit fluidisé .....	257
	Annexe F.2 : Schéma du dispositif d'agitation utilisé dans le réacteur/décanteur.....	258
	Annexe F.3 : Traitement complet en réacteur/décanteur .....	259

## INDEX DES NOTATIONS ET ACRONYMES

$A, B$	Paramètres cinétiques ( $A$ en nucléi. $\text{m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ ; $B$ sans dimension)
$A_c$	Surface du cristal ( $\text{m}^2$ )
$a_{A,i}$	Activité du composé $A$ dans l'état $i$ ( $\text{mol}.\text{m}^{-3}$ )
$(a_A)_\varphi$	Activité du composé $A$ dans la phase $\varphi$ ( $\text{mol}.\text{m}^{-3}$ )
$C_i$	Concentration à l'interface solide/liquide ( $\text{mol}.\text{m}^{-3}$ )
$C_{eq}$	Concentration à l'équilibre ( $\text{mol}.\text{m}^{-3}$ )
$C_{sol}$	Concentration en solution (bulk) ( $\text{mol}.\text{m}^{-3}$ )
$D$	Diffusivité ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ) ou coefficient de partition de Henderson et Kracek (sans dimension)
$Da$	Nombre de Damköhler (sans dimension)
$d_a$	Diamètre du mobile d'agitation (m)
$d_e$	Diamètre hydrodynamique (m)
$F$	Constante de Faraday ( $96485 \text{ C}.\text{mol}^{-1}$ )
$G$	Vitesse de croissance ( $\text{m}.\text{s}^{-1}$ )
$G^E$	Enthalpie d'excès ( $\text{J}.\text{mol}^{-1}$ )
$g$	Ordre cinétique de la loi de croissance (sans dimension)
$h$	Pas de taille dans l'algorithme haute résolution (m)
$I$	Force ionique ( $\text{mol}.\text{m}^{-3}$ )
$K_{CA}$	Produit de solubilité du composé $CA$ ( $\text{mol}.\text{m}^{-3}$ ) <sup>2</sup>
$K_{SS}$	Constante de saturation stoechiométrique (SI)
$k$	Constante de Boltzmann ( $1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ ) ou facteur de coprécipitation (sans dimension) ou pas de temps dans l'algorithme haute résolution (s)
$k'$	Constante ( $\text{m}^3_{\text{liquide}}/\text{m}^2_{\text{solide}}$ )
$k_g$	Constante cinétique de la loi de croissance ( $\text{m}.\text{s}^{-1}$ )
$k_d$	Coefficient de transfert de matière ( $\text{m}.\text{s}^{-1}$ )
$k_{prim}, k_{sec}$	Paramètres cinétiques des lois de nucléation primaire (nucléi. $\text{m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ ) et secondaire (SI)
$L$	Taille caractéristique des cristaux (m)
$L_{43}$	Taille moyenne en masse (m)
$L_{crit}$	Taille critique du nucléi (m)
$m_c$	Masse du cristal (kg)
$m_p$	Moment d'ordre $p$ ( $\text{m}^p.\text{m}^{-3}$ )
$M_c$	Masse molaire (kg/mol)
$M_T$	Densité de particule ( $\text{kg}.\text{m}^{-3}$ )
$N$	Vitesse de rotation du mobile d'agitation ( $\text{s}^{-1}$ )
$N_A$	Nombre d'Avogadro ( $6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )
$N_p$	Nombre de puissance du mobile d'agitation (sans dimension)
$P_s$	Produit de solubilité ( $\text{mol}.\text{m}^{-3}$ ) <sup>2</sup>
$Q$	Débit volumique ( $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ )
$R$	Rapport stoechiométrique (sans dimension) ou Constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J}.\text{mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )
$R_A$	Distribution des vitesses d'agrégation ( $\text{m}^{-1}.\text{m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ )
$R_B$	distribution des vitesses de brisure ( $\text{m}^{-1}.\text{m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ )

## Index des notations

---

$r_N$	Cinétique de nucléation (nucléi.m <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup> )
$t$	Temps (s)
$T$	Température en Kelvin (K)
$Tr, Tr_c, Tr_{in}, Tr_s$	Concentration en composé trace en solution, dans la phase solide, à l'interface solide/liquide (solution) (mol.m <sup>-3</sup> ) et adsorbée en surface du cristal (mol.m <sup>-2</sup> )
$V$	Volume du réacteur (m <sup>3</sup> )
$W$	Enthalpie de mélange (Paramètre de Margulès) (J.mol <sup>-1</sup> )
$x_C$	fraction molaire en composé C dans une phase solide (sans dimension)
$z_i$	Charge de l'ion i (sans dimension)

### Lettres grecques :

$\gamma$	Tension de surface liquide/solide (N.m <sup>-1</sup> )
$\delta$	Fontion dirac (sans dimension)
$\gamma_A^\phi$	Coefficient d'activité du composé A dans la phase $\phi$ (sans dimension)
$\varepsilon$	Puissance dissipée par agitation (W.kg <sup>-1</sup> )
$\varepsilon_0$	Perméabilité du vide ( $4 \pi \times 10^{-7}$ H.m <sup>-1</sup> )
$\varepsilon_r$	Constante diélectrique de la solution (78,4 pour l'eau à 25°C – sans dimension)
$\eta$	Facteur d'efficacité défini par Garside (sans dimension)
$\kappa$	Paramètre de Debye et Huckel (m <sup>-1</sup> )
$\lambda$	Coefficient de partition de Doerner & Hoskins (sans dimension)
$\mu$	Viscosité de la solution (Pa.s)
$\mu_{A,i}$	Potentiel chimique de l'espèce A dans l'état i (J)
$\rho, \rho_c$	Masse volumique de la solution et de la phase solide (kg.m <sup>-3</sup> )
$\sigma$	Rapport de sursaturation (sans dimension)
$\tau$	Temps de passage dans le réacteur continu (s)
$\tau_s$	Tortuosité de surface du cristal (sans dimension)
$\phi$	Fonction limiteuse de flux (algorithme haute résolution) (sans dimension)
$\phi_s, \phi_v$	Facteur de forme surfacique et volumique des cristaux (sans dimension)
$\psi$	Distribution de taille en nombre (m <sup>-1</sup> .m <sup>-3</sup> )

### Acronymes

CEA	Commissariat à l'Energie Atomique
FA-MA	Faible-Moyenne Activité
HA	Haute Activité
STE3	Station de Traitement des Effluents n°3 du site AREVA de La Hague
STEL	Station de Traitement des Effluents Liquides
TFA	Très Faible Activité

## INTRODUCTION

L'industrie nucléaire produit différents types d'effluents radioactifs. Certains de ces effluents nécessitent un traitement pour extraire les éléments radioactifs qu'ils contiennent. Différentes techniques peuvent être utilisées pour décontaminer ces effluents mais la difficulté réside dans leur composition qui est souvent complexe, caractérisée par une force ionique importante et surtout variable d'un site à l'autre et au cours du temps. C'est pourquoi peu de techniques sont mises en œuvre à échelle industrielle. Parmi elles, les procédés utilisant des particules solides sont les plus simples à mettre en place et les plus robustes. Ces particules peuvent être soit introduites préformées dans l'effluent ou formées *in situ*. Dans le second cas, le traitement est un procédé par coprécipitation. L'intérêt de ce procédé réside dans la possibilité de réaliser un transfert des contaminants d'une phase liquide vers une phase solide facilement séparable et stockable.

Le procédé par coprécipitation est utilisé depuis de nombreuses années à échelle industrielle. Cependant, celui-ci a été conçu à partir de connaissances empiriques et peut aujourd'hui faire l'objet d'études à la lumière des connaissances actuelles et, plus particulièrement, en précipitation. L'enjeu de ces études est double puisqu'il s'agit d'améliorer l'efficacité du traitement tout en réduisant la quantité de déchets qu'il génère.

L'objectif de la présente étude est de mettre en évidence les phénomènes impliqués lors de la coprécipitation d'un élément présent en faible concentration. Pour cela, nous avons choisi d'axer notre étude sur un système utilisé industriellement : il s'agit de la coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum.

L'influence des conditions chimiques ayant été largement étudiée par le passé, notre démarche consiste à étudier ce traitement sous l'angle du génie des procédés, c'est-à-dire d'identifier l'influence des paramètres de mise en œuvre (débit, agitation...) dans un dispositif de géométrie représentative d'un réacteur industriel et dont les caractéristiques hydrodynamiques sont maîtrisées.

Dans le but de guider l'interprétation des observations expérimentales, une modélisation des phénomènes de coprécipitation est construite sur la base des connaissances en précipitation. Cette modélisation constitue une nouvelle approche du phénomène de coprécipitation de traces dont l'originalité tient dans la possibilité de simuler le phénomène hors équilibre thermodynamique et à l'échelle d'un réacteur chimique.

Le présent document est composé de six chapitres :

Le premier chapitre présente le contexte industriel de l'étude et décrit, plus spécialement, la palette des techniques applicables au traitement des effluents radioactifs. L'objectif est de positionner le procédé par coprécipitation dans cette palette pour aboutir à la définition de la démarche générale suivie dans l'étude ;

Le chapitre II propose un rappel des théories de la précipitation et de la coprécipitation afin de définir de façon précise les notions utilisées dans cette discussion. Le chapitre III rassemble les connaissances utiles pour l'étude concernant la précipitation du sulfate de baryum et fait le point sur la coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum ;

Le chapitre IV est consacré à la modélisation du phénomène de coprécipitation. D'abord, le modèle est établi en s'appuyant sur la notion de bilan de population puis son comportement est éprouvé en simulant les traitements en réacteur continu et semi-fermé dans les conditions industrielles. Dans chacun de ces réacteurs, en nous basant sur des simulations réalisées à partir des données de la littérature, nous établissons un lien entre les caractéristiques de la population de particules (nombre, vitesse de croissance) et l'efficacité du procédé ;

Le chapitre V est une synthèse des expérimentations menées au cours de l'étude. Les réacteurs continu et semi-fermé sont successivement testés et leur performance évaluée dans différentes conditions opératoires. Leurs résultats expérimentaux sont discutés et confrontés avec les tendances dégagées par la modélisation. A l'issue de ce chapitre, une confrontation quantitative étayée par des expériences spécifiques est menée pour sonder les phénomènes à l'échelle du cristal ;

Le chapitre VI regroupe les améliorations de mise en œuvre imaginées à partir des connaissances acquises dans l'étude. Dans ce chapitre, trois procédés mettant en œuvre le recyclage de solide sont testés afin de dégager leur potentiel pour la décontamination des effluents. Pour cela, les résultats des premiers essais sont discutés.

## CHAPITRE I. LES DECHETS RADIOACTIFS ET LEUR TRAITEMENT

### 1. CLASSIFICATION DES DECHETS NUCLEAIRES

De manière générale, deux critères sont utilisés pour classer les déchets :

- leur activité radiologique ;
- les périodes radioactives<sup>1</sup> des radionucléides majeurs contenus dans le déchet.

Si au niveau international, il existe encore un flou sur la classification des déchets nucléaires, la France a choisi en 2006 de classer ses déchets selon l'exutoire auxquels ils sont destinés (Cf. Tableau I-1).

	Vie courte (<30 ans)	Vie longue (>30 ans)
TFA (Très Faible Activité)	Stockages dédiés en surface (Morvilliers) ou filière de recyclage	Réhabilitation des mines d'uranium (présence de radium) – Stockage in situ
FA (Faible Activité)	Stockage en surface (Centre de l'Aube)	Stockages dédiés : graphite, radium
MA (Moyenne Activité)		Stockage géologique à l'étude (selon loi 2006)
HA (Haute Activité)	Stockage géologique à l'étude (selon loi 2006)	

**Tableau I-1 : Classification des déchets nucléaires adoptée en France (Butez, 2006).**

Une distinction est apportée selon la période des éléments contaminants : si le déchet contient une fraction non négligeable de radionucléides de période supérieure à 30 ans, alors le déchet est dit à vie longue, dans le cas contraire, il est classifié comme déchet à vie courte.

#### 1.1 Déchets TFA

Les déchets de très faible activité se situent entre les déchets conventionnels et les déchets de faible et moyenne activité (FA-MA). Pour être classé TFA, l'activité radiologique du déchet doit être inférieure à 100 Bq/g, mais en moyenne l'activité des déchets TFA est de 10 Bq/g. Par ailleurs, les déchets TFA à vie courte sont stockés en surface ou recyclés tandis que les déchets TFA à vie longue sont généralement stockés sur site, ce sont en particulier les déchets miniers d'uranium.

---

<sup>1</sup> La période radioactive, ou période, est le temps nécessaire pour que la moitié des atomes d'un isotope radioactif se désintègrent naturellement.

## 1.2 Déchets FA-MA

Les déchets de faible et moyenne activité ont une teneur en radioéléments qui requière des dispositifs de protection mais ne nécessite peu ou pas la prise en compte de la chaleur qu'ils dégagent pour leur manipulation et leur transport ( $< 2\text{kW/m}^3$ ).

Dans ce cas également, une distinction est faite selon la période des radioéléments contenus dans le déchet et si le déchet est émetteur de rayonnement  $\alpha$ . Si l'activité  $\alpha$  est inférieure à 3,7 kBq/g et l'activité  $\beta$  est inférieure 370 kBq/g, le déchet est considéré comme étant de faible moyenne activité à vie courte ou déchet A. Le centre de l'Aube a été créé pour accueillir ce type de déchet. Dans le cas où l'activité  $\alpha$  est plus importante et l'activité  $\beta$  inférieure à 370 kBq/g, le déchet est de moyenne activité à vie longue ou déchet B. Un stockage géologique est à l'étude pour stocker ces déchets.

Les déchets A représentent 90% en volume des déchets nucléaires français et 1% de l'activité tandis que les déchets B représentent 10% en volume et 10% de l'activité.

## 1.3 Déchet HA

Il y a 2 sources principales de déchets de haute activité ou déchets C :

- Les solutions contenant principalement des produits de fission et des actinides qui sont produites lors du retraitement du combustible, et en particulier, du cycle d'extraction par solvant (Bourgeois, 2000) ;
- Le combustible usé quand il est considéré comme un déchet.

L'activité radiologique de ces déchets est très élevée (activité  $\alpha > 370$  kBq/g) et sont caractérisés par un dégagement de chaleur important (supérieur à  $2\text{ kW/m}^3$ ). Les déchets HA représentent seulement 1% du volume total des déchets mais regroupent 90% de l'activité. Un stockage géologique spécifique est actuellement à l'étude pour ces déchets.

## 2. LE TRAITEMENT DES EFFLUENTS LIQUIDES

Selon leur classification, les déchets peuvent être amenés à subir un traitement. Celui-ci est réalisé pour satisfaire aux objectifs suivants :

- La réduction de volume ;
- L'extraction des radioéléments contenus ;
- Le changement de composition.

**Dans ce qui suit, nous allons nous intéresser aux déchets liquides et plus particulièrement aux déchets aqueux.**

### 2.1 Les effluents liquides TFA

Du fait de leur très faible activité, ces déchets peuvent être directement rejetés dans l'hydrosphère pour bénéficier de l'effet de dilution-dispersion. Ces rejets sont strictement réglementés par des normes, des autorisations de rejets, des études d'impact environnemental... Une neutralisation suivie d'une filtration peut être effectuée afin de séparer les insolubles à pH neutre.



## 2.2 Les effluents liquides HA

Les effluents HA sont généralement traités par évaporation ou calcination (Guillaumont, 2001). L'évaporation consiste à chauffer l'effluent jusqu'à sa température d'ébullition afin d'éliminer l'eau et de concentrer l'activité radiologique dans un volume réduit. Les concentrats obtenus ont une concentration en sels généralement comprise entre 250 et 300g/L mais peut atteindre 750g/L. Les concentrats (ou le résidu sec issu de la calcination) est ensuite vitrifié (Lefèvre, 1986).

Ces techniques sont particulièrement efficaces mais coûteuses par rapport à un traitement chimique. En effet, l'évaporation et la calcination nécessitent un apport énergétique important.

## 2.3 Les effluents liquides FA-MA

Le panel des techniques de traitement des effluents FA-MA est beaucoup plus large. On distingue généralement 5 familles de techniques : l'évaporation, le traitement chimique, les échangeurs d'ions, les procédés membranaires et les procédés électriques. Mais ce sont les trois premières qui sont les plus utilisées industriellement, en particulier pour le traitement de volumes importants.

L'application de ces trois techniques au traitement des effluents de faible et moyenne activité est discutée dans ce paragraphe. Pour une présentation des procédés membranaires et électriques, se reporter à l'ouvrage de Carley-Macaulay et al. (1981).

Le facteur principal qui limite l'efficacité des techniques de décontamination est la composition chimique des effluents. C'est pourquoi, les principales caractéristiques des effluents sont dans un premier temps présentées.

### 2.3.1 Volumes et Caractéristiques des effluents FA-MA

#### 2.3.1.1 Les volumes traités sur le site de Marcoule

A titre d'exemple, le Tableau I-2 présente les volumes d'effluents aqueux actuellement traités sur le site de Marcoule et ceux attendus pour 2013. Ces volumes tiennent compte des effluents provenant des centres du Commissariat à l'Energie Atomique de Cadarache et de Saclay.

Activité	2005-2010	Horizon 2013
FA	20 000 à 30 000 m <sup>3</sup> /an	12 000 m <sup>3</sup> /an
FMA Evaporables	1000 à 4000 m <sup>3</sup> /an	440 m <sup>3</sup> /an
FMA Non évaporables	475 à 700 m <sup>3</sup> /an	325 m <sup>3</sup> /an

**Tableau I-2 : Effluents aqueux traités sur la Station de Traitement des Effluents Liquides (STEL) de Marcoule (Butez, 2006).**

Le Tableau I-2 indique qu'une distinction est faite entre les effluents pouvant être traités par évaporation et ceux destinés à être décontaminés par un procédé chimique. Par ailleurs, comme sur l'ensemble des sites nucléaires, la tendance est à une minimisation du volume d'effluent généré. La diminution la plus sensible se situe sur les effluents FMA évaporables, alors que la quantité d'effluents non évaporables (325 m<sup>3</sup>/an) ne sera que peu diminuée.

### 2.3.1.2 Les principaux radioéléments

La contamination  $\alpha$  des effluents est due principalement à la présence de plutonium ( $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$ ), d'américium ( $^{241}\text{Am}$ ), de neptunium ( $^{237}\text{Np}$ ), et d'uranium ( $^{238}\text{U}$ ). Tandis que les éléments contribuant à l'émission de rayonnement  $\beta$ - $\gamma$  sont des isotopes radioactifs du césium ( $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ), du strontium ( $^{89}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ), du ruthénium ( $^{106}\text{Ru}$ ) et du cobalt ( $^{60}\text{Co}$ ). La période des principaux radionucléides est donnée dans le Tableau I-3.

Rayonnement	Radionucléides	Période
Emetteurs $\alpha$	$^{238}\text{U}$ , $^{230}\text{Th}$	$7,52 \times 10^4$ ans pour $^{230}\text{Th}$
	$^{238}\text{Pu}$ , $^{239}\text{Pu}$ , $^{240}\text{Pu}$ , $^{241}\text{Pu}$	$2,44 \times 10^4$ ans pour $^{239}\text{Pu}$
	$^{241}\text{Am}$	$4,33 \times 10^2$ ans
	$^{237}\text{Np}$	$2,14 \times 10^6$ ans
Emetteurs $\beta$ - $\gamma$	$^{134}\text{Cs}$ , $^{137}\text{Cs}$	30 ans pour $^{137}\text{Cs}$
	$^{106}\text{Ru}$	1 an
	$^{89}\text{Sr}$ , $^{90}\text{Sr}$	29 ans pour $^{90}\text{Sr}$
	$^{58}\text{Co}$ , $^{60}\text{Co}$	5 ans pour $^{60}\text{Co}$

**Tableau I-3 : Principaux radionucléides présents dans les effluents FA-MA et leur période.**

Lors de l'étape de traitement, le césium 137 et le strontium 90 sont plus spécialement ciblés car ils sont abondants dans le combustible irradié (et donc dans les effluents) et leur période d'environ 30 ans les rend particulièrement radiotoxiques. Par ailleurs, cette période étant trop longue pour que la décroissance ait lieu dans un intervalle de temps raisonnable, il est nécessaire de les extraire.

### 2.3.1.3 Caractéristiques physico-chimiques

La composition des effluents varie d'un site à l'autre et au cours du temps selon les opérations réalisées sur le site. Mais généralement, les effluents aqueux sont caractérisés par leur salinité (entre 10 et 100g/L) principalement due à la présence de nitrate de sodium, de calcium, de potassium et de magnésium. Les effluents contiennent également des phosphates, des sulfates, des chlorures ainsi que des ions aluminium, fer, fluor, manganèse, bore ; le tout en proportions variables. De plus, les déchets aqueux peuvent également contenir des matières en suspension et des traces de composés organiques (EDTA, solvants...).

## 2.3.2 L'évaporation

Comme présenté dans le paragraphe 2.2 (page 3), cette technique est particulièrement efficace mais ne peut être appliquée à tous les effluents. Certaines compositions sont, en effet, incompatibles avec un traitement par évaporation :

- Une salinité trop importante induit un risque de cristallisation de sels et donc d'entartrage. La présence de matière en suspension peut également provoquer l'entartrage du dispositif ;
- La présence de certains composés organiques peut conduire à la formation de mousse ;

- La présence d'espèces telles les chlorures, les sulfates et les phosphates posent des problèmes de corrosion à haute température ;
- Les composés organiques peuvent réagir violemment avec les nitrates à haute température.

Il est donc souvent nécessaire de disposer, en plus de l'évaporation, d'une autre technique de traitement.

### 2.3.3 Le traitement chimique

Le traitement chimique est souvent la seule technique permettant de traiter les effluents qui ne peuvent être concentrés par évaporation. Parfois, certains effluents sont d'abord concentrés par évaporation puis traités chimiquement.

Le traitement chimique consiste à introduire ou former des particules solides dans l'effluent liquide dans l'objectif de transférer les radioéléments de la phase liquide vers la phase solide. Ces particules sont ensuite séparées au cours d'une seconde étape généralement par filtration ou décantation (Cf. 4.1 page 8). A l'issue du traitement chimique, on obtient une phase aqueuse décontaminée et une phase riche en particules solides contenant les radioéléments qui sera conditionnée de manière appropriée (Cf. 4.2 page 8).

Trois mécanismes peuvent être sollicités pour réaliser le transfert des contaminants de la phase liquide vers la phase solide :

- la co-précipitation ;
- l'adsorption ;
- l'échange d'ions.

#### 2.3.3.1 La co-précipitation

Dans les effluents FA-MA, la quantité de radionucléides est très faible (inférieure au ppm). Dans ces conditions, la précipitation en sels insolubles des radionucléides par ajout d'un ion n'est pas envisageable car elle nécessiterait une quantité de réactifs très importante pour satisfaire à la solubilité du composé.

Pour cette raison, un « entraîneur » est ajouté. Celui-ci peut-être un isotope naturel du radioélément à extraire ou un élément du même groupe proche dans la classification périodique. La formation du précipité est réalisée par addition d'un ion ou par une variation du pH dans le milieu. L'ion ajouté est choisi de telle façon que le composé formé avec l'entraîneur soit le moins soluble possible.

L'intérêt de la coprécipitation réside dans le fait qu'une fois la réaction de coprécipitation achevée, la concentration en solution du contaminant trace est plus faible que la solubilité de sa phase solide pure. Une description plus détaillée de ce phénomène est proposée dans le Chapitre B.

#### 2.3.3.2 Adsorption

L'adsorption en phase liquide est le processus au cours duquel des molécules contenues dans le liquide viennent se fixer sur la surface d'un solide. Il est à noter que l'adsorption est un phénomène qui intervient également dans le cas d'un traitement par coprécipitation car une fois les particules formées, leur surface est active et capable de retenir des radionucléides.

### 2.3.3.3 *L'échange d'ions*

Un échangeur d'ions est un composé insoluble qui, après solvataion, possède un ion qui peut être échangé avec un ion de même charge contenu dans le solvant. Ces matériaux peuvent être soit ajoutés à l'effluent puis séparés par décantation ou filtration ou bien immobilisés dans un lit. Une description plus complète de cette dernière mise en œuvre est effectuée dans le paragraphe suivant.

### 2.3.4 **Colonnes échangeuses d'ions**

La spécificité de cette mise en œuvre réside dans le fait que le matériau échangeur est immobilisé dans un lit traversé par l'effluent à décontaminer. Cette technique est utilisée avec succès dans des conditions très variées de salinité ou d'acidité grâce à la sélection d'un support très sélectif. A titre d'exemple, citons les ferrocyanures de cobalt qui ont été synthétisés pour être utilisables en colonne (Lehto, 1994)). Néanmoins, cette technique n'est généralement mise en œuvre que lorsque la composition de l'effluent est parfaitement définie et stable dans le temps car une variation de sa composition peut avoir une grande influence sur l'efficacité et la durée de vie de l'échangeur. On retrouve ainsi cette technique dans de nombreux traitements « à la source », c'est-à-dire d'un effluent qui n'est pas un assemblage de divers effluents.

## 3. **LE TRAITEMENT CHIMIQUE**

Dans les années 60, le premier traitement mis en place pour traiter les effluents liquides des sites nucléaires fut un traitement chimique. Celui-ci consistait en une simple neutralisation à la soude, aux carbonates ou à la chaux. En 1976, un traitement plus élaboré a été mis en place sur une nouvelle chaîne de traitement (STE3) à l'usine de La Hague. Ce traitement est basé sur l'utilisation de particules spécifiques pour chaque type de radionucléides.

Aujourd'hui, le traitement chimique, aussi appelé traitement par coprécipitation, est celui qui est le plus largement utilisé dans le monde pour traiter les effluents FMA (IAEA, 2000) car cette technique est simple à mettre en œuvre, robuste (vis-à-vis de la salinité et de la composition de l'effluent en particulier) et son coût peu élevé.

Afin de faire un état des lieux du traitement par coprécipitation, une description des réactifs et des procédés utilisés est proposée.

### 3.1 **Les réactifs utilisés**

Le choix d'un adsorbant est le résultat de la prise en compte de nombreux paramètres comme les objectifs de décontamination recherchés, le type d'effluent, le volume à traiter, la destination finale des déchets et bien sûr l'économie du procédé. Ainsi, il faut aussi bien tenir compte des caractéristiques amont qu'aval du traitement pour définir l'adsorbant et le procédé associé.

Les radioéléments majoritaires dans les effluents (Cf. 2.3.1 page 3) sont les émetteurs  $\alpha$ , le césium et le strontium. Les émetteurs  $\alpha$  ne sont pas différenciés car leur comportement dans le procédé de décontamination est similaire.

L'utilisation des hydroxydes de fer et de cuivre pour insolubiliser les émetteurs  $\alpha$  est très efficace (IAEA, 1984). Mais leur efficacité sur le césium et le strontium est faible. Si l'on

souhaite opérer une décontamination plus poussée en ces deux radioéléments, le choix d'un adsorbant plus sélectif est préférable (Cf. Tableau I-4).

Radioéléments	Adsorbants	pH
<sup>90</sup> Sr	Hydroxyde de fer	7-13
	Phosphates de calcium ou de fer	>11
	Carbonate de calcium	10,5
	Dioxyde de manganèse	>11
	Sulfate de baryum	>8,5
	Oxyde de titane	
<sup>137</sup> Cs	Ferrocyanures	6-10
	Zéolithe	7-11
	Tétraphénylborate	1-13

**Tableau I-4 : Adsorbants utilisés pour la décontamination sélective en Césium et en Strontium (IAEA, 1984)**

Pour le césium, les adsorbants le plus utilisés industriellement sont les ferrocyanures de cuivre et de nickel car leur efficacité reste très élevée en milieu fortement salin. De la même manière, les carbonates de calcium et de baryum ainsi que le sulfate de baryum sont utilisés depuis de nombreuses années pour piéger le strontium. Mais c'est principalement le traitement au sulfate qui est aujourd'hui le plus largement utilisé pour la décontamination spécifique du strontium.

### 3.2 Les procédés

Il existe deux grands types de mise en œuvre du traitement par coprécipitation :

- le procédé continu où l'effluent traverse une série de réacteurs en cascade dans lesquels les réactifs sont successivement ajoutés. Ce procédé a été choisi à La Hague et a été dimensionné pour traiter 100 000 m<sup>3</sup> d'effluent par an. Un schéma de la chaîne est proposé en Annexe A.1 ;
- le procédé semi-fermé (ou semi-continu) qui consiste à ajouter successivement les réactifs dans un volume d'effluent donné. Ce type de traitement est pratiqué sur le centre du Commissariat à l'Energie Atomique de Marcoule. Le schéma du réacteur ainsi que la séquence de traitement est présenté en Annexe A.2.

Actuellement, le volume d'effluents à traiter conditionne le type de procédé mis en œuvre. En effet, si le volume est important, on aura tendance à choisir le mode de traitement continu. A l'inverse si les volumes sont réduits, le procédé semi-fermé sera privilégié. Néanmoins, en précipitation, le procédé a une grande influence sur le produit, c'est pourquoi le critère de choix sur le volume d'effluent à traiter est discuté par la suite.

## **4. LE CONDITIONNEMENT DES DECHETS**

A l'issue du traitement chimique, une séparation solide-liquide est effectuée afin de collecter les particules solides introduites ou formées. Pour cela, deux techniques sont utilisées : la décantation et / ou la filtration. L'objectif de cette étape est également de concentrer les boues de façon à ce qu'elles puissent être incorporées à une matrice de confinement en vue de leur immobilisation.

### **4.1 Séparation solide-liquide**

Sur la chaîne de La Hague (Cf. Annexe A.1), un décanteur est placé en fin de chaîne pour laisser décanter la suspension obtenue en fin de traitement chimique. Le surnageant issu de cette étape est filtré sur des filtres à bougies à précouche de diatomées pour séparer les fines particules.

A Marcoule, une fois la décantation effectuée dans le réacteur semi-fermé, une partie du surnageant est pompé et le fond de cuve est envoyé vers un filtre rotatif à précouche de diatomées.

Des études ont porté sur la possibilité d'utiliser l'ultrafiltration (seuil de coupure compris entre 50 Å et 600 nm) pour la séparation de fines particules (Thibert, 1995).

### **4.2 Les matrices de conditionnement**

D'un point de vue industriel, il est important d'avoir une vue d'ensemble de la filière car le traitement de l'effluent a des répercussions sur les étapes avalées de la gestion du déchet. La dernière étape de ce processus consiste en l'immobilisation du déchet dans une matrice de confinement. Le Tableau I-5 regroupe les principales matrices utilisées ou à l'étude.

Matrice	Avantages	Inconvénients
Matrices cimentaires	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Approvisionnement aisé et peu cher ;</li> <li>- Compatible avec une large gamme de matériaux ;</li> <li>- Bonne stabilité à la radiolyse</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Taux de charge peu élevé ;</li> <li>- Tenue moyenne à la lixiviation ;</li> <li>- Sensibilité à la présence d'éléments traces.</li> </ul>
Matrice bitumineuse	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Bonne résistance à la lixiviation ;</li> <li>- Taux de charge élevé.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- La matrice peut fondre à des températures peu élevées ;</li> <li>- Matrice inflammable et sujette à la biodégradation ;</li> <li>- Sujet à la radiolyse.</li> </ul>
Matrice polymères	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Grande variété de polymères disponibles ;</li> <li>- Bonne résistance à la lixiviation.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Généralement plus chère que le bitume ou le ciment ;</li> <li>- Les réactions de polymérisation peuvent être affectées par la présence d'éléments même à faibles concentrations dans le déchet ;</li> <li>- Plus sensible que le ciment à la radiolyse.</li> </ul>
Matrices vitreuses	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Grande résistance à la radiolyse et à la lixiviation ;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Procédé à haute température (volatilisation de certains composés)</li> </ul>

Tableau I-5 : Comparaison de différentes matrices de conditionnement (IAEA, 2005)

Le choix d'une matrice de conditionnement pour un déchet donné nécessite des essais à échelle pilote pour déterminer sa composition et son taux de charge optimum. Cela est particulièrement le cas pour les matrices cimentaires et polymères qui peuvent être sensibles à la présence d'éléments présents à l'état de traces.

Si le bitume a été d'abord utilisé, aujourd'hui l'utilisation de matrices cimentaires semble être privilégiée pour les raisons avancées dans le Tableau I-5.

## 5. OBJECTIFS ET ENJEUX DE L'ETUDE

Des solutions pour le traitement à la source des effluents peuvent être mises en œuvre, mais il subsiste néanmoins sur chaque site nucléaire des effluents pour lesquels ces traitements ne sont pas applicables pour des raisons techniques (composition trop complexe ou incertaine) ou économique (volume d'effluent trop faible).

Dans ce cas, les effluents sont dirigés vers une station de traitement où ils sont combinés pour être traités par une méthode robuste. Comme il a été montré dans les paragraphes précédents, deux méthodes sont utilisées actuellement dans les STEL : l'évaporation et la coprécipitation. La première technique est à l'heure actuelle la plus efficace, mais ne permet pas de traiter tous les effluents (pour des raisons de corrosion ou d'entartrage par exemple) et se révèle être particulièrement coûteuse en énergie. En revanche, la coprécipitation est une technique simple

à mettre en œuvre, peu coûteuse et suffisamment robuste pour traiter les effluents aqueux non-évaporables. Même si son efficacité est généralement plus faible que l'évaporation, c'est une technique qui connaît un regain d'intérêt, et qui, à la lumière des connaissances actuelles, peut être améliorée, voir optimisée, autant du point de vue de son efficacité que du volume de déchets qu'elle génère.

Le traitement chimique a été mis en place très rapidement après la construction des premiers sites de recherche et d'exploitation du cycle nucléaire. La coprécipitation a donc été l'objet de nombreuses études, principalement sur l'impact de la composition physico-chimique de l'effluent sur son efficacité. Ainsi, la majeure partie des résultats accumulés résultent de plans d'expériences systématiques et de tests sur effluents réels.

**La présente étude propose d'étudier l'influence des paramètres de procédé sur les phénomènes impliqués dans le traitement, à savoir la réaction de précipitation et la « capture » du radionucléide.** Car il est maintenant clairement établi que le type de procédé, qu'il soit continu ou semi-fermé, et les paramètres de procédé comme les débits de traitement ou la vitesse d'agitation, ont une influence sur les caractéristiques des particules formées et *in fine* sur la décontamination. Le point de départ de l'étude a été le choix d'un système modèle.

## 5.1 Le système modèle

Parmi les adsorbants utilisés classiquement sur les installations de traitement (Cf. Tableau I-4), le sulfate de baryum a été sélectionné car c'est également un matériau de référence dans les études de précipitation. Ainsi, son comportement dans différentes conditions physico-chimiques et de mise en œuvre fait l'objet de nombreuses publications. **Le système retenu pour cette étude est donc la décontamination en strontium par le sulfate de baryum dans un milieu contenant 0,5 mol/L de nitrate de sodium** pour prendre en compte la force ionique des effluents (Cf. 3.1 page 6). En choisissant un adsorbant utilisé sur les stations de traitement et des conditions chimiques représentatives des effluents, nous focalisons notre étude sur le procédé industriel de décontamination.

## 5.2 Démarche

**La démarche de l'étude comporte trois étapes :**

D'abord, sur la base maintenant établie des connaissances en précipitation, **un nouveau modèle est créé** afin de simuler, à l'échelle du réacteur, la formation de la population de particules dans les conditions du traitement (régime et paramètres de fonctionnement) et d'identifier l'influence de ces conditions sur la quantité de radionucléides coprécipités.

Ensuite, **une étude expérimentale des deux mises en œuvre classiques du traitement, à savoir en réacteur continu et semi-fermé, est menée.** A l'issue de celle-ci, l'adéquation modèle-expérience est qualifiée et fournit un éclairage complémentaire sur l'interprétation des résultats expérimentaux.

Enfin, en s'appuyant sur les conclusions de l'étape précédente, **des améliorations du procédé existant et de nouvelles configurations de traitement sont proposées et les premiers essais discutés.**

L'enjeu industriel qui en découle est une identification des conditions optimales dans lesquelles il est possible d'utiliser pleinement les capacités du réactif afin d'optimiser la décontamination de l'effluent et la quantité de déchets (boues) générés par le procédé.



## 6. REFERENCES

- Butez, M., 2006. La gestion des déchets radioactifs au CEA. DEN/DPA CEA-Saclay, Support de Formation INSTN.
- Bourgeois, M., 2000. Retraitement du combustible – Principales opérations, Techniques de l'ingénieur, BN 3650.
- Carley-Macaulay, S., Gutman, R.G., Hooper, E.W., Jenkins, J.A., Turner, A.D., Wace, P.F., Chauvet, P., Gauchon, J.P., Dippel, T., 1981. Advanced Management Methods for Medium Active Liquid Wastes, Radioactive Waste Management, Vol. 1, Harwood Academic Publishers for the CEC, Luxembourg.
- Guillaumont, R., 2001. Déchets radioactifs : Gestion. Techniques de l'ingénieur, BN 3 660.
- IAEA, 1984. Treatment of Low and Intermediate Level Liquid Radioactive Wastes, Technical Report Series n°236, IAEA, Vienna.
- IAEA, 2000. Radioactive Waste Management Profiles : A compilation of data from the waste management database, n°3, IAEA, Vienna.
- IAEA, 2005. Radioactive Waste Management: Status and Trends – Issue 4. IAEA-WMDB-ST-4, IAEA, Vienna.
- Lefèvre, J. (sous la dir. de), 1986. Les déchets nucléaires, Eyrolles, coll. CEA.
- Lehto, J., Harjula, R., 1994. Industrial scale removal of cesium with hexacyanoferrate exchanger – process development. Nuclear Technology 107, 272-278.
- Thibert, V., 1995. Potentialités de la complexation – Ultrafiltration à la décontamination d'effluents radioactifs en produits de fission. Thèse de l'Université de Paris sud.



## CHAPITRE II. ELEMENTS DE COMPREHENSION DE LA PRECIPITATION ET DE LA COPRECIPITATION

Le phénomène de coprécipitation intervenant dans le traitement chimique des effluents liquides radioactifs peut être décomposé en deux processus ayant lieu simultanément : la formation de la phase solide hôte par précipitation et l'incorporation dans celle-ci du composé présent à l'état de traces dans la solution.

La synthèse des connaissances relatives aux deux processus montre qu'il existe très peu de liens entre les théories décrivant précipitation et coprécipitation. C'est pourquoi une synthèse spécifique est réalisée pour chacun des deux processus.

Ce chapitre propose de mettre en place les bases de compréhension des deux processus en identifiant les mécanismes qui y sont impliqués et leur force motrice. Une attention particulière est portée sur les interactions entre les deux processus.

De plus, pour une meilleure compréhension des phénomènes, les modélisations existantes de la précipitation et de la coprécipitation sont présentées et discutées.

### 1. LA PRECIPITATION

La précipitation est induite par la mise en contact de deux espèces solubles qui réagissent pour former un produit moins soluble de structure organisée et régulière appelé cristal. La précipitation est un phénomène complexe car elle met en jeu à la fois des phénomènes chimiques et physiques. Cette complexité se manifeste par une grande sensibilité aux conditions opératoires.

Ce paragraphe commence par la définition de la force motrice de la précipitation. Ensuite, les différents mécanismes intervenant dans la formation d'une population de particules sont décrits et leurs influences discutées.

#### 1.1 Force motrice

Lorsque la solubilité d'un composé est atteinte dans une solution, celle-ci est dite saturée. Si la concentration en soluté dépasse la solubilité, la solution est dite sursaturée. Cet écart à la solubilité constitue la force motrice du processus de cristallisation.

D'un point de vue thermodynamique, la force motrice de la précipitation correspond à une différence de potentiels chimiques entre la solution sursaturée et la solution saturée :

$$\Delta\mu = \mu_{sol.sursaturée} - \mu_{sol.saturée} \quad (\text{Eq. II.1})$$

Si la substance est un électrolyte tel que :



le potentiel chimique à considérer dans l'état  $i$  est le suivant :

$$\mu_i = x \cdot \mu_{A,i} + y \cdot \mu_{B,i} \quad (\text{Eq. II.2})$$

où  $\mu_{A,i}$  et  $\mu_{B,i}$  sont les potentiels chimiques des deux ions  $A^{n+}$  et  $B^{m-}$  qui s'expriment en fonction des activités des ions notés  $a_{A,i}$  et  $a_{B,i}$  pour les deux ions respectivement dans l'état correspondant :

$$\begin{aligned}\mu_{A,i} &= \mu_A^0 + k \cdot T \cdot \ln(a_{A,i}) \\ \mu_{B,i} &= \mu_B^0 + k \cdot T \cdot \ln(a_{B,i})\end{aligned}\tag{Eq. II.3}$$

$\mu_A^0$  et  $\mu_B^0$  sont les potentiels chimiques des ions dans leur état standard ;  $k$  est la constante de Boltzmann ( $1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ ) et  $T$  la température en Kelvin.

En utilisant les relations (Eq. II.2) et (Eq. II.3), la force motrice de la cristallisation d'une substance électrolytique (Eq. II.1) s'exprime de la façon suivante :

$$\Delta\mu = k \cdot T \cdot \ln \left[ \left( \frac{a_{A,SS}}{a_{A,eq}} \right)^x \cdot \left( \frac{a_{B,SS}}{a_{B,eq}} \right)^y \right]\tag{Eq. II.4}$$

où  $a_{A,SS}$  et  $a_{B,SS}$  désignent respectivement les activités des deux ions  $A^{n+}$  et  $B^{m-}$  dans la solution sursaturée et  $a_{A,eq}$  et  $a_{B,eq}$  les activités des ions dans la solution saturée qui constitue l'état d'équilibre.

L'expression (Eq. II.4) montre que la force motrice de la précipitation dépend d'un paramètre appelé *rapport de sursaturation* noté  $\sigma$  qui est défini de la manière suivante :

$$\sigma = \left[ \left( \frac{a_{A,SS}}{a_{A,eq}} \right)^x \cdot \left( \frac{a_{B,SS}}{a_{B,eq}} \right)^y \right]^{\frac{1}{x+y}} = \left( \frac{(a_{A^{n+}})^x \cdot (a_{B^{m-}})^y}{P_S} \right)^{\frac{1}{x+y}}\tag{Eq. II.5}$$

où  $P_S$  est le produit de solubilité du composé  $A_xB_y$ . Cette expression du rapport de sursaturation est déduite de l'expression du gradient de potentiel chimique (Eq. II.4) une fois celle-ci rapportée à une unité ionique (division par  $x+y$ ).

La sursaturation peut également être exprimée sous la forme d'une sursaturation absolue notée  $s$  ( $s = P_S^{1/(x+y)} \cdot (\sigma - 1)$ ) et d'une sursaturation relative notée  $S$  ( $S = \sigma - 1$ ).

La sursaturation permet de caractériser facilement un système :

- Quand  $\sigma < 1$ , le système est sous saturée et si des cristaux sont présents, ceux-ci se redissolvent partiellement ou totalement ;
- Quand  $\sigma = 1$ , le système est à l'équilibre ;
- Quand  $\sigma > 1$ , le système est sursaturé et il y a précipitation.

## 1.2 La nucléation

La nucléation correspond à l'étape de formation des plus petits cristaux thermodynamiquement stables, appelés **germes** ou **nucléi**. Une fois la sursaturation établie, un certain laps de temps, appelé **temps d'induction**, est nécessaire pour que les germes apparaissent.

Bien que ne consommant que très peu de matière, la nucléation est une étape déterminante dans le processus de précipitation car elle détermine le nombre donc la taille des particules. Selon les caractéristiques du milieu, les germes peuvent être formés par différents mécanismes. Ceux-ci sont présentés en Figure II-1 et détaillés par la suite.

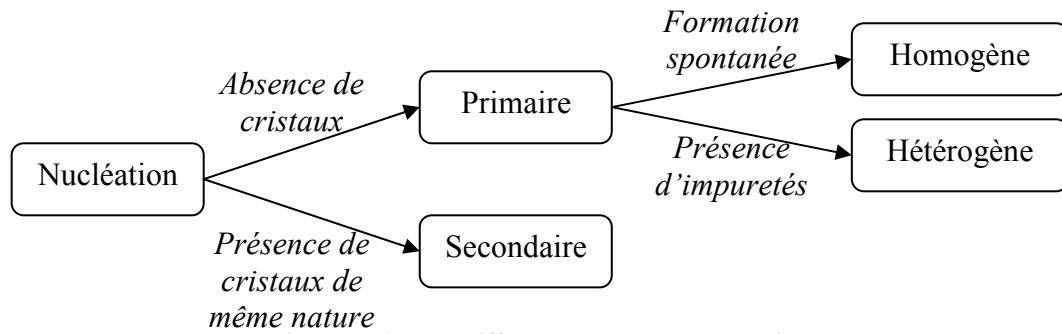


Figure II-1 : Les différents modes de nucléation

### 1.2.1 Nucléation primaire

La théorie de la nucléation distingue deux grands modes de nucléation selon les mécanismes ayant conduits à la formation du nucléi. Si cette formation est induite par la présence de cristaux du composé à précipiter alors la nucléation est dite secondaire, sinon la nucléation est dite primaire. Ce dernier mode peut également être qualifié d'homogène si la formation du germe est spontanée, et d'hétérogène si cette formation est initiée (catalysée) par la présence d'impuretés solides (particules solides, parois, agitateur...) ou gazeuses (bulles).

La nucléation primaire homogène ne devient prédominante que lorsqu'un seuil de sursaturation a été franchi. Cette valeur de sursaturation dite critique délimite les zones de prédominance des nucléations primaires hétérogène et primaire homogène.

Quand la solution est peu sursaturée, une zone dite métastable est souvent distinguée (Cf. Figure II-2).

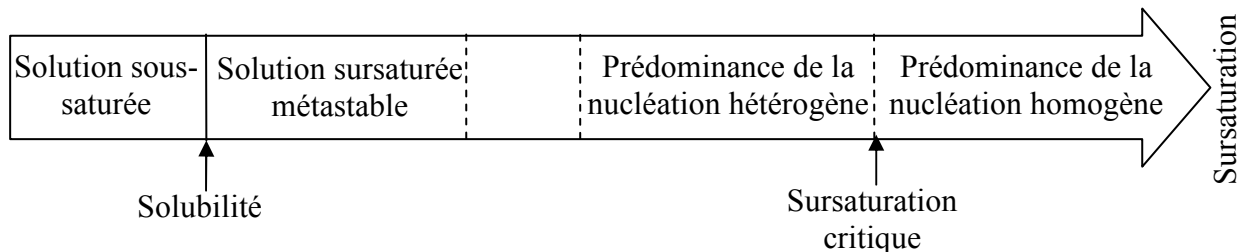


Figure II-2 : Etat de la solution à une température donnée en fonction de la sursaturation.

En effet, au-delà de la solubilité du composé, quand la solution est peu sursaturée, la cinétique de formation des germes est lente et pendant un certain laps de temps, ceux-ci ne peuvent être détectés. La largeur de la zone métastable est liée à l'échelle de temps d'observation du système : plus l'échelle de temps est grande et plus cette zone est étroite. En toute rigueur, cette zone n'existe pas.

La présence d'impuretés peut avoir une action catalytique sur la réaction de nucléation. Cela se traduit par le fait que l'enthalpie libre de la réaction de formation des germes par nucléation hétérogène est plus faible que par nucléation primaire homogène (Cf. Annexe B1). Le substrat joue alors le rôle d'un catalyseur en abaissant la barrière énergétique de la réaction. L'enthalpie libre de réaction est d'autant plus faible que l'adhérence du germe sur le substrat est grande.

Lorsque la barrière énergétique est franchie, le processus de nucléation est caractérisé par une cinétique, c'est-à-dire un nombre de germes produits par unité de volume et de temps. Cette cinétique, notée  $r_N$ , s'exprime par une relation de type Arrhénius :

$$r_N = r_{N \max} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \quad (\text{Eq. II.6})$$

où  $r_{N \max}$  est la vitesse de nucléation maximale et  $\Delta G$  est l'enthalpie de formation des germes. D'après la théorie classique de la nucléation (Cf. relations B.1.5 et B.1.8 de l'Annexe B.1),  $\Delta G$  dépend plus particulièrement de la sursaturation et de la tension de surface liquide/solide  $\gamma$  selon la relation :

$$\Delta G \propto \frac{\gamma^3}{(\ln \sigma)^2} \quad (\text{Eq. II.7})$$

Selon Nielsen (1964),  $r_{N \max}$  est fonction de  $\sqrt{\Delta G}$ , mais empiriquement il est observé que la variation de  $r_{N \max}$  est faible et la relation suivante est souvent vérifiée (Volmer et Weber, 1926) :

$$r_N = A \cdot \exp\left(-\frac{B}{(\ln \sigma)^2}\right) \quad (\text{Eq. II.8})$$

où  $A$  et  $B$  sont des constantes qui dépendent du mode de nucléation (homogène ou hétérogène). D'autres expressions ont également été proposées, Söhnel et Garside (1992) propose une loi puissance pour décrire la cinétique de nucléation :

$$r_N^{\text{prim}} = k_{\text{prim}} \cdot \sigma^n \quad (\text{Eq. II.9})$$

L'exposant  $n$  peut prendre une valeur comprise entre 3 et 6 pour la nucléation primaire hétérogène et de 6 à 100 pour la nucléation primaire homogène.

### 1.2.2 Nucléation secondaire

Quand la formation de germes est due à la présence de cristaux du composé à précipiter, la nucléation est dite secondaire. Ce mécanisme est à prendre en compte particulièrement en réacteur continu où la formation des germes a lieu dans une suspension et dans le cas où un ensemencement est réalisé.

Les mécanismes de nucléation secondaires sont divisés en deux groupes :

- La nucléation secondaire d'attrition (ou de contact) : la formation des germes est due à un processus mécanique, ce sont les contacts cristal-cristal, cristal-agitateur et cristal-parois qui génèrent de très fines particules solides susceptibles de constituer des germes ;
- La nucléation secondaire de surface (ou nucléation secondaire vraie) : dans ce cas, ce sont des agrégats de molécules présents dans la couche de diffusion à la surface des cristaux, qui sous l'effet du cisaillement, peuvent donner naissance à des germes si la sursaturation est suffisante. Si ce n'est pas le cas, les agrégats se dissolvent instantanément.

La nucléation secondaire dépend donc de nombreux paramètres : agitation, géométrie du réacteur, densité de particules... Plusieurs auteurs ont proposé une loi puissance pour décrire la nucléation secondaire (Garside et Davey, 1980) :

$$r_N^{\text{sec}} = k_{\text{sec}} \cdot \varepsilon^h \cdot M_T^j \cdot (\sigma - 1)^i \quad (\text{Eq. II.10})$$

Cette relation fait intervenir la puissance dissipée par agitation  $\varepsilon$  (en W/kg), la concentration en cristaux dans le réacteur  $M_T$ , et une constante notée  $k_{\text{sec}}$ . Les ordres cinétiques associées aux différents paramètres sont généralement compris dans les intervalles suivants :

$$0 < h < 1,5 ; \quad 0,5 < j < 2 ; \quad 0,5 < i < 3$$

Parmi ces trois paramètres, la concentration en cristaux a souvent un ordre égal à 1, mais les ordres de la puissance dissipée par agitation et de la sursaturation dépendent des conditions hydrodynamiques et de la substance à précipiter.

### 1.2.3 Prédominance des mécanismes de nucléation

En pratique, tous les mécanismes de nucléation cités précédemment interviennent lors d'une précipitation. Mais selon les conditions, un mécanisme est souvent prédominant. En effet, quand la sursaturation est très faible, le mécanisme de nucléation secondaire est souvent prédominant. C'est le cas lors d'un ensemencement par exemple (Randolph et Larson, 1962). A l'inverse, quand la sursaturation est très élevée, la nucléation primaire homogène se déclenche et devient largement prédominante.

Rousseau et al. (1976) et Söhnel et Garside (1992) estiment qu'en régime discontinu (réacteur batch et semi-fermé) dans le cas de la précipitation d'un sel peu soluble, la nucléation secondaire est négligeable. Néanmoins, dans le cas d'un précipitateur continu quand la densité de cristaux est forte, la nucléation secondaire peut avoir une influence importante.

## 1.3 La croissance

Une fois que le germe a atteint sa taille critique, il va évoluer vers un état de plus grande stabilité. Pour cela, il va augmenter son volume par apport de matière tant que le système est sursaturé. Généralement, les différentes faces cristallines ont des vitesses de croissance différentes, c'est ce qui va définir la structure et la forme du cristal.

### 1.3.1 Définition de la vitesse de croissance

A l'échelle moléculaire ou microscopique, une vitesse de croissance spécifique peut être associée à chaque face cristallographique (Risthaus, 2001). La mesure de ces différentes vitesses est complexe, et à l'échelle du réacteur, il est plus pratique d'utiliser une vitesse globale de croissance des cristaux. Celle-ci peut traduire la variation de masse ou la variation de taille caractéristique notée  $L$  du cristal. La vitesse globale de croissance linéaire  $G$  est la plus utilisée, celle-ci s'exprime de la manière suivante :

$$G = \frac{dL}{dt} \quad (\text{Eq. II.11})$$

$G$  s'exprime en m/s. La taille caractéristique  $L$  dépend de l'appareil de mesure choisi.

### 1.3.2 Les mécanismes

Le processus de croissance cristalline comprend en 8 étapes successives (Cf. schéma de la Figure II-3) :

- 1- Transport du soluté de la solution vers la surface du cristal par diffusion/convection ;
- 2- Adsorption à la surface du cristal ;
- 3- Diffusion à la surface du cristal ;
- 4- Attachement à une marche ;
- 5- Diffusion de long de cette marche ;
- 6- Réaction à la surface dans le cas où la formation de la molécule a lieu avant intégration dans le réseau cristallin ;
- 7- Intégration au réseau cristallin sur un « site d'intégration » (kink) ;
- 8- Libération des molécules de solvant en excès qui entourent l'unité de croissance.

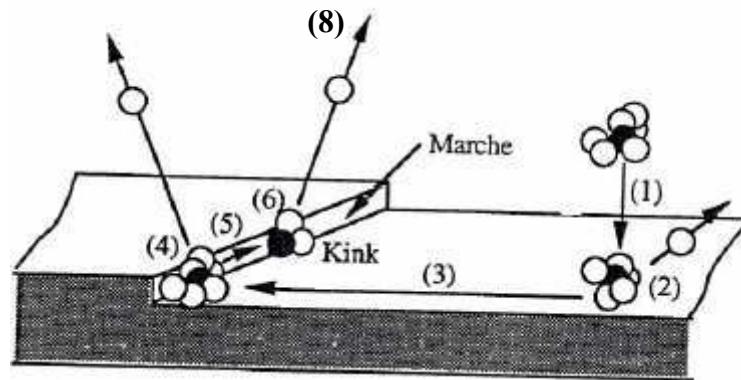


Figure II-3 : Les différentes étapes élémentaires du processus de croissance cristalline.

D'après Chiang et Donohue (1988), dans le cas de la précipitation ionique, l'étape (3) de diffusion à la surface n'est pas limitante et les étapes (6) et (7) peuvent se dérouler parallèlement. Selon Marcant (1992), l'étape (8) de désolvatation est peu importante dans le processus global.

La vitesse globale du processus est limitée par l'étape la plus lente. En génie de la réaction chimique, deux étapes sont classiquement désignées comme étapes limitantes. Ainsi en précipitation, le modèle de croissance le plus couramment utilisé se réduit à ces deux étapes :

- 1- Transport du soluté dans la couche limite à la surface du cristal ;
- 2- Incorporation des unités de croissance au réseau cristallin.

Ces deux étapes peuvent être considérées comme successives. Si la première étape est limitante, la croissance est contrôlée par un régime diffusionnel. Si c'est la seconde étape qui est limitante, alors la croissance est conditionnée par un régime d'intégration (Garside, 1985).

#### 1.3.2.1 Régime diffusionnel

Dans le cas où le système fonctionne en régime diffusionnel, il y a un gradient de concentration à la surface des cristaux, comme illustré par le schéma de la Figure II-4.



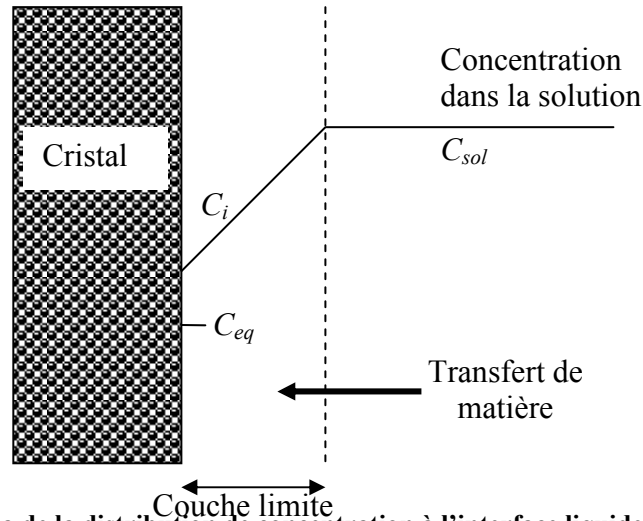


Figure II-4 : Schéma de la distribution de concentration à l'interface liquide-solide dans le cas d'une limitation de la croissance par diffusion.

Ce schéma est basé sur le concept du film stagnant de Nernst (1904). La concentration à l'interface solide / liquide notée  $C_i$  dépend de la cinétique de transfert de matière dans la couche limite et de la cinétique d'intégration dans le réseau cristallin. A l'équilibre, la concentration en solution des solutés va tendre vers une concentration notée  $C_{eq}$  définie par le produit de solubilité du composé.

Le flux de transfert de matière global (par diffusion et/ou convection)  $F$  (en mol/s) vers la surface du cristal peut s'écrire de la manière suivante :

$$F = k_d \cdot A_c \cdot (C_{sol} - C_i) \quad (\text{Eq. II.12})$$

où  $k_d$  est le coefficient de transfert de matière (en m/s) ;  $A_c$  la surface du cristal (en  $m^2$ ) et  $C_{sol}$  la concentration dans la solution (en  $mol/m^3$ ).

La masse et la surface du cristal notées  $m_c$  et  $A_c$  respectivement, s'expriment en fonction de la dimension caractéristique du cristal par l'intermédiaire des facteurs de forme volumique et surfacique notés  $\phi_v$  et  $\phi_s$  respectivement :

$$m_c = \rho_c \cdot \phi_v \cdot L^3 \quad \text{et} \quad A_c = \phi_s \cdot L^2 \quad (\text{Eq. II.13})$$

où  $\rho_c$  est la masse volumique du cristal (en  $kg/m^3$ ). La variation de masse du cristal pendant un intervalle de temps  $dt$  peut donc s'écrire :

$$\frac{dm_c}{dt} = 3 \cdot \rho_c \cdot \phi_v \cdot L^2 \cdot G = 3 \cdot \rho_c \cdot A_c \cdot \frac{\phi_v}{\phi_s} \cdot G \quad (\text{Eq. II.14})$$

La variation de masse du cristal étant égale au flux de transfert de matière  $F$  exprimé par l'(Eq. II.12) corrigé par la masse molaire du cristal  $M_c$ , il vient l'expression de la vitesse de croissance dans le cas d'un régime diffusionnel :

$$G = \frac{k_d \cdot M_c}{3 \cdot \rho_c} \cdot \frac{\phi_s}{\phi_v} \cdot (C_{sol} - C_i) \quad (\text{Eq. II.15})$$

Le paramètre de transfert de matière  $k_d$  peut être calculé à l'aide de corrélations (une revue est proposée dans Aoun, 1996). La plus fréquemment utilisée est la corrélation d'Armenante et Kirwan (1989) qui est valide pour des particules de taille inférieure à  $30\mu m$  :

$$\frac{k_d \cdot d_e}{D} = 2 + 0,52 \cdot \left( \frac{d_e^{4/3} \cdot \rho \cdot \varepsilon^{1/3}}{\mu} \right)^{0,52} \left( \frac{\mu}{\rho \cdot D} \right)^{0,33} \quad (\text{Eq. II.16})$$

où  $D$  est la diffusivité du composé,  $\rho$  et  $\mu$  sont respectivement la masse volumique et la viscosité du liquide,  $\varepsilon$  est la puissance spécifique dissipée par le mobile d'agitation et  $d_e$  est le diamètre hydraulique de la particule. Ce diamètre est lié à la taille caractéristique de la particule  $L$  par la relation suivante :

$$d_e = \left( \frac{6\phi_v}{\pi} \right)^{1/3} L \quad (\text{Eq. II.17})$$

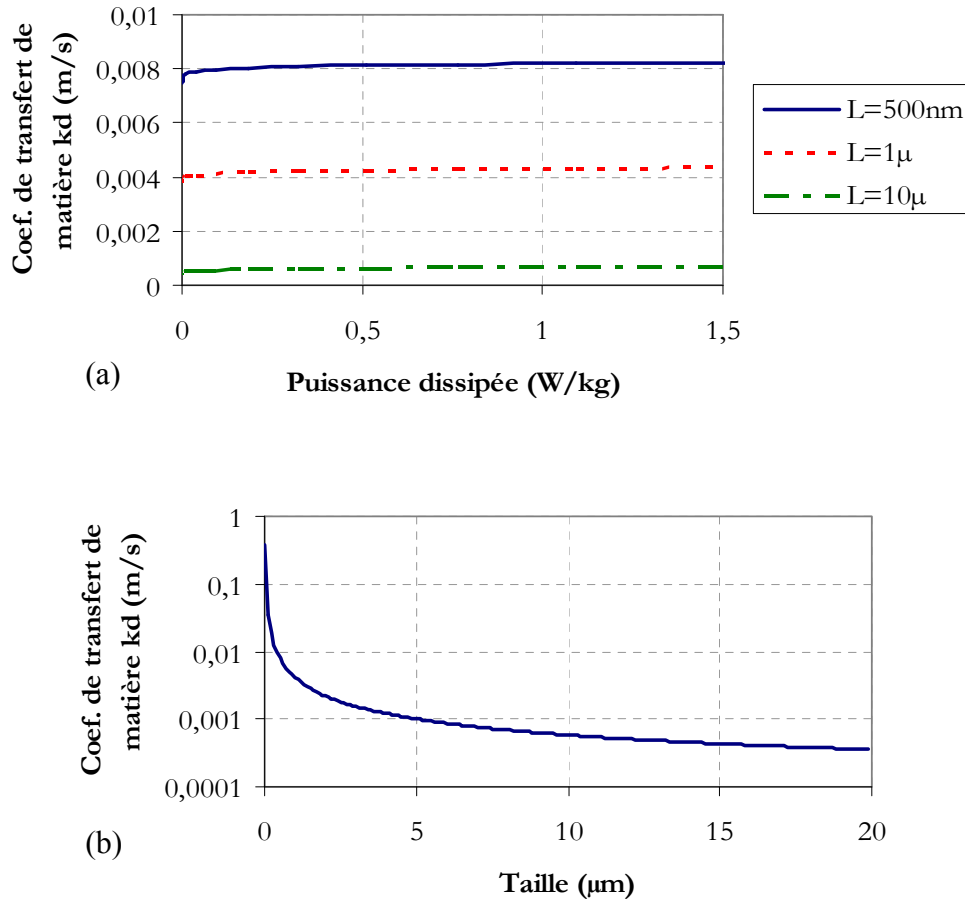
La puissance dissipée  $\varepsilon$  s'exprime en fonction des caractéristiques du mobile d'agitation et de la cuve par :

$$\varepsilon = \frac{N_p \cdot N^3 \cdot d_a^5}{V} \quad (\text{Eq. II.18})$$

où  $N_p$  est le nombre de puissance du mobile d'agitation ;  $N$  la vitesse de rotation du mobile ( $s^{-1}$ ) ;  $d_a$  le diamètre du mobile et  $V$  le volume du réacteur.

La corrélation d'Armenante et Kirwan (Eq. II.16) comporte deux termes : le premier membre de la partie droite de l'équation représente la contribution du régime laminaire dans le transfert tandis que le second terme permet de prendre en compte l'influence du régime turbulent. Pour des particules de taille inférieure à  $10\mu\text{m}$ , c'est le terme du régime laminaire qui est prépondérant.

D'après le graphique (a) de la Figure II-5, la relation d'Armenante & Kirwan indique que le coefficient de transfert de matière est quasiment indépendant de la puissance dissipée (i.e. de la vitesse d'agitation) pour les 3 tailles de particules considérées. Mais en revanche, il varie sensiblement avec la taille des particules : entre 1 et  $10\mu\text{m}$ , le coefficient de transfert de matière à la surface des cristaux est divisé par 6.



**Figure II-5 : Evolution du coefficient de transfert de matière calculée grâce à la corrélation d'Armenante et Kirwan en fonction de la puissance dissipée pour 3 tailles de particules (Graphique a) et en fonction de la taille des cristaux pour une puissance dissipée de 0,19W/kg (Graphique b) (Paramètres utilisés :  $D = 0,94 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ;  $\rho = 1000 \text{ kg}/\text{m}^3$ ;  $\mu = 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ;  $\phi_v = \pi/6$  (sphère)).**

### 1.3.2.2 Régime d'intégration

La modélisation à l'échelle moléculaire de l'interface liquide / solide distingue deux types de surfaces cristallines : les surfaces planes et les surfaces rugueuses. Les surfaces rugueuses constituent des zones privilégiées pour la croissance même à très faible sursaturation, alors que les surfaces planes (ou lisses) sont pauvres en sites de croissance. La croissance sur les surfaces planes limite donc le processus global.

Deux types de mécanismes sont classiquement distingués pour décrire la croissance sur les surfaces planes :

- Le mécanisme de croissance par germination et propagation (Cf. Figure II-6 Fa) : dans ce cas, le recouvrement d'une surface plane se fait en un ou plusieurs apports de matière. La surface ne comportant que peu de sites d'adsorption, il est nécessaire qu'un certain nombre de molécules se rencontrent à la surface du cristal pour qu'un germe bidimensionnel se forme par coalescence. Les cristaux qui se développent selon ce mécanisme sont dits parfaits ;
- Le mécanisme de croissance en spirale (Cf. Figure II-6 Fb) : une dislocation vis est à l'origine de ce type de mécanisme. Ensuite, le recouvrement de la surface se fait à partir du gradin formé par la dislocation par apports successifs de matière.

Cela conduit à la formation d'une structure en marche d'escalier (schéma (b)) et de forme hélicoïdale (schéma (c)).

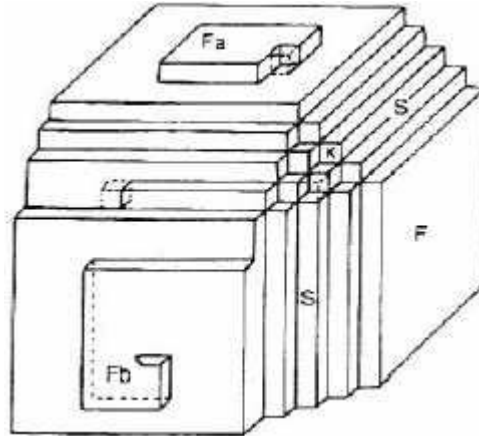


Figure II-6 : Illustration du processus de croissance par germination et propagation (Fa) et du processus de croissance cristalline par dislocation spirale (Fb) (extrait de Klein et al., 1989).

Des expressions spécifiques de la vitesse de croissance existent pour chacun de ces deux mécanismes (Söhnel et Garside, 1992 ; et Burton et al., 1951 pour le mécanisme de croissance en spirale), mais en pratique une loi puissance est souvent adoptée pour décrire les deux mécanismes :

$$G = k_g \cdot s^g = k_g \cdot P_s^{g/(x+y)} \cdot (\sigma - 1)^g \quad (\text{Eq. II.19})$$

où  $k_g$  est une constante cinétique de croissance et  $g$  est un exposant qui dépend du mécanisme de croissance :

- $g = 1$  pour le mécanisme de croissance en spirale avec une sursaturation élevée ;
- $g = 2$  pour le mécanisme de croissance en spirale avec une sursaturation faible ;
- $g > 2$  pour le mécanisme de germination et propagation.

Dans le cas où le régime d'intégration régit la précipitation, la force motrice du processus est la différence de concentration entre la concentration à l'interface et la concentration à l'équilibre. L'expression de la croissance s'écrit donc de la manière suivante :

$$G = k_g \cdot (\gamma_i \cdot C_i - \gamma_{eq} \cdot C_{eq})^g \quad (\text{Eq. II.20})$$

où  $\gamma_i$  et  $\gamma_{eq}$  sont les coefficients d'activité à l'interface et à l'équilibre respectivement.

### 1.3.2.3 Régime intermédiaire

Dans le cas où les cinétiques de transport et d'intégration sont proches, les deux processus doivent être pris en compte simultanément dans l'expression de la vitesse de croissance. En l'absence d'accumulation de matière à l'interface, les vitesses des deux processus sont égales.

L'expression de la vitesse de croissance en régime intermédiaire est obtenue en exprimant, tout d'abord, la concentration à l'interface  $C_i$  grâce à la relation (Eq. II.20) de la vitesse de croissance en régime d'intégration. Ensuite, cette expression est substituée dans la relation (Eq. II.15) de la vitesse de croissance en régime diffusionnel. La vitesse de croissance en régime intermédiaire est donc obtenue en résolvant l'équation suivante :

$$\frac{1}{\gamma_i} \cdot \left( \frac{G}{k_g} \right)^{1/g} + \frac{3 \cdot \rho_c}{k_d \cdot M_c} \cdot \frac{\phi_v}{\phi_s} \cdot G = C_{sol} - \frac{\gamma_{eq}}{\gamma_i} \cdot C_{eq} \quad (\text{Eq. II.21})$$

Afin de quantifier la prédominance des phénomènes, Garside (1971) définit un facteur d'efficacité noté  $\eta$  qui est le rapport de la vitesse de croissance réelle et de la vitesse maximale de croissance en l'absence de limitation diffusionnelle ( $C_i = C_{sol}$ ) :

$$\eta = \frac{k_g \cdot (C_i - C_{eq})^g}{k_g \cdot (C_{sol} - C_{eq})^g} \quad (\text{Eq. II.22})$$

$\eta$  est compris entre 0 et 1. Si  $\eta$  est proche de 0, alors le système connaît une limitation diffusionnelle et si  $\eta$  est proche de 1, alors le système est régi par un régime d'intégration.

Pour juger de la prédominance des processus, il est plus pratique de calculer le nombre de Damköhler qui est le rapport de la vitesse maximale d'intégration ( $C_i = C_{eq}$ ) et de la vitesse maximale de diffusion ( $C_i = C_{sol}$ ) :

$$Da = \frac{k_g \cdot (C_{sol} - C_{eq})^g}{\frac{k_d \cdot M_c}{3 \cdot \rho_c} \cdot \frac{\phi_s}{\phi_v} \cdot (C_{sol} - C_{eq})} \quad (\text{Eq. II.23})$$

$Da$  se calcule plus facilement que le facteur d'efficacité car il ne fait pas intervenir la concentration à l'interface liquide/solide  $C_i$ .

Si  $Da$  est grand (supérieur à 100), le régime est diffusionnel, si  $Da$  est faible (inférieur à 0,01) alors l'intégration est limitante. Quand  $Da$  prend des valeurs intermédiaires, alors les deux contributions doivent être prises en compte.

Le facteur d'efficacité et le nombre de Damköhler sont liés par la relation suivante :

$$Da \cdot \eta + \eta^{1/g} = 1 \quad (\text{Eq. II.24})$$

### 1.3.3 Dispersion des vitesses des croissance

L'hypothèse de McCabe (1929) selon laquelle la vitesse de croissance des cristaux est la même quelque soit leur taille est parfois non valide. En effet, des auteurs (White et Wright, 1971 ; Jancic et al., 1984 ; Garside, 1990 ; Midlarz et Jones, 1994) ont observé une variation de la vitesse de croissance avec la taille des particules ou des cristaux de même taille croître à des vitesses différentes.

#### 1.3.3.1 Dépendance de la vitesse de croissance vis-à-vis de la taille des cristaux

Trois phénomènes peuvent conduire à une variation de la vitesse de croissance avec la taille des cristaux (Canning et Randolph, 1967 ; Budz et al., 1987) :

- Le transport externe : la relation d'Armenante et Kirwan (1989) (Eq. II.16) qui permet le calcul du coefficient de transfert de matière à la surface des cristaux dépend de la taille caractéristique de ceux-ci. En effet, cette corrélation prévoit que le coefficient de transfert de matière diminue quand la taille des cristaux augmente ;
- L'effet Gibbs-Thomson désigne le fait que la solubilité d'un cristal décroît quand sa taille augmente. Par conséquent, la vitesse de croissance diminue avec la taille ;

- La cinétique d'intégration de surface : les structures de dislocation d'un cristal peuvent varier en fonction de la taille de celui-ci. En particulier, le nombre de dislocations augmente avec la taille, puisque la probabilité de collision est plus grande et que ces collisions sont plus énergétiques. D'après Burton et al. (1951), la cinétique d'intégration augmente avec le nombre de dislocations.

Ces mécanismes ayant des effets antagonistes (le transport externe influe dans le sens d'une diminution de la vitesse de croissance quand la taille augmente, alors l'effet Gibbs-Thomson et la cinétique d'intégration de surface agissent en sens contraire), l'influence globale consiste en un compromis entre ces différents processus.

### 1.3.3.2 Dispersion des vitesses de croissance

Des cristaux de même taille a un instant donné peuvent croître à des vitesses différentes pour différentes raisons : par exemple si le milieu contient des impuretés, cela peut bloquer ou stimuler la croissance des cristaux. De la même manière, si les cristaux sont endommagés par brisure ou érosion, la surface du cristal étant modifiée, cela peut provoquer des dispersions de croissance.

## 1.4 Evolution du système

Une fois que les cristaux ont commencés à croître, plusieurs mécanismes peuvent influencer sur les caractéristiques des particules produites.

### 1.4.1 Agglomération – Agrégation

Des cristaux peuvent s'associer pour former un ensemble homogène et cohérent. Aujourd'hui encore, la définition des termes agrégation/agglomération donne lieu à débat. Nichols et al. (2002) proposent une seule dénomination « agglomération » et réservent le terme agrégation à l'assemblage de molécules associé à la formation des germes en nucléation. Afin de prendre en compte la variation du degré de liaison entre les particules, les auteurs proposent de qualifier les agglomérats de durs et mous (hard and soft).

Néanmoins, comme Bauer (2005), nous conservons les termes agrégation/agglomération car les liaisons chimiques entre les cristaux peuvent avoir des conséquences importantes, en particulier vis-à-vis de la disponibilité de la surface pour l'échange avec la solution.

Selon la nature des forces qui lient les cristaux, on distingue (Bauer, 2005) :

- La coagulation ou la floculation qui mettent en jeu des forces faibles de type van der Waals ;
- L'agrégation qui consiste en un *assemblage rigide* de particules cristallines individuelles. Les liaisons entre les particules sont alors des ponts cristallins ;
- L'agglomération qui est un *assemblage plus ou moins lâche* de particules.

L'agglomération peut intervenir en l'absence de sursaturation, ce mécanisme concerne plus particulièrement les particules de taille inférieures à l'échelle de turbulence définie par l'échelle de Kolmogorov (10 à 50µm en réacteur agité).

Les mécanismes responsables de l'agglomération (étape précédent l'agrégation) peuvent être classés en deux catégories (Schwarzer et Peukert, 2002) :

- les phénomènes dus aux interactions particules-particules dans une suspension (interaction électrostatique, mouvement brownien...);
- et les phénomènes engendrés par le mélange (forces de cisaillement, fréquence de collision...).

La force ionique et la forte concentration en solide interviennent en faveur de la coagulation et de l'agrégation. En effet, la présence de sels en quantité importante diminue les forces de répulsion électrostatique entre particules. De plus, une forte concentration en solide implique que les particules ont une grande probabilité d'entrer en collision entre elles.

### 1.4.2 Mûrissement d'Oswald

Le mûrissement d'Oswald consiste en la redissolution des particules de faible taille et au transfert de cette matière vers les particules de grande taille plus stable thermodynamiquement. Cette différence de solubilité est connue sous le nom d'effet Gibbs-Thomson.

Ces transferts de matière ont lieu alors que le système tend vers son état d'équilibre. Thermodynamiquement, cela se traduit par la minimisation de son énergie libre et *in fine* par la réduction de son énergie de surface. Le mûrissement d'Oswald intervient dès que le système est proche de l'équilibre, mais généralement ses effets ne deviennent quantifiables que sur des échelles de temps importantes.

## 1.5 Conclusions

La précipitation est un phénomène dont les mécanismes sont clairement identifiés et dont les mécanismes possèdent une modélisation éprouvée. Ainsi, grâce à la notion de bilan de population introduite par Randolph et Larson (1962 et 1971) qui est présentée dans le Chapitre IV de l'étude, il est possible de prévoir l'évolution de la taille des particules dans un réacteur si les cinétiques de nucléation et de croissance du composé sont connues. Cette modélisation permet donc en particulier de simuler la formation de la population de cristaux au cours du traitement par coprécipitation.

## 2. LA COPRECIPITATION

Après la formation de la population de particules, le comportement du radioélément au voisinage d'un cristal en formation constitue un second niveau de compréhension du phénomène de coprécipitation.

La synthèse des connaissances sur le sujet fait apparaître deux approches. La première est l'approche thermodynamique qui permet de caractériser le système à l'équilibre, c'est-à-dire quand tout le volume du cristal est en équilibre avec la solution qui l'entoure. La seconde consiste à prendre en compte l'aspect cinétique de l'incorporation du radioélément dans le précipité. Les deux approches sont intéressantes pour la présente étude car elles constituent deux visions complémentaires du processus d'intégration. En effet, l'approche thermodynamique met en évidence l'influence des propriétés de la phase solide sur l'incorporation et la prise en compte des aspects cinétiques vient compléter la description du phénomène.

Après avoir présenté les champs d'application de la coprécipitation et défini un paramètre caractéristique, les approches thermodynamique et cinétique sont successivement présentées et discutées.

### 2.1 Généralités et définition du coefficient de partition

Le phénomène de coprécipitation a été mis en évidence pour la première fois sur le système sulfate de baryum – sulfate de radium. Les premières expériences ont été réalisées par Lind (1918) et Germann (1921) qui ont observé que lorsqu'une précipitation de sulfate de baryum est réalisée en présence de radium, la quantité de radium restant en solution est plus faible que la solubilité du sulfate de radium. Ils interprètent alors le phénomène comme étant un phénomène d'adsorption du radium sur les cristaux de  $\text{BaSO}_4$ . Très rapidement, Doerner et Hoskins (1925) reprennent ces expériences et montrent qu'il s'agit d'un phénomène de coprécipitation. Leur argument est le suivant : s'il s'agissait d'un phénomène d'adsorption, la quantité de radium *adsorbée* sur des particules de  $\text{BaSO}_4$  serait plus importante à l'ambiante qu'à plus haute température. Or à température ambiante, après 4 jours de contact, aucune diminution de la concentration en radium en solution n'est mesurée, alors qu'à  $50^\circ\text{C}$ , 50% du radium s'est déposé. Ils concluent que l'adsorption est négligeable et qu'il s'agit d'un phénomène de coprécipitation.

Il est important de préciser que la coprécipitation désigne ici l'entraînement d'un composé présent en quantité mineure lors d'une précipitation et non le mécanisme mis en jeu. Nous verrons par la suite que différents mécanismes peuvent conduire l'entraînement d'un composé présent à l'état de traces.

Ce phénomène a fait l'objet d'un grand intérêt car la coprécipitation, en permettant la concentration d'un élément, est utilisée comme technique séparative. Le phénomène a également été étudié dans des systèmes où l'élément trace est considéré comme une impureté, par exemple pour la production de composés ultrapurs. Mais la plupart des études sont dues à des géochimistes qui ont constaté que les métaux à l'état de traces sont d'excellents témoins de l'environnement chimique dans lequel s'est déroulé la formation de certains minéraux. Plus récemment, ces études ont été reprises pour étudier la migration des radioéléments dans les sols en vue du stockage des déchets nucléaires dans les couches géologiques.

Dès les premiers travaux, des lois ont été proposées pour décrire les phénomènes. Ces lois font intervenir un paramètre caractéristique qui quantifie l'enrichissement ou l'appauvrissement de la phase solide en composé trace : le coefficient de partition.



Pour exprimer ce coefficient, supposons un système où la phase dite hôte est constituée pour simplifier d'un cation C et d'un anion A et où un élément désigné par Tr est présent en très faible concentration. Le coefficient de partition noté  $D$  établit le lien entre le rapport des fractions molaires en C et Tr dans la phase solide notées  $x_{Tr}$  et  $x_C$  respectivement et du rapport des concentrations en C et en Tr en solution notées  $[C]$  et  $[Tr]$ , soit :

$$\frac{x_{Tr}}{x_C} = D \cdot \frac{[Tr]}{[C]} \quad (\text{Eq. II.25})$$

Cette relation a d'abord été formulée par Henderson et Kracek (1927).

$D$  est appelé coefficient de partition homogène car quand cette loi est vérifiée, la fraction molaire en trace est constante du cœur vers la surface du précipité, autrement dit la trace est répartie de manière uniforme dans tout le volume du cristal. De manière générale, l'enseignement suivant peut être déduit de la valeur du coefficient de partition :

- Si  $D > 1$ , le solide est plus riche en trace que la solution (le ratio trace/ entraîneur est plus grand dans le solide que dans la solution) ;
- Si  $D < 1$ , le solide est pauvre en trace (le ratio trace/ entraîneur est plus faible dans le solide que dans la solution) ;
- Si  $D = 1$ , le ratio trace/ entraîneur est le même dans le solide et dans la solution.

## 2.2 Thermodynamique de la coprécipitation

Afin d'apporter une base théorique à la coprécipitation, des modèles thermodynamiques ont été proposés afin de prévoir la partition d'un composé entre solide et solution à partir des propriétés de phases aqueuses et solides. Il est important de rappeler que ces modèles supposent que les systèmes sont à l'équilibre thermodynamique. Cet état constitue une référence pour juger de l'influence des différentes cinétiques auxquelles sont soumis les phénomènes.

Dans la littérature, deux approches thermodynamiques sont développées : l'approche de Ratner (1933) et celle de Lippmann (1977). L'approche de Ratner est peu utilisée aujourd'hui, mais fournit pour certains systèmes des résultats très proches de la réalité expérimentale. La seconde approche possède l'avantage de donner un formalisme graphique permettant de visualiser facilement les équilibres de phase. Dans la mesure où les conclusions qualitatives sur le comportement des systèmes sont les mêmes dans les deux approches, seul le modèle de Lippmann est présenté dans ce paragraphe. L'approche de Ratner est exposée dans l'annexe B.2.

### 2.2.1 Modèle thermodynamique de Lippmann

Lippmann (1977) propose une analogie entre les pressions de vapeur à la surface d'un mélange de liquides et les concentrations des espèces en solution en contact avec une solution solide. L'auteur définit ainsi des produits de solubilité partiels dont la somme est égale à un produit de solubilité total. Sous forme graphique, Lippmann met en évidence les différents états d'équilibre entre la phase solide et la phase liquide. Ces états d'équilibre sont définis par des couples (composition de la phase solide/composition de la phase liquide). Tout comme le coefficient de partition, cette représentation permet de quantifier la miscibilité de deux phases solides.

NB : Dans ce paragraphe, les fractions molaires et les concentrations en solutions sont celles à l'équilibre thermodynamique.

### 2.2.1.1 Hypothèse des solutions solides idéales

Le cas le plus simple est d'envisager une solution solide formée des deux composés purs TrA et CA concourant pour un même type de site cristallographique (c'est-à-dire le cas d'une substitution isomorphe cf. 2.3.1 page 35).

Les équations de formation des solides purs sont les suivantes :



Les produits de solubilité associés à la formation de ces deux corps notés  $K_{CA}$  et  $K_{TrA}$  s'expriment respectivement de la manière suivante :

$$K_{CA} = \frac{(a_C)_{aq} \cdot (a_A)_{aq}}{(a_{CA})_s} \quad \text{et} \quad K_{TrA} = \frac{(a_{Tr})_{aq} \cdot (a_A)_{aq}}{(a_{TrA})_s} \quad (\text{Eq. II.26})$$

où  $(a_{CA})_s$  et  $(a_{TrA})_s$  sont respectivement les activités de la phase hôte et de la phase formée par l'élément trace dans le solide ;  $(a_C)_{aq}$ ,  $(a_A)_{aq}$  et  $(a_{Tr})_{aq}$  sont respectivement les activités du cation formant la phase hôte, de l'anion A et de l'élément trace dans la phase aqueuse.

Selon l'hypothèse d'un mélange idéal des solides (enthalpie de mélange nulle), les activités des constituants de la phase solide sont égales à leur fraction molaire notées  $x_{CA}$  et  $x_{TrA}$  pour les phases solides CA et TrA respectivement. De plus, en supposant que la phase liquide est également idéale, les activités des constituants de la phase liquide sont égales à leurs concentrations molaires notées  $[C]$ ,  $[A]$  et  $[Tr]$  pour le cation C, l'anion A et la trace Tr respectivement.

Ainsi, les deux produits de solubilité partiels (Eq. II.26) se simplifient de la manière suivante :

$$\begin{aligned} [C] \cdot [A] &= K_{CA} \cdot x_{CA} = K_{CA} \cdot (1 - x_{TrA}) \\ [Tr] \cdot [A] &= K_{TrA} \cdot x_{TrA} \end{aligned} \quad (\text{Eq. II.27})$$

et le produit de solubilité total à l'équilibre noté  $\Sigma\Pi_{eq}$  est égal à :

$$\Sigma\Pi_{eq} = ([C] + [Tr]) \cdot [A] = K_{CA} + (K_{TrA} - K_{CA}) \cdot x_{TrA} \quad (\text{Eq. II.28})$$

Cette équation est appelée relation du *solidus* dans la théorie de Lippmann (1980) car (Eq. II.28) exprime  $\Sigma\Pi_{eq}$  en fonction de la composition du solide.  $\Sigma\Pi_{eq}$  peut également être exprimé en fonction des concentrations en solution des espèces. En effet, les fractions molaires des ions Tr et C en solution sont égales à :

$$X_{Tr}^{aq} = \frac{[Tr]}{[C] + [Tr]} \quad \text{et} \quad X_C^{aq} = \frac{[C]}{[C] + [Tr]} \quad (\text{Eq. II.29})$$

En utilisant les relations ci-dessus et les définitions des produits de solubilité partiels (Eq. II.27), le produit de solubilité total peut s'écrire :

$$\Sigma\Pi_{eq} = \frac{1}{\frac{X_C^{aq}}{K_{CA}} + \frac{X_{Tr}^{aq}}{K_{TrA}}} \quad (\text{Eq. II.30})$$

Cette équation est appelée relation du *solutus*.

Le diagramme de Lippmann rassemble les courbes du solidus et du solutus. Pour cela, l'abscisse du diagramme correspond à la fraction molaire en trace dans le solide pour la courbe du solidus et à la fraction molaire en trace dans la solution pour la courbe du solutus.

Pour le système  $\text{BaSO}_4\text{-SrSO}_4$ , le diagramme de Lippmann, dans l'hypothèse d'une solution solide idéale, est représenté en Figure II-7.

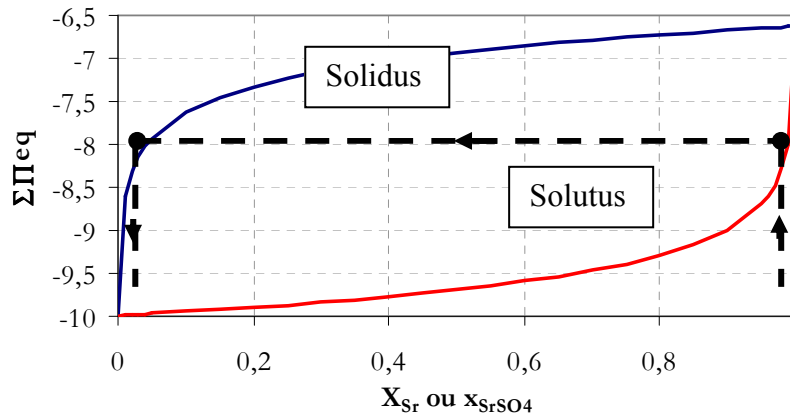


Figure II-7 : Diagramme de Lippmann du système  $\text{BaSO}_4\text{-SrSO}_4$  dans l'hypothèse d'une solution solide idéale ( $\text{p}K_{\text{BaSO}_4} = -9,98$  d'après Blount, 1978 et  $\text{p}K_{\text{SrSO}_4} = -6,63$  d'après Reardon et Armstrong, 1987).

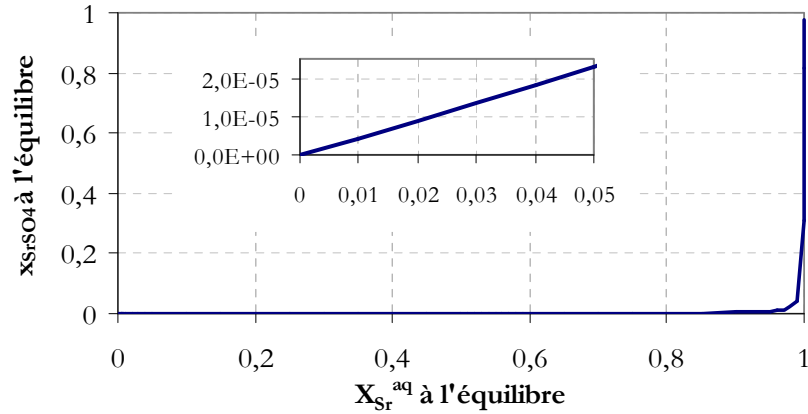
Une solution dont la composition induit un produit de solubilité total se trouvant en dessous de la courbe du solutus dans le diagramme de Lippmann est dite sous-saturée et ne conduit pas à la formation de solide. Si  $\Sigma\Pi$  est au dessus de la courbe du solutus alors un certain nombre d'état d'équilibre sont possibles avec la phase solide.

En traçant des lignes horizontales sur le diagramme, il est possible de déterminer les différents équilibres thermodynamiques possibles entre solide et solution. Ainsi, sur la Figure II-7, on peut lire qu'une solution composée de 98%mol de strontium est en équilibre avec un solide contenant 2%mol de strontium.

Le diagramme de Lippmann est souvent accompagné du diagramme de Roozeboom qui exprime directement la variation de la composition de la phase solide en fonction de la composition de la phase aqueuse à l'équilibre. Pour obtenir cette relation, les équations (Eq. II.28) et (Eq. II.30) sont égalées et les paramètres regroupés, soit :

$$x_{\text{SrSO}_4} = \frac{K_{CA} \cdot X_{Tr}^{aq}}{(K_{TrA} - K_{CA}) \cdot (1 - X_{Tr}^{aq}) + K_{CA}} \quad (\text{Eq. II.31})$$

Le diagramme de Roozeboom pour le système  $\text{BaSO}_4\text{-SrSO}_4$  est tracé en Figure II-8. Celle-ci montre que dans l'hypothèse d'une solution solide idéale, la fraction de strontium dans la phase solide est inférieure à 1%mol tant que la composition de la solution a une teneur en strontium inférieure à 96%mol. La variation de la teneur en strontium dans le solide dans cette gamme est quasiment linéaire. L'encart de la Figure II-8 montre cette variation jusque 5%mol de strontium dans la phase aqueuse.



**Figure II-8 : Diagramme de Roozeboom pour le système BaSO<sub>4</sub>-SrSO<sub>4</sub> dans l'hypothèse d'une solution solide idéale (pK<sub>BaSO<sub>4</sub></sub> = -9,98 d'après Blount, 1978 et pK<sub>SrSO<sub>4</sub></sub> = -6,63 d'après Reardon et Armstrong, 1987) ; un agrandissement de la partie comprise entre 0 et 0,05 de fraction molaire en strontium dans la solution est également inséré.**

### 2.2.1.2 Ecart à l'idéalité du mélange des phases solides

Dans l'hypothèse des solutions solides idéales, l'activité des espèces dans la phase solide est assimilée à leur fraction molaire. Mais, il est plus rigoureux de définir un coefficient d'activité pour chacun des composés solides, ils sont notés  $\gamma_{CA}^s$  et  $\gamma_{TrA}^s$  pour la phase hôte et l'élément trace coprécipité respectivement. L'expression de l'activité des constituants de la phase solide s'écrit alors :

$$(a_{CA})_s = \gamma_{CA}^s \cdot x_{CA} \text{ et } (a_{TrA})_s = \gamma_{TrA}^s \cdot x_{TrA} \quad (\text{Eq. II.32})$$

où  $x_{CA}$  et  $x_{TrA}$  sont les fractions molaires en CA et TrA respectivement.

Les coefficients d'activité de la phase solide sont ensuite calculés grâce aux relations suivantes (Saxena, 1973) :

$$\begin{cases} k \cdot T \cdot \ln \gamma_{CA}^s = G^E - x_{TrA} \cdot \frac{\partial G^E}{\partial x_{TrA}} \\ k \cdot T \cdot \ln \gamma_{TrA}^s = G^E + (1 - x_{TrA}) \cdot \frac{\partial G^E}{\partial x_{TrA}} \end{cases} \quad (\text{Eq. II.33})$$

où  $G^E$  désigne l'enthalpie d'excès associée au mélange des phases solides. Ces équations dérivent de la définition de l'enthalpie d'excès proposée par Prigogine et Defay (1950).

Un modèle développé par Glynn et Reardon (1990) exprime  $G^E$  en fonction des produits de solubilité des constituants du mélange :

$$G^E = k \cdot T \cdot [\ln K_{ss} - x_{CA} \cdot (\ln K_{CA} + \ln x_{CA}) - (1 - x_{CA}) \cdot (\ln K_{TrA} + \ln(1 - x_{CA}))] \quad (\text{Eq. II.34})$$

Cette relation fait apparaître la constante de réaction de dissolution du composé  $C_{x_{CA}}Tr_{1-x_{CA}}A$  notée  $K_{SS}$  (SS pour solution solide) :

$$C_{x_{CA}}Tr_{1-x_{CA}}A = x_{CA} C + (1 - x_{CA}) Tr + A$$

$$K_{ss} = (a_C)^{x_{CA}} \cdot (a_{Tr})^{1-x_{CA}} \cdot a_A \quad (\text{Eq. II.35})$$

$K_{SS}$  a d'abord été défini par Thorstenson et Plummer (1977). Ces auteurs appellent ce paramètre : constante de saturation stoechiométrique (stoichiometric saturation constant). Ce paramètre est fonction de la composition du solide.

Le calcul des coefficients d'activité de la phase solide avec (Eq. II.33) et (Eq. II.34) nécessite donc la mesure expérimentale du paramètre  $K_{SS}$  et de sa dérivée par rapport à la composition du solide.

De manière à simplifier le calcul de la dérivée de  $K_{SS}$ , une régression polynomiale de l'enthalpie d'excès est souvent effectuée. La fonction souvent choisie pour réaliser cette régression est un développement de Guggenheim (Guggenheim, 1937) qui s'exprime de la façon suivante :

$$G^E = k \cdot T \cdot x_{CA} \cdot x_{TrA} \cdot [a_0 + a_1 \cdot (x_{CA} - x_{TrA}) + a_2 \cdot (x_{CA} - x_{TrA})^2 + \dots] \quad (\text{Eq. II.36})$$

En ne conservant que le premier terme du développement, le système (Eq. II.33) se simplifie en ( $a_0 = W$ ) :

$$\begin{cases} k \cdot T \cdot \ln \gamma_{CA}^s = W \cdot (1 - x_{CA})^2 \\ k \cdot T \cdot \ln \gamma_{TrA}^s = W \cdot (1 - x_{TrA})^2 \end{cases} \quad (\text{Eq. II.37})$$

où  $W$  est le paramètre de Margulès qui est indépendant de la composition mais fonction de la température et de la pression. Ici,  $W$  peut être assimilé à l'énergie nécessaire pour échanger une mole de CA par une mole de TrA.

La valeur du paramètre de Margulès donne une preuve qualitative de la compatibilité de deux solides. En effet, si  $W$  est positif, cela indique qu'il y a une répulsion entre les ions en solution de l'entraîneur et de l'élément trace. Si  $W$  est très grand, cela peut conduire à une immiscibilité des phases solides. A l'inverse, si  $W$  est négatif, les ions en solution auront tendance à s'associer et parfois à former des composés intermédiaires. Par exemple, Zhu (2004a) estime que le paramètre de Margulès est supérieur à 21 000 J/mol pour un système où des traces de cuivre  $\text{Cu}^{2+}$  ou de zinc  $\text{Zn}^{2+}$  sont coprécipités dans le  $\text{BaSO}_4$ . Gaines et al. (2000) constate effectivement une très faible substitution de ces deux éléments dans la barite ( $\text{BaSO}_4$ ) naturelle. A l'inverse, à partir des expériences de coprécipitation de Doerner et Hoskins (1925), Zhu (2004a) calcule un paramètre de Margulès égal à 1193 J/mol, ce qui signifie que le radium est coprécipité très favorablement avec la barite.

La détermination expérimentale de l'énergie de mélange des solides est complexe car l'énergie mise en jeu est souvent très faible. De plus, l'atteinte de l'équilibre thermodynamique dans les phases solides est difficile et incertain dans les conditions ordinaires. Des travaux récents (Becker, 2000) mettent en avant l'approche atomistique car celle-ci permet de s'affranchir des contraintes expérimentales. Néanmoins, les paramètres étant nombreux, cette approche est particulièrement délicate.

Dans le cas du système  $\text{BaSO}_4\text{-SrSO}_4$ , Zhu (2004a) estime le paramètre de Margulès à 3667 J/mol (876 cal/mol) (Une synthèse et une discussion des enthalpies de mélange de  $\text{BaSO}_4\text{-SrSO}_4$  rapportées dans la littérature sont proposées en Annexe B.3). En calculant les coefficients d'activité de la phase solide avec (Eq. II.37), le diagramme de Lippmann obtenu est présenté en Figure II-9.

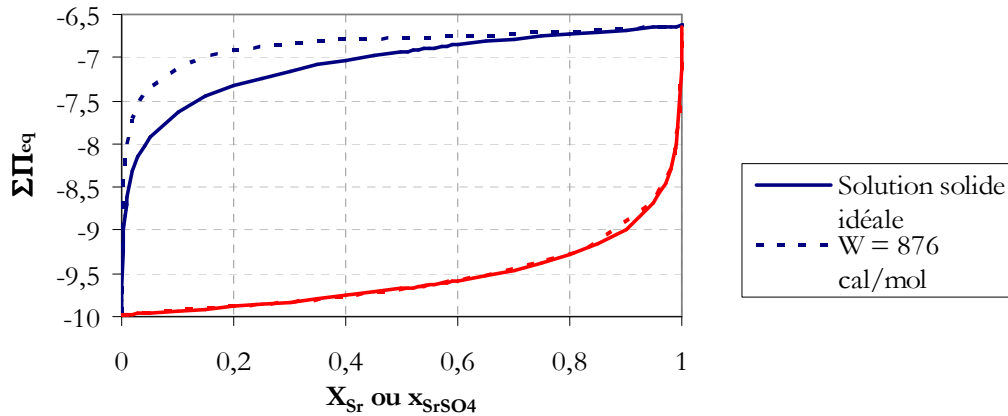


Figure II-9 : Comparaison des diagrammes des Lippmann pour le système  $\text{BaSO}_4\text{-SrSO}_4$  dans l'hypothèse d'une solution solide idéale (en trait plein) et dans le cas d'une solution solide dont l'énergie d'interaction de Margulès est égale à 3667 J/mol (en pointillés).

Pour une solution de composition donnée, l'écart à l'idéalité du mélange des solides se traduit par des concentrations plus faibles en strontium dans la phase solide par rapport au cas d'une solution solide idéale. Cette diminution est clairement mise en évidence dans le diagramme de Roozeboom correspondant (Cf. Figure II-10).

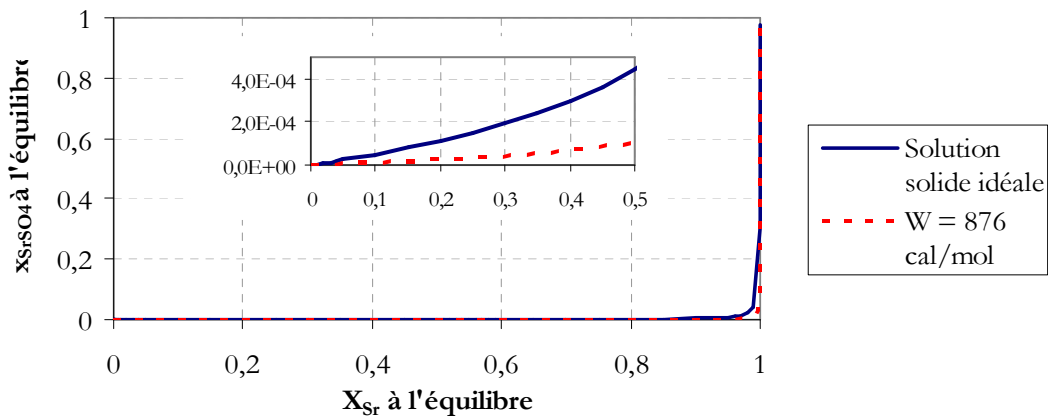


Figure II-10 : Comparaison des diagrammes de Roozeboom pour le système  $\text{BaSO}_4\text{-SrSO}_4$  dans l'hypothèse d'une solution solide idéale et dans le cas d'une solution solide dont la formation est caractérisée par un coefficient de Margulès égale à 3667 J/mol (876 cal/mol).

L'encart de la Figure II-10 montre plus clairement l'écart observé sur la composition de la phase solide pour une composition de la solution aqueuse donnée. Par exemple, pour une solution aqueuse de fraction molaire égale à 0,5 en ion  $\text{Sr}^{2+}$ , la fraction en strontium dans la phase solide est 4,5 fois plus faible quand l'écart à l'idéalité du mélange est pris en compte.

## 2.2.2 Expression du coefficient de partition

### 2.2.2.1 Hypothèse des solutions solides idéales

En supposant les solutions solide et liquide idéale, le rapport des deux constantes de réaction  $K_{CA}$  et  $K_{TrA}$  (Eq. II.27) fournit la relation suivante :

$$\frac{x_{Tr}}{x_C} = \frac{K_{CA}}{K_{TrA}} \cdot \frac{[Tr]}{[C]} \quad (\text{Eq. II.38})$$

L'équation empirique de Henderson et Kracek (1927) (Eq. II.25) et le modèle thermodynamique dans l'hypothèse des solutions idéales (Eq. II.38) sont similaires et supposent tout les deux que tout le volume du cristal est en équilibre avec la solution. Le coefficient de partition  $D$  est alors égal au rapport des produits de solubilité des deux phases pures :

$$D = \frac{K_{CA}}{K_{TrA}} \quad (\text{Eq. II.39})$$

Cette expression du coefficient de partition illustre la règle empirique de Ruff (Ruff et al., 1928) qui s'énonce de la manière suivante :

« Si la solubilité du composé formé par l'élément trace et l'anion du précipité est plus faible que celle du composé hôte, alors l'élément trace sera plus favorablement incorporé dans la phase solide que les ions de la phase hôte. »

Une loi similaire est celle de Paneth-Fajans-Hahn pour l'adsorption qui s'énonce de la façon suivante :

« Entre deux ions concourant pour l'adsorption à la surface d'un précipité, le plus favorisé est celui qui forme le composé le moins soluble avec l'anion du précipité. »

Ainsi, par exemple l'adsorption du strontium est favorisée par rapport au sodium sur les précipités de sulfate de baryum car la solubilité du sulfate de strontium (pKs = -6,63 d'après Reardon et Armstrong, 1987) est plus faible que celle du sulfate de sodium (pKs ≈ -2).

Hahn (1936) a montré en rassemblant les coefficients de partition mesurés pour différents systèmes hôte – trace que, sauf coïncidence,  $D$  n'est pas égal au rapport des produits de solubilité. La prise en compte de la non idéalité des phases solide et liquide permet de corriger le coefficient de partition.

### 2.2.2.2 *Ecart à l'idéalité du mélange des solides*

Dans le but de quantifier l'influence de la non-idéalité du mélange des phases solides, il est possible de faire le lien entre le paramètre de Margulès  $W$  et le coefficient de partition  $D$ . Pour cela, des coefficients d'activité pour les ions en solution sont définis, ils sont notés  $\gamma_C^{aq}$  et  $\gamma_{Tr}^{aq}$  pour l'entraîneur et l'élément trace respectivement et  $\gamma_A^{aq}$  pour l'anion. Les expressions des produits de solubilité définis par l'équation (Eq. II.26) deviennent alors :

$$K_{CA} = \frac{\gamma_C^{aq} \cdot [C] \cdot \gamma_A^{aq} \cdot [A]}{\gamma_{CA}^s \cdot x_{CA}} \quad \text{et} \quad K_{TrA} = \frac{\gamma_{Tr}^{aq} \cdot [Tr] \cdot \gamma_A^{aq} \cdot [A]}{\gamma_{TrA}^s \cdot x_{TrA}} \quad (\text{Eq. II.40})$$

En supposant que  $x_{CA} \approx 1$  et en utilisant l'expression des coefficients d'activité établie en (Eq. II.37), McIntire (1963) exprime le coefficient de partition définie par Henderson et Kracek (1927) (Eq. II.25), l'auteur obtient la relation suivante :

$$D = \frac{\gamma_{Tr}^{aq}}{\gamma_C^{aq}} \cdot \frac{K_{CA}}{K_{TrA}} \cdot \exp\left(-\frac{W(1-x_{Tr})^2}{k \cdot T}\right) \quad (\text{Eq. II.41})$$

Par rapport à la relation (Eq. II.39) établie dans l'hypothèse des solutions solides idéales, deux termes sont ajoutés. Le premier permet de tenir compte des coefficients d'activité des ions en phase aqueuse et le second permet de traduire l'écart à l'idéalité du mélange des deux phases solides. Le coefficient de partition est ici fonction de la composition de la phase solide. Il est à

noter que des corrections peuvent également être apportées pour prendre en compte la spéciation et la complexation des espèces en solution (Zhu, 2004b).

Si le paramètre de Margulès est positif, le coefficient de partition diminue car l'interaction répulsive entre la phase hôte et la trace est un frein à l'incorporation.

### 2.2.3 Conclusions

L'approche thermodynamique permet de qualifier la compatibilité de deux phases solides en vue de la formation d'une solution solide. Pour cela, les théories s'appuient essentiellement sur deux paramètres : le rapport des produits de solubilité des phases solides pures et l'énergie de mélange des phases.

Si la différence de solubilité entre les deux phases solides pures est grande, la préférence thermodynamique va vers un enrichissement de la phase solide en le composé le plus insoluble. Dans le cas du système  $\text{BaSO}_4\text{-SrSO}_4$ , la différence de solubilité étant de plusieurs ordres de grandeur, la formation d'une phase solide plus riche en baryum que la solution aqueuse est privilégiée thermodynamiquement. De plus, la prise en compte de l'énergie de mélange des deux phases solides ne fait que renforcer cette préférence.

En conclusion, les conditions proches de l'équilibre thermodynamique sont très défavorables à la décontamination du strontium par  $\text{BaSO}_4$ .

## 2.3 Approche cinétique de la coprécipitation

La thermodynamique propose une description de la coprécipitation dans laquelle tout le volume du cristal est à l'équilibre avec la solution qui l'entoure. En système fermé, le temps nécessaire pour parvenir à un tel état est très long voir infini à température ambiante. C'est pourquoi pour des systèmes étudiés sur de courtes échelles de temps (celui d'un traitement par exemple), l'aspect cinétique de formation du précipité est primordial car l'intérieur de celui-ci n'évolue plus après sa formation.

La prise en compte de la cinétique de formation du précipité a trois conséquences principales :

- La première concerne l'élargissement de la palette des mécanismes d'incorporation car, en particulier pour les systèmes dont l'évolution est rapide i.e. quand la sursaturation est grande, les cristaux formés ne sont plus parfaits et les mécanismes responsables de l'incorporation de la trace sont plus nombreux ;
- La quantité de traces coprécipitées n'est plus fixée par la thermodynamique, mais par des limitations cinétiques ;
- Enfin, les variations de composition du milieu au cours de la formation du précipité vont conduire à des distributions hétérogènes de la trace à l'intérieur du cristal.

Ces trois points font l'objet d'un développement détaillé dans la première partie de ce paragraphe où sont classés les mécanismes d'incorporation, les influences auxquelles peuvent être soumis ces mécanismes et les différentes hétérogénéités de composition des cristaux.

Ensuite, un intérêt particulier est porté sur le mécanisme d'incorporation qui est généralement prédominant : la substitution isomorphe ou coprécipitation vraie. En s'appuyant sur une représentation mécanistique de la coprécipitation, l'objectif est de mettre en évidence l'influence de la cinétique de croissance sur l'incorporation de la trace.



La bibliographie sur les processus de coprécipitation fait également ressortir deux modélisations : la modélisation de Doerner et Hoskins et celle s'appuyant sur la définition d'une sursaturation en coprécipitation. Cette dernière étant surtout adaptée à la formation des solutions solides où les deux constituants sont présents en quantités équivalentes, la présentation de cette modélisation est donc rejetée en Annexe B.4. En revanche, le modèle de Doerner et Hoskins constitue une première approche des systèmes hors équilibres, il est donc présenté et discuté dans ce paragraphe.

### 2.3.1 Classification des phénomènes de coprécipitation

#### 2.3.1.1 Les mécanismes d'incorporation

Walton (1967) distingue 4 types de coprécipitation selon l'état du système, à l'équilibre ou non, et selon la miscibilité des phases solides. Si l'écart à l'équilibre est faible et les phases solides miscibles, la thermodynamique permet de décrire la formation des solutions solides. En revanche, si les phases ne sont pas miscibles, il s'agit d'une adsorption et il est nécessaire de connaître l'isotherme correspondant pour décrire le phénomène. Si maintenant l'écart à l'équilibre est significatif et les phases solides miscibles, alors la cinétique revêt une grande importance. En revanche, si les phases ne sont pas miscibles alors c'est un processus d'agglomération ou d'occlusion qui est mis en jeu.

Parmi ces quatre cas de figure, la coprécipitation n'a vraiment lieu que lorsque les phases solides sont miscibles au minimum dans une certaine gamme de composition. Ainsi, la classification qui est la plus souvent utilisée est celle qui s'appuie sur les mécanismes impliqués. Trois mécanismes peuvent être distingués :

- L'incorporation homogène (ou remplacement/substitution isomorphe) : l'élément trace occupe, dans ce cas, les lacunes cristallines ordinairement occupées par des ions de la phase hôte ( $Ba^{2+}$  dans le cas du  $BaSO_4$ ). Ce mécanisme est bien sûr favorisé si l'affinité chimique entre l'ion trace et l'ion substitué est importante (rayon ionique similaire, même charge, configurations électroniques analogues) ;
- L'incorporation dans des défauts cristallins ;
- L'incorporation hétérogène (ou occlusion) : l'élément trace peut être incorporé dans la phase solide par capture physique d'éléments présents dans la solution. Cela peut être le cas de colloïdes qui se fixent à la surface de la particule en croissance et qui se retrouvent piégés par les apports successifs de matière à la surface du cristal. De la même manière, ce mécanisme peut conduire à l'inclusion de fluide dans le cristal.

Cette dernière catégorie peut être rapprochée de celle dénommée adsorption interne par Hahn (1936) où les éléments sorbés en surface de la particule se trouvent emprisonnés par les apports de matière.

Hahn (1936) distingue également les cristaux mixtes anormaux où seule une très faible quantité de trace peut être incorporée et où la formation d'une solution solide n'est pas observée. L'inclusion de la trace dans les défauts cristallins peut être à l'origine de cette observation.

### 2.3.1.2 Les limitations cinétiques

Melikhov (1979) propose quatre types de limitation dans le cas de la substitution isomorphe :

- La migration qui a lieu lorsque le système est très proche de l'équilibre et que l'impureté migre à l'intérieur du cristal et à son interface ;
- La limitation par la cinétique d'adsorption de la trace, dans ce cas, l'incorporation est contrôlée par l'interaction de la trace avec la surface ;
- La limitation par diffusion des espèces en phase liquide où l'incorporation est contrôlée par le transfert de matière dans la solution. Les conditions hydrodynamiques du milieu ont alors une grande influence sur la quantité de traces incorporées ;
- La limitation cinétique en phase liquide où le coefficient de partition est seulement contrôlé par les cinétiques de solvation, de complexation, d'hydrolyse et par les processus rédox. Dans ce cas, selon Melikhov, l'incorporation dépend de l'âge de la solution, c'est-à-dire du temps séparant la préparation de la solution et le début de la précipitation. Melikhov signale qu'il y a peu de choses connues sur ces phénomènes bien que les processus cités soient courants en solution.

Ainsi, en milieu convenablement agité dans le cas de la coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum, Melikhov (1979) note que le passage d'une limitation à l'autre dépend de la vitesse de croissance du précipité. Ainsi, lorsque la vitesse de croissance linéaire est inférieure à  $10^{-10}$  m/s, le milieu connaît un état de migration. Il y a alors échange de strontium entre l'intérieur des cristaux et la solution. Entre  $10^{-10}$  et  $10^{-8}$  m/s, il n'y a pas d'influence du transfert de matière et la cinétique d'adsorption à la surface des cristaux devient limitante. Au delà, le transfert de matière devient prédominant dans le processus d'incorporation et le système est régi par un état de diffusion.

### 2.3.1.3 Classification des distributions hétérogènes

Le remplacement isomorphe est le seul mécanisme permettant d'obtenir des solutions solides au sens thermodynamique du terme. Kirkova et al. (1996) signale le fait qu'il n'est pas obligatoire que deux composés aient la même structure cristalline pour former une solution solide. En effet, si l'impureté peut cristalliser (de manière instable) dans la même structure que celle de l'hôte, alors l'impureté peut adapter sa structure pour s'insérer dans le réseau : c'est le phénomène d'isodimorphisme. Cette substitution rend le cristal métastable.

Dans les milieux fondus en particulier, la substitution peut avoir lieu avec un composé de charge différente. Auquel cas, un ion compensateur de charge s'insère également dans la structure. Ces systèmes sont dits isomorphiques hétérovalents. Cela est rendu possible car la déshydratation des ions n'est pas requise dans les milieux fondus. Il existe également des systèmes où l'impureté cristallise en réagissant ni avec l'anion ni avec le cation de la phase hôte. Il s'agit alors d'une substitution isomorphique double. C'est le cas de la substitution de TiCl dans les cristaux de NaI, les deux composés ayant des tailles très voisines.

Quelque soit le mécanisme, la concentration en élément trace à l'intérieur du cristal est rarement uniforme à l'échelle moléculaire. Trois types de distributions hétérogènes sont classiquement distingués (Chernov, 1984) :

- la non uniformité sectorielle (*sectorial nonuniformity*) : ce type de non uniformité est obtenu quand la quantité de traces incorporées est différente selon les faces cristallographiques du cristal ;
- la non uniformité stratifiée (*zonal nonuniformity*) : dans ce cas, la quantité de traces incorporées varie au cours de la croissance sur une même face. Cela peut

être la conséquence de variations de la vitesse de croissance ou de la composition de la phase aqueuse à la surface du cristal. Dans le cas où la composition varie de manière cyclique, la réaction de formation est dite oscillante (*oscillatory zoning*) ;

- la non uniformité de structure (*structural nonuniformity*) : il s'agit de l'incorporation des traces dans les défauts du réseau cristallin (dislocation, inclusions...).

### 2.3.2 Un modèle mécanistique de la coprécipitation : la sélection statistique

Afin de comprendre le mécanisme d'incorporation d'un composé présent en faible quantité en solution dans un cristal en formation, Chernov (1984) a proposé le mécanisme de sélection statistique. Le paramètre clé dans ce modèle est la vitesse de croissance du cristal.

Selon Chernov (1984), la fréquence d'arrivée d'une impureté à la surface d'un cristal dépend de la nature du cristal et de la concentration de l'impureté. Une fois en contact avec la surface, du fait de l'apport de matière et donc du remplissage des rangées cristallines (Cf. schéma (a) de la Figure II-11), l'impureté peut se retrouver en bout de rangée (kink).

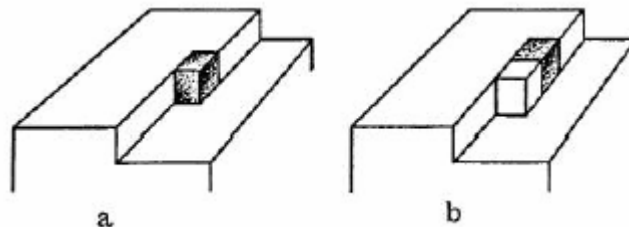


Figure II-11 : Illustration du processus de capture d'une impureté (cube grisé) selon le modèle de sélection statistique (extrait de Chernov, 1984 page 188)

Dès lors, il y a deux possibilités : soit l'impureté est expulsée et diffuse sur la surface, ou un nouvel élément de matière vient se positionner pour poursuivre la rangée (Schéma (b) de la Figure II-11). Dans ce dernier cas, étant donnée la faible concentration en impuretés, la probabilité pour que le nouvel élément de matière soit un élément du cristal hôte est la plus grande. Il y a alors à nouveau deux cas de figure : soit le nouvel élément de matière se détache et l'impureté se retrouve à nouveau en fin de rangée ou le remplissage de la rangée continue. L'impureté peut quitter la surface du cristal à tout moment, mais la probabilité de départ est la plus forte quand l'impureté est en bout de rangée. Cette probabilité de départ est principalement liée à l'énergie d'adsorption de l'impureté à la surface du cristal, plus cette énergie sera forte et plus la probabilité de départ est proche de 0.

Ainsi, dans l'hypothèse où l'énergie d'adsorption de l'impureté sur la surface est plus grande que celle du composé de la phase hôte alors la quantité d'impureté incorporée va être limitée par le transfert des impuretés vers la surface. Il en résulte que la quantité d'impuretés incorporées à forte sursaturation va être inférieure à la quantité incorporée à l'équilibre. A l'inverse, si l'énergie d'adsorption de l'impureté sur la surface est faible par rapport à celle du composé hôte sur lui-même, alors la quantité d'impuretés incorporées à forte sursaturation sera supérieure à la quantité à l'équilibre. Le remplissage des rangées se faisant rapidement, la probabilité de départ de l'impureté est, en effet, plus faible.

En conclusion, si le système est proche de l'équilibre, la sélection statistique assure l'équilibre des concentrations dans la couche de surface du cristal, mais la formation de la couche

suivante est tellement lente, que tout le volume du cristal est en équilibre avec la solution. Ce cas de figure n'est réalisable qu'en milieu sel fondu.

S'il y a un écart à l'équilibre « moyen » alors la sélection statistique assure toujours l'équilibre des concentrations dans la couche de surface du cristal avec la solution, mais la formation d'une couche de surface est tellement rapide que l'équilibre entre l'intérieur du cristal et la solution ne peut avoir lieu.

Enfin, si l'écart à l'équilibre est très grand (i.e. la sursaturation très grande), la sélection statistique est détériorée et la quantité d'impuretés incorporées dépend seulement du processus cinétique de transfert de matière.

A l'extrême, si la vitesse de croissance est très grande, la composition de la phase solide est la même que celle de la solution.

Dans le cas où l'intérieur du cristal n'est pas à l'équilibre avec la solution, le processus de relaxation diffusionnelle permet une réorganisation interne par diffusion avec échange avec la solution. Cette réorganisation est très lente à température ambiante, les coefficients de diffusion dans les solides à cette température sont en effet très faibles ( $10^{-15}$ - $10^{-20}$  m<sup>2</sup>/s).

### 2.3.3 Influences des paramètres physiques et chimiques sur la coprécipitation

Comme le montre le mécanisme de sélection statistique, la vitesse de croissance du cristal hôte est déterminante, mais les caractéristiques de la trace et du milieu réactionnel ont également une grande importance.

#### 2.3.3.1 Rayon ionique et atomique

La similitude de taille des ions se substituant a été pendant longtemps considéré comme le paramètre le plus important pour expliquer le phénomène d'isomorphisme. Selon Goldschmidt, un écart inférieur à 15% sur la différence de taille relative  $\frac{\Delta r}{r}$  doit être respectée pour avoir substitution isomorphe. Or, Urusov (1977) a montré qu'il était plus pertinent de raisonner sur la structure et les propriétés de la molécule entière et non uniquement sur la taille de l'ion. Le paramètre caractéristique est alors la distance interionique (interatomique) des deux composés.

#### 2.3.3.2 Influence de la quantité de trace dans le milieu

Wahl et Bonner (1951) relate que la fraction de traceur coprécipité est indépendante de la concentration de ce dernier sur une très large gamme car la composition du précipité reste inchangée par la présence d'une quantité mineure de matière.

#### 2.3.3.3 Présence de complexes de l'élément trace

Lorsque l'élément trace peut être sous forme complexée en solution, l'activité en solution de la trace chute et le coefficient de partition décroît également. C'est une technique utilisée pour la préparation de composés ultra-purs (Kirkova et al., 1996). Un réactif est alors ajouté pour complexer spécifiquement la trace (l'impureté dans ce cas) ou la trace et l'ion de la phase majoritaire. Mais dans ce dernier cas, le réactif est choisi de telle façon à ce que la stabilité du complexe formé avec la trace soit plus grande que celle du complexe formé avec l'ion de la phase hôte.

#### 2.3.3.4 Influence des ions étrangers à la réaction

Les paramètres à prendre en compte pour évaluer l'influence d'un sel sur la croissance du composé hôte sont en particulier les charges et les tailles du cation et de l'anion formant le sel. Plus la charge de l'ion est importante et sa taille faible, plus l'influence sur la vitesse de croissance est forte (Aoun, 1996). Dans la suite de l'étude, étant donné la force ionique importante des effluents à décontaminer, l'influence des ions de l'électrolyte est discutée plus en détails.

#### 2.3.3.5 Effet de la température

L'effet de la température est complexe car la température agit sur de nombreuses caractéristiques de la phase solide. En effet, la température affecte souvent de manière différente la solubilité des deux phases pures mises en jeu. La température a pour conséquence de réduire l'hydratation des ions et peut favoriser la formation de complexes. Pour les substances hydratées, cela peut conduire à des transitions de phases.

#### 2.3.3.6 Couche limite et double couche électrique

Quand le système est limité par diffusion, il est important de connaître les conditions hydrodynamiques et la distribution de l'élément trace près de la surface du cristal. Melikhov (1979) rappelle que la mobilité des ions au contact des surfaces chargées est altérée. Par conséquent, les coefficients de diffusion des ions mesurés dans les milieux poreux sont plus faibles au voisinage de ces cristaux.

D'autre part, la double couche électrique a également une influence sur le transport des espèces vers la surface des cristaux et ses propriétés, son potentiel zéta en particulier, a une influence sur la quantité de trace incorporée.

### 2.3.4 Description phénoménologique de Doerner et Hoskins

Rapidement après la mise en évidence du phénomène, un modèle phénoménologique a été établi pour quantifier l'enrichissement ou l'appauvrissement de la phase solide en un composé présent à l'état de traces.

Ce modèle permet une première prise en compte du phénomène cinétique de croissance du précipité. En effet, dans ce modèle, seul la couche de surface du précipité est supposée être à l'équilibre avec la solution et non tout le volume du cristal comme avec l'approche thermodynamique.

Ce modèle est proposé par Doerner et Hoskins (1925). Les auteurs supposent alors que le rapport molaire des quantités de cations C et de trace Tr présents dans la couche de surface des cristaux à l'équilibre est proportionnel au rapport molaire de leur concentration en solution. Ce constat fournit la relation suivante :

$$\frac{\{\text{atomes de Tr}\}_{\text{surface}}}{\{\text{atomes de C}\}_{\text{surface}}} = \lambda \cdot \frac{[Tr]}{[C]} \quad (\text{Eq. II.42})$$

où  $\lambda$  est un facteur de proportionnalité.

Dans le cas d'une distribution homogène c'est-à-dire quand la répartition de la trace est uniforme dans le cristal du cœur vers la surface, la relation (Eq. II.42) est équivalente à la relation (Eq. II.25) et le coefficient  $\lambda$  est classiquement noté  $D$  :

$$\frac{x_{Tr}}{x_C} = D \cdot \frac{[Tr]}{[C]} \quad (\text{Eq. II.43})$$

Cette loi a été proposée par Henderson et Kracek (1927). Kirkova et al. (1996) estime que cette loi est vérifiée pour les fractions molaires en trace dans la phase solide comprises entre  $10^{-10}$  et  $10^{-4}$ .

En supposant une précipitation très lente, la couche de surface des cristaux est à tout moment en équilibre avec la solution entourant le cristal. Ainsi, dans un système fermé lorsque  $\lambda$  est différent de 1, la concentration en élément trace dans la solution change continûment au cours de la croissance des cristaux. Etant donné que la diffusion dans les phases solides à température ambiante est très lente ( $10^{-15}$ - $10^{-20}$  m<sup>2</sup>/s), Doerner et Hoskins (1925) en concluent qu'il existe une distribution d'équilibre de l'élément trace à l'intérieur du cristal, c'est-à-dire que la composition des cristaux n'est pas uniforme et varie du cœur vers la surface.

La mise en équation qui en résulte suit le raisonnement suivant : on suppose un système fermé de volume fixé contenant une solution bien agitée des deux espèces à coprécipiter sous forme dissoutes dans laquelle on ajoute une solution d'un ion formant un composé insoluble avec les deux espèces. Dans un intervalle de temps infiniment petit, une quantité  $d[Tr]$  de traces et  $d[C]$  de cations de la phase hôte ont été consommés. La relation (Eq. II.42) peut alors s'écrire :

$$\frac{d[Tr]}{d[C]} = \lambda \cdot \frac{[Tr] - d[Tr]}{[C] - d[C]} \quad (\text{Eq. II.44})$$

En supposant que  $d[Tr]$  et  $d[C]$  sont très petits devant  $[Tr]$  et  $[C]$  respectivement, la relation (Eq. II.44) peut se simplifier :

$$\frac{d[Tr]}{d[C]} = \lambda \cdot \frac{[Tr]}{[C]} \quad (\text{Eq. II.45})$$

Les conditions initiales étant fixées :  $[Tr] = [Tr]_0$  et  $[C] = [C]_0$ , en intégrant l'équation ci-dessus entre l'instant initial et l'instant final (l'équilibre), on obtient :

$$\ln \frac{[Tr]_{eq}}{[Tr]_0} = \lambda \cdot \ln \frac{[C]_{eq}}{[C]_0} \quad (\text{Eq. II.46})$$

La validité de cette équation est soumise à deux conditions :

- La surface du cristal doit être en équilibre avec la solution qui l'entoure ;
- La cinétique de diffusion des ions dans la structure cristalline est négligeable devant la vitesse de formation du cristal.

Dans la littérature, cette loi est appelée loi de Berthelot -Nernst (Berthelot, 1872 ; Nernst, 1891), qui ont été les premiers à l'énoncer, mais les travaux plus récents font souvent référence à cette loi sous le nom de loi de Doerner-Hoskins (Doerner et Hoskins, 1925).

En système fermé, si  $\lambda$  est supérieur à 1, alors la teneur en trace dans les cristaux diminue du cœur vers la surface (Cf. (Eq. II.45)) car la trace s'incorpore préférentiellement dans le cristal et sa concentration diminue fortement en solution. Au contraire si  $\lambda$  est inférieur à 1, alors c'est la surface qui est la plus riche en trace. Ces cristaux sont dits « stratifiés » (Zoned cristal) (Putnis et al., 1992) et la distribution de l'élément trace est dite hétérogène (Cf. 2.3.1 page 35). Si  $\lambda$  est proche à 1, alors les relations d'Henderson et Kracek (1927) et de Doerner et Hoskins (1925) sont équivalentes et  $\lambda \approx D$ .

Pour vérifier la loi formulée par Doerner et Hoskins (Eq. II.46), la vitesse de croissance doit être très lente et donc la sursaturation très faible. Les auteurs ont donc imaginé des dispositifs permettant de ralentir au maximum la vitesse de croissance des particules, afin de satisfaire à la condition d'équilibre de la couche de surface du cristal avec la solution (Gordon, 1955).

Bien que n'ayant pu être calculé précisément car la condition d'équilibre n'est pas respectée dans leurs travaux, Doerner et Hoskins (1925) estime que le paramètre  $\lambda$  est approximativement égal à 1,8 pour le système  $\text{BaSO}_4\text{-RaSO}_4$ . Cela signifie, que pour des vitesses de croissance « lentes », la couche de matière se déposant à la surface d'un cristal sera plus riche en radium que ne l'est la solution environnante.

Cette approche est encore utilisée aujourd'hui par les géochimistes car l'équation (Eq. II.46) traduit très bien le comportement des espèces dans des milieux dont la formation ou l'évolution a été très lente. Parmi ses champs d'application, on trouve l'étude des caractéristiques des couches géologiques en vue du stockage profond des déchets de moyenne et haute activité (Curti, 1997).

### 3. CONCLUSION ET STRATEGIE DE L'ETUDE

L'approche thermodynamique de la coprécipitation présentée dans ce chapitre permet de qualifier le système à l'équilibre. Cette approche apporte un éclairage intéressant sur les phénomènes en quantifiant la compatibilité thermodynamique d'un hôte et d'une trace. Cette théorie montre que la formation d'une phase solide enrichie en le composé le plus insoluble est thermodynamiquement favorisée. Par conséquent, dans la mesure où la solubilité de  $\text{BaSO}_4$  est très inférieure à celle de  $\text{SrSO}_4$ , l'incorporation du strontium dans le sulfate de baryum n'est pas favorisée thermodynamiquement. La différence de solubilité est telle (facteur 2200) que de très faibles quantités de strontium sont coprécipitées avec  $\text{BaSO}_4$  à l'équilibre thermodynamique.

Cet état d'équilibre est atteint lorsque tout le volume du cristal est en équilibre avec la solution. Or, après la formation d'un cristal, son coeur est rarement à l'équilibre thermodynamique avec la solution qui l'entoure. Pour y parvenir, une réorganisation interne s'accompagnant d'échanges avec la solution est nécessaire. Le traitement des effluents ayant lieu à température ambiante, nous pouvons donc considérer que la composition interne du cristal ne change pas durant le traitement car la diffusion dans les solides est très lente. L'étape de formation du cristal est donc déterminante dans le procédé de décontamination car le strontium piégé pendant cette étape ne peut repasser en solution évitant ainsi tous risque de relargage.

Comme la première partie de ce chapitre l'a montré, les aspects cinétiques sont au cœur de la formation des précipités. Les caractéristiques des particules formées sont, en particulier, déterminées par les cinétiques de nucléation et de croissance. Ces cinétiques impactent à leur tour le phénomène de coprécipitation. Ainsi, le modèle mécanistique de Chernov illustre l'influence de la cinétique de croissance du précipité sur l'incorporation de la trace. Ce modèle met en exergue que la probabilité d'incorporation d'une trace est directement liée à la cinétique de formation des couches successives de matière à la surface du précipité. Par ailleurs, la cinétique de nucléation détermine, quant à elle, le nombre et donc la taille finale des cristaux. *In fine*, c'est la surface d'échange avec la solution qui est fixée par cette cinétique. Dans le cadre du procédé, la maîtrise de la coprécipitation passe donc par la prise en compte de l'influence de ces différentes cinétiques sur l'incorporation de la trace.

Pour cela, une bonne connaissance des phénomènes de précipitation et de coprécipitation est nécessaire. La précipitation bénéficie d'une base théorique bien établie qui permet la

modélisation des phénomènes à l'échelle du réacteur. En revanche, la coprécipitation ne bénéficie pas d'un tel socle de connaissances, et en particulier, les modèles à disposition dans la littérature ne permettent pas une description des phénomènes hors équilibre thermodynamique.

Cette étude propose d'établir un lien étroit entre précipitation et coprécipitation et en particulier, de prendre en compte les aspects cinétiques des phénomènes. Pour cela, une modélisation de la coprécipitation applicable à une population de cristaux formée en réacteur est présentée dans le chapitre IV.

Avant cela, afin de mieux comprendre les spécificités de notre système modèle, le chapitre suivant propose une synthèse des connaissances sur la précipitation du sulfate de baryum et sur la coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum.

#### 4. REFERENCES

- Aoun, M., 1996. Etude cinétique par une nouvelle méthode de la précipitation du sulfate de baryum à partir de différentes solutions réactives et à stœchiométrie variable. Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, France.
- Armenante, P.M., Kirwan, D.J., 1989. Mass transfer to microparticles in agitated systems. *Chemical Engineering Science* 44, 2781-2796.
- Bauer, M., 2005. Polymorphisme - Origine et méthodes d'étude. *Techniques de l'ingénieur*, P1097.
- Becker, U., Fernández-González, A., Prieto, M., Harrison, R., Putnis, A., 2000. Direct calculation of thermodynamic properties of the barite/celestite solid solution from molecular principles. *Physics and Chemistry of Minerals* 27, 291-300.
- Berthelot, M., 1872. On the law which governs the distribution of a substance between two solvents. *Annales de Chimie et de Physique*. 26, 4<sup>th</sup> Ser, 408-417.
- Blount, C.W., 1978. Barite solubilities and thermodynamic quantities up to 300°C and 1400 bars. *American Mineralogist* 62, 942-957.
- Budz, J., Jones, A.G., Mullin, J.W., 1987. On the shape-size dependence of potassium sulfate crystals. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 26, 820-824.
- Burton, W.K., Cabrera, N., Franck, F.C., 1951. The growth of crystals and equilibrium structure of their surfaces. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 243, 299-358.
- Canning, T.F., Randolph, A.D., 1967. Some aspects of crystallization theory: System that violate McCabe delta L law. *AIChE Journal* 13, 5-10.
- Chernov, A.A., 1984. *Modern Crystallography III: Crystal growth*. Springer-Verlag, Berlin, New-York, Tokyo, 190.
- Chiang, P., Donohue, M.D., 1988. A kinetic approach to crystallization from ionic solution: I-Crystal growth. *Journal of Colloid and Interface Science* 122(1), 230-250.
- Curti, E., 1997. Coprecipitation of radionuclides: basic concepts, literature review and first applications. NAGRA, Technical Report 97-08, Wettingen, Switzerland.
- Doerner, H.A. and Hoskins, W.M., 1925. Co-precipitation of radium and barium sulphates. *Journal of American Chemical Society* 47, 662-675.



- Gaines, R.V., Skinner, H.C.W., Foord, E.E., Mason, B., Rosenzwei, A., King, V.T., 2000. Dana's new mineralogy. John Wiley & Sons, Inc.
- Garside, J., 1971. The concept of effectiveness factors in crystal growth. *Chemical Engineering Science* 26, 1425-1431.
- Garside, J., 1985. Industrial crystallization from solution. *Chemical Engineering Science* 40, 3-26.
- Garside, J., 1990. Size dependent growth and growth rate dispersion, dans "Measurement of crystal growth rates" de Garside J., Mersmann A. et Nyvlt J., European federation of Chemical Engineering, Working party on Crystallization, Allemagne, 37-40.
- Garside, J., Davey, R., 1980. Secondary contact nucleation: kinetic, growth and scale-up. *Chemical Engineering Communications* 4, 393-424.
- Germann, F.E.E., 1921. Adsorption of radium by barium sulphate. *Journal of American Chemical Society* 43, 1615-1621.
- Glynn, P.D., Reardon E.J., 1990. Solid-solution aqueous solution equilibria : thermodynamic theory and representation. *American Journal of Science* 290, 164-201.
- Gordon, L., 1955. Slow precipitation processes: Application of precipitation from homogeneous solution to liquid-solid distribution studies. *Analytical Chemistry* 27(11), 1704-1707.
- Guggenheim, E.A., 1937. Theoretical basis of Raoult's law. *Transactions of the Faraday Society* 33, 151-159.
- Hahn, O., 1936. *Applied Radiochemistry*, Cornell Univ. Press, Ithaca (USA).
- Henderson, L.M., Kracek, F.C., 1927. The fractional precipitation of barium and radium chromates. *Journal of the American Chemical Society* 49, 738-749.
- Jancic, S.J., Van Rosmalen, G.M., Peeters, J.P., 1984. Growth dispersion in monosize crystal populations. *Industrial Crystallization* 84, Jancic, S.J. et de Jong, E.J. Eds, Elsevier Sciences, Amsterdam.
- Kirkova, E.K., Djarova, M., Donkova, B.V., 1996. Inclusion of isomorphous impurities during crystallization from solutions. *Progress in Crystal Growth and Characterisation* 32, 111-134.
- Klein, J.P., Boistelle, R., Dugua, J., 1989. Crystallisation : Aspects théoriques. *Techniques de l'ingénieur, Traité Génie et Procédés Chimiques*, J1500, 12.
- Lind, S.C., Underwood, J.E. and Whittemore, C.F., 1918. The solubility of pure radium sulphate. *Journal of American Chemical Society* 40, 465-472.
- Lippmann, F., 1977. The solubility products of complex minerals, mixed crystals, and three-layer clay minerals. *Neues Jahrbuch fur Mineralogie, Abhandlungen* 130, 243-263.
- Lippmann, F., 1980. Phase diagrams depicting aqueous solubility of binary carbonate systems. *Neues Jahrbuch fur Mineralogie, Abhandlungen* 139, 1-25.
- Marcant, B., 1992. Méthodologie d'analyse d'un système de précipitation soumis à l'influence des conditions de mélange : cas de l'oxalate de calcium. Thèse INPL, Nancy, France.
- McCabe, W.L., 1929. Crystal growth in aqueous solution: I- Theory. *Industrial and Engineering Chemistry* 21(21), 30-33.

- McIntire, W., 1963. Trace element partition coefficients – A review and application to geology. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 27, 1209-1264.
- Melikhov, I.V., dans Chernov A.A., 1979. *Growth of Crystals: Volume 11*, Consultants bureau, New York, 309.
- Midlarz, J., Jones, A.G., 1994. An assessment of MSMMPR crystallization kinetics data for systems modelled by size dependent crystal growth rate functions. *Chemical Engineering Journal* 55, 69-80.
- Nernst, W., 1891. Distribution of a substance between two solvents and between solvent and vapour. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 8, 4<sup>th</sup> Ser, 110-139.
- Nernst, W., 1904. Theorie der reaktiongeschwindigkeit in heterogenen systemen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 47, 52.
- Nichols, G., Byard, S., Bloxham, M.J., Botterill, J., Dawson, N.J., Dennis, A., Diart, V., North, N.C., Sherwood, J.D., 2002. A review of the terms agglomerate and aggregate with a recommendation for nomenclature used in powder and particle characterization. *Journal of Pharmaceutical Sciences* 91, 2103-2109.
- Nielsen, A.E., 1964. *Kinetics of precipitation*. Pergamon, Oxford.
- Prigogine, I., Defay, R., 1950. *Thermodynamique chimique*. Desoer, Liège.
- Putnis, A., Fernández-Díaz, L., Prieto, M., 1992. Experimentally produced oscillatory zoning in the (Ba,Sr)SO<sub>4</sub> solid solution. *Nature* 358, 743-745.
- Randolph, A.D., Larson, M. A., 1962. Transient and steady-state size distributions in continuous mixed suspension crystallizers. *AIChE Journal* 8(5), 639-645.
- Randolph, A.D., Larson, M. A., 1971. *Theory of particulate processes*. Academic Press, New York.
- Ratner, A.P., 1933. To the theory of distribution of the electrolyte between the solid crystal phase and the liquid one. *Journal of Chemistry and Physics* 1, 789.
- Reardon, E.J., Armstrong, D.K., 1987. Celestite (SrSO<sub>4</sub>(s)) solubility in water, sea water and NaCl solutions. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 51, 63-72.
- Risthaus, P., Bosbach, D., Becker, U., Putnis, A., 2001. Barite scale formation and dissolution at high ionic strength studied with atomic force microscopy. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 191, 201-214.
- Rousseau, R.W., Li, K.K., Mc Cabe, W.L., 1976. The influence of seed crystals size on nucleation rates. *AIChE Symposium Series* 72, 1857-1867.
- Ruff, O., Ebert, F., Lufft, F., 1928. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 170, 49-61.
- Saxena, S.K., 1973. *Thermodynamics of rock-forming solutions*. Springer-Verlag, Berlin
- Söhnel, O., Gardside, J., 1992. *Precipitation: basics principles and industrial applications*. Butterworth-Heinemann Ltd., Grande-Bretagne, 86-96.
- Schwarzer, H.C., Peukert, W., 2002. Experimental investigation into the influence of mixing on nanoparticles precipitation – *Chemical Engineering Technology* 25(6), 657-661.
- Thorstenson, D.C., Plummer, L.N., 1977. Equilibrium criteria for the two-component solids reacting with fixed composition in an aqueous-phase; example: the magnesian calcites. *American Journal of Science* 277, 1203-1223.

- Urusov, V.S., 1977. Teoriya Izomorfnoi Smesimosti (Theory of the isomorphous miscibility). Nauka, Moscou.
- Volmer, M., Weber, A., 1926. Keimbildung in übersättigten gebilden. Zeitschrift für physikalische Chemie 119, 277-301.
- Wahl, A.C., Bonner, N.A., 1951. Radioactivity applied to Chemistry. John Wiley & sons, Inc., New York.
- Walton, A.G., 1967. The formation and properties of precipitates. Interscience Publishers, New York.
- White, E.T., Wright, P.G., 1971. Magnitude of size dispersion effects in crystallization. Chemical Engineering Progress, Symposium Series, 67-110, 81-87.
- Zhu, C., 2004a. Coprecipitation in the Barite Isostructural Family: 1. Binary Mixing Properties. Geochimica and Cosmochimica Acta 68(16), 3327-3337.
- Zhu, C., 2004b. Coprecipitation in the Barite Isostructural Family: 2. Numerical simulations of reactions and mass transport. Geochimica and Cosmochimica Acta 68(16), 3339-3349.



## **CHAPITRE III. SYNTHÈSE DES CONNAISSANCES SUR LA PRÉCIPITATION DU SULFATE DE BARYUM ET SUR LA COPRÉCIPITATION DU STRONTIUM PAR LE SULFATE DE BARYUM**

L'objectif de ce chapitre est de proposer une synthèse des connaissances concernant la précipitation du sulfate de baryum et la coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum. L'accent est mis sur l'influence des paramètres physico-chimiques sur ces deux phénomènes afin de donner les clés de compréhension des phénomènes observés et de mettre en évidence les caractéristiques spécifiques de ces systèmes.

NB : Dans ce chapitre, les sursaturations sont calculées d'après la relation (Eq. II.5) en utilisant la méthode de Bromley (1973) (Cf. Annexe C.1) pour estimer les coefficients d'activité.

### **1. LA PRÉCIPITATION DU SULFATE DE BARYUM**

Il existe une très abondante littérature concernant la précipitation du sulfate de baryum. En effet, le sulfate de baryum est souvent considéré comme un précipité de référence dans l'étude de la précipitation. Ainsi de nombreux travaux de thèse (van der Leeden, 1991 ; Angerhöfer, 1994 ; Aoun, 1996 ; Wong, 2001, Uehara-Nagamine, 2001) ont été consacré à l'étude de ce système.

La synthèse bibliographique qui suit ne se veut pas exhaustive, mais a pour seule ambition de présenter les caractéristiques de la précipitation du sulfate de baryum dans les conditions d'un traitement par coprécipitation. Dans cette optique, les effets de la présence d'électrolytes, du mélange, de la concentration et de la stoechiométrie des réactifs sont plus spécifiquement abordés.

#### **1.1 Généralités sur le sulfate de baryum**

Le sulfate de baryum est un composé blanc très utilisé dans l'industrie depuis de nombreuses années. Il intervient dans la fabrication des verres, de certaines peintures, de revêtements de sols et dans l'industrie papetière. Mais le sulfate de baryum est principalement connu pour les problèmes qu'il pose sur les sites d'extraction offshore du gaz et du pétrole. En effet, les couches pétrolifères contiennent une grande quantité de baryum et donc, lors de l'injection d'eau de mer via les forages pour la récupération secondaire du pétrole, des quantités importantes de sulfate de baryum se forment dans le sous sol et dans les équipements. Ce qui a pour effet de faire chuter la productivité du site d'extraction.

Le BaSO<sub>4</sub> est présent en quantité sous forme de minerai, il est alors désigné par le terme barite.

La faible solubilité du sulfate de baryum est à l'origine du problème rencontré sur les sites offshore. Le BaSO<sub>4</sub> est, en effet, le sel de sulfate qui a la plus faible solubilité. A 25°C, Rosseinsky (1958) mesure par conductimétrie une solubilité égale à  $1,04 \times 10^{-5}$  mol/L soit 2,4 mg/L. Malinin et al. (1969) et Helgeson (1969) mesurent un produit de solubilité à 25°C de  $1,90 \times 10^{-10}$  et  $1,99 \times 10^{-10}$  (mol/L)<sup>2</sup>. Le Tableau III-1 regroupe quelques produits de solubilité à 25°C rapportés dans la littérature.

Référence	Produit de solubilité à 25°C (mol/L) <sup>2</sup>
Templeton (1960)	1,10 × 10 <sup>-10</sup>
Khodakovskiy et al. (1966)	1,02 × 10 <sup>-10</sup>
Blount (1977)	1,06 × 10 <sup>-10</sup>
Raju et Atkinson (1988)	1,10 × 10 <sup>-10</sup>

Tableau III-1 : Produits de solubilité du sulfate de baryum à 25°C mesurés par différents auteurs.

Dans cette étude, le produit de solubilité du BaSO<sub>4</sub> à 25°C est égal à 1,10 × 10<sup>-10</sup> (mol/L)<sup>2</sup> (Sohnel et Garside, 1992).

Le sulfate de baryum cristallise dans le système orthorhombique (groupe *Pnma*). Ses paramètres de maille varient selon les auteurs, Miyake et al. (1978) obtient :

$$a = 8,88 \text{ \AA} ; \quad b = 5,46 \text{ \AA} ; \quad c = 7,16 \text{ \AA}.$$

La solubilité de BaSO<sub>4</sub> dans l'acide sulfurique concentré (densité 1,853) est de 15,89g dans 100g de solution saturée à 25°C. La solubilité chute rapidement quand la solution d'acide sulfurique est diluée (0,05g pour 100g de solution saturée contenant 83,25% d'acide concentré) (Linke et Seidell, 1958). BaSO<sub>4</sub> est peu soluble dans les autres acides. L'ajout d'agents complexants comme l'EDTA ou le DTPA permet d'augmenter la solubilité du BaSO<sub>4</sub> (Paul et Morris, 1990 et Jones et al., 2007).

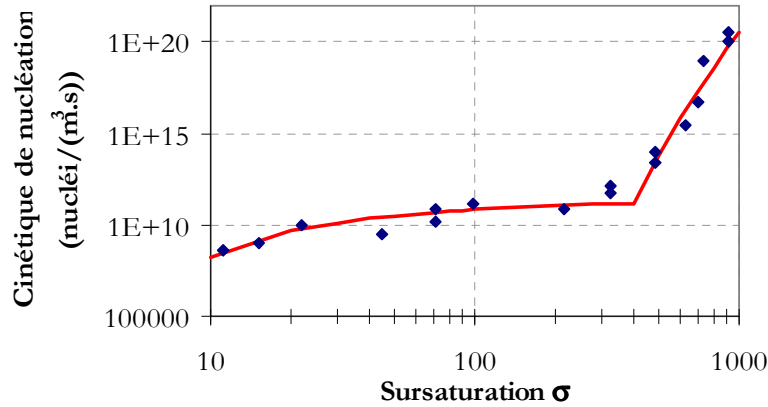
La masse molaire du BaSO<sub>4</sub> est égale à 233,4 g/mol, sa masse volumique est de 4500 kg/m<sup>3</sup> et son volume molaire de 19,3 × 10<sup>3</sup> mol/m<sup>3</sup>.

## 1.2 Effet de la concentration des réactifs sur les mécanismes de précipitation du BaSO<sub>4</sub>

### 1.2.1 Transitions entre les modes de nucléation

De nombreuses publications ont pour objet l'étude de la cinétique de nucléation du sulfate de baryum. Les premiers travaux ont été proposés par Nielsen (1961) et sont aujourd'hui parmi les plus fréquemment cités.

Nielsen (1961) réalise ses expériences en mélangeant des volumes équivalents de solutions de chlorure de baryum et de sulfate de sodium. Pour les faibles sursaturations, les expériences sont réalisées en bécher agité mécaniquement, tandis que pour les fortes sursaturations, le mélange des réactifs a lieu dans un tube en T. Grâce à ces expériences, Nielsen (1961) estime la cinétique de nucléation du sulfate de baryum en comptant le nombre de particules produites par microscopie et en mesurant le temps d'induction. Les résultats que l'auteur a obtenus en faisant varier la sursaturation initiale sont présentés en Figure III-1.



**Figure III-1 : Cinétique de nucléation  $r_N$  pour la précipitation stoechiométrique du sulfate de baryum mesurée par Nielsen (1961) en fonction de la sursaturation initiale (coefficient d'activité calculé en utilisant la méthode de Bromley, 1973) et corrélation de Vicum (2005) établie à partir des points expérimentaux de Nielsen (1961).**

Le graphique de la Figure III-1 met en évidence une rupture dans le comportement du système. Pour les sursaturations inférieures à environ 400 (i.e. pour les concentrations initiales en baryum et en sulfate inférieures à  $10^{-2}$  mol/L), la cinétique de nucléation augmente lentement. Nielsen (1961) observe que le nombre de cristaux produits est constant, mais que le temps d'induction diminue quand la sursaturation initiale augmente. Au-delà d'environ 400, le nombre de cristaux produits augmente fortement et le temps d'induction diminue également fortement.

Ce changement de comportement du système est caractéristique de la transition entre nucléation primaire hétérogène et nucléation primaire homogène. En faisant varier la stoechiométrie entre baryum et sulfate, Mealor et Townshend (1966) observent également que la nucléation homogène devient prédominante pour les sursaturations supérieures à 400.

Comme présenté dans le chapitre II (page 16), une relation souvent utilisée pour décrire les cinétiques de nucléation est la suivante (Dirksen et Ring, 1991):

$$r_N = A \cdot \exp\left(-\frac{B}{(\ln \sigma)^2}\right) \quad (\text{Eq. III.1})$$

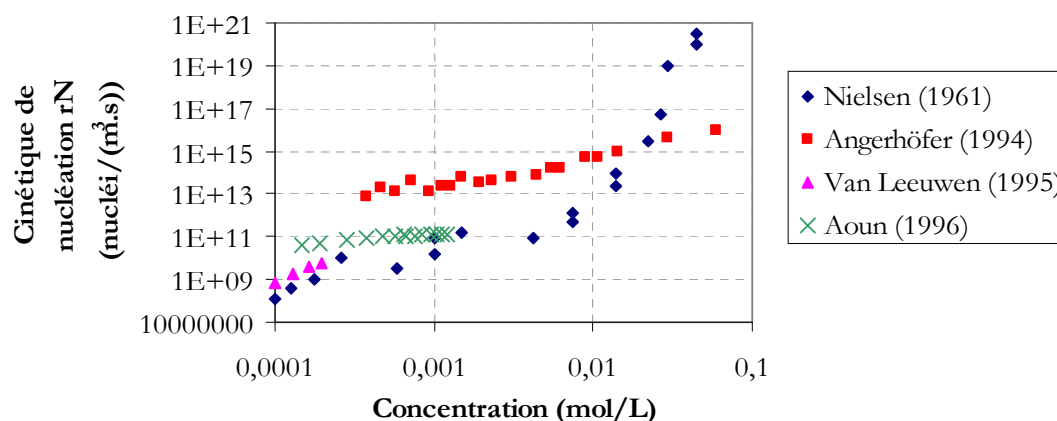
où  $r_N$  désigne la cinétique de nucléation (en nucléi.m<sup>-3</sup>.s<sup>-1</sup>) ;  $A$  et  $B$  sont des constantes.

En s'appuyant sur les données de Nielsen (1961), Vicum (2005) estiment les paramètres  $A$  et  $B$  de l' (Eq. III.1) :

$$\begin{aligned} \text{Pour } \sigma \leq 400, A = 5,36 \times 10^{11} \text{ nucléi}/(\text{m}^3 \cdot \text{s}) \text{ et } B = 43,1 \\ \text{Pour } \sigma \geq 400, A = 1,24 \times 10^{49} \text{ nucléi}/(\text{m}^3 \cdot \text{s}) \text{ et } B = 3137 \end{aligned} \quad (\text{Eq. III.2})$$

L'accord entre la fonction obtenue et les points expérimentaux de Nielsen (1961) est présenté en Figure III-1. Bien que les mesures de Nielsen (1961) sont, selon lui-même, parfois peu précises du fait des techniques utilisées, de nombreux auteurs utilisent des lois de nucléation établies à partir de ces données. Citons par exemple Dirksen et Ring (1991), Baldyga et al. (1995) et Wei et Garside (1997) qui ont calculé des paramètres cinétiques à partir des données de Nielsen (1961). Jarowski et Nienow (2003), Oncul et al. (2006) et Kagoshima et Mann (2006) utilisent ces lois cinétiques pour réaliser des études de mécanique des fluides numériques (CFD : Computational Fluid Dynamic).

Aoun et al. (1996) proposent une synthèse bibliographique des cinétiques de nucléation rapportées dans la littérature. Il ressort en particulier que peu d'études ont abouti à l'expression de lois cinétiques. Ainsi, seuls Nielsen (1961, 1964 et 1969), Angerhöfer (1994), Van Leeuwen et al. (1996) et Aoun (1996) ont proposé des lois de nucléation primaire pour le sulfate de baryum. Les données expérimentales de ces auteurs sont présentées dans la Figure III-2.



**Figure III-2 : Comparaison des résultats expérimentaux concernant la cinétique de nucléation du sulfate de baryum obtenus par différents auteurs.**

La Figure III-2 montre que l'écart entre les vitesses de nucléation mesurées par les différents auteurs peut être important. En particulier, Angerhöfer et Mersmann (1994) ont calculé la cinétique de nucléation de BaSO<sub>4</sub> à partir d'expériences réalisées en mélangeant rapidement Ba(OH)<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dans un tube en T. Ils observent le changement de prédominance entre nucléation hétérogène et homogène pour une concentration en réactifs d'environ 0,016mol/L (soit une sursaturation d'environ 600).

Pour les composés très peu solubles comme le BaSO<sub>4</sub>, la nucléation secondaire est négligeable devant les mécanismes de nucléation primaire. Cette affirmation est soutenue par Söhnel et Garside (1992) car le nombre de particules créées par nucléation primaire est élevé, ce qui rend insignifiant la quantité de cristaux créés par nucléation secondaire. De plus, les particules formées sont souvent trop petites pour que les mécanismes de nucléation secondaire décrits dans le paragraphe Chapitre II.1.2.2 (page 16) puissent intervenir.

De manière générale, La Figure III-2 montre que la zone de prédominance de la nucléation primaire hétérogène a été la plus étudiée. Pour décrire la cinétique de nucléation primaire homogène, les résultats de Nielsen (1961) sont généralement utilisés comme indiqué plus haut.

### 1.2.2 Cinétique de croissance du BaSO<sub>4</sub>

Quand la sursaturation est trop élevée, le transfert de matière vers l'interface devient l'étape limitante dans le processus de croissance. Selon Nielsen et Toft (1984), la diffusion à l'interface devient limitante quand la vitesse de croissance devient supérieure à 10<sup>-8</sup> m/s et la vitesse de croissance varie alors linéairement avec la sursaturation (Nielsen, 1958).

D'après Nielsen (1958), la limite de sursaturation entre les deux régimes est proche de 32 ( ce qui correspond à une concentration des réactifs après mélange de 4 × 10<sup>-4</sup> mol/L), mais



Angerhöfer (1994) et Aoun (1996) n'observent pas le passage en régime diffusionnel dans leur étude limitée à un rapport de sursaturation de 100.

Quand la sursaturation est inférieure à ce seuil, la cinétique de nucléation est souvent exprimée sous forme d'une loi puissance du type (Cf. Chapitre II.1.3.2.2 page 21) :

$$G = k_g \cdot (\sigma - 1)^g \quad (\text{Eq. III.3})$$

où  $k_g$  et  $g$  sont des constantes.

L'ordre cinétique  $g$  varie selon les auteurs entre 1 et 4,8, mais des valeurs se situant entre 2 et 3 sont le plus souvent rencontrées. Aoun (1996) a réalisé une synthèse bibliographique des données cinétiques de croissance de BaSO<sub>4</sub>. Les données pertinentes ainsi que les résultats de l'auteur sont présentés dans la Figure III-3.

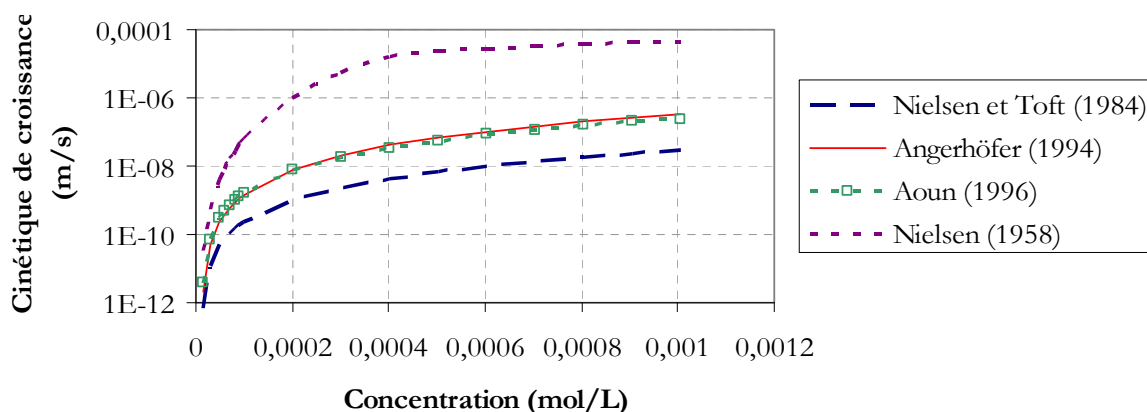


Figure III-3 : Comparaison des données cinétiques de croissance de BaSO<sub>4</sub> en condition stoechiométrique de plusieurs auteurs.

Angerhöfer (1994) et Aoun (1996) obtiennent un accord satisfaisant entre leurs résultats avec un écart d'environ 30%.

### 1.2.3 Agrégation / Agglomération du BaSO<sub>4</sub>

L'agrégation est l'assemblage de monocristaux par des liaisons chimiques fortes (Cf. définition Chapitre II.1.4.1 page 24). Celle-ci est rarement évoquée pour le sulfate de baryum dans les réacteurs classiques. Schubert et Mersmann (1998) l'ont observé dans un dispositif expérimental constitué d'un tube en T assurant le mélange de Ba(OH)<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et ainsi la nucléation. La suspension formée est recueillie dans un réacteur agité où la nucléation est supposée négligeable. Les auteurs observent alors un ralentissement de l'augmentation de la cinétique de nucléation en fonction de la sursaturation. Selon les auteurs, ce phénomène est une conséquence de l'agrégation. Ainsi dans leur dispositif, l'influence de l'agrégation commence à devenir significative à partir de 10<sup>13</sup> nucléi/(m<sup>3</sup>.s).

De plus, Beckman et Farmer (1987) ont réalisé des expériences en réacteur continu en présence d'acide citrique avec une concentration après mélange en baryum de 0,05mol/L. Ils ont également observé une forte agrégation. Selon ces auteurs, l'agrégation est plus sensible au débit de production des cristaux qu'aux conditions d'agitation du dispositif.

L'agglomération consiste en l'organisation des monocristaux en système plus ou moins lâche, ce qui peut être rapproché de la coagulation où la cohésion de l'assemblage est assurée par

des liaisons de van der Waals. Ce phénomène précède l'aggrégation. Comme présenté dans le Chapitre II (Cf. Chapitre II.1.4.1 page 24), la concentration en particules est un facteur qui influence favorablement l'organisation des cristaux en agglomérats. Comme nous le verrons par la suite (Cf. 1.6.2), les conditions physico-chimiques ont, elles aussi, une grande importance sur ce phénomène.

### 1.3 Les effets de mélange des réactifs lors de la précipitation du BaSO<sub>4</sub>

#### 1.3.1 Précocité du mélange des réactifs

L'influence de la précocité du mélange des réactifs a été clairement mise en évidence par Villermaux & Plasari (1995). En effet, les auteurs ont réalisé une expérience simple qui consiste à mélanger deux volumes égaux de solution de BaCl<sub>2</sub> et de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,1 mol/L à l'aide de deux seringues dans un bêcher selon trois modes opératoires différents (Cf. Figure III-4).

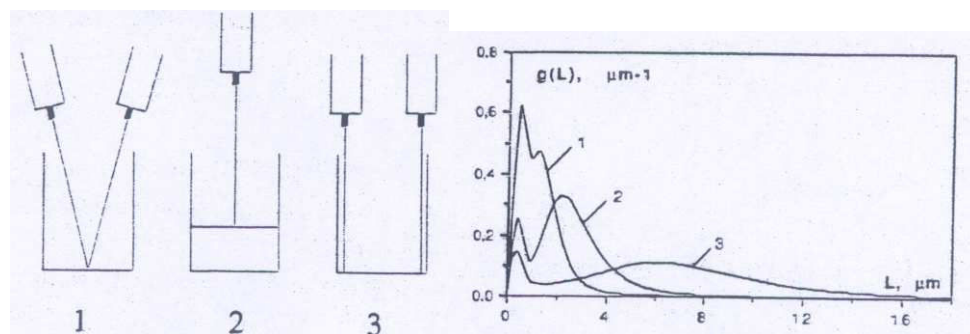


Figure III-4 : Description des trois modes de mise en contact des réactifs et distributions de taille en masse associées extrait de Villermaux & Plasari (1995).

La granulométrie obtenue dans chacun des cas est tracée sur le graphique de la Figure III-4. Il apparaît que la distribution des particules est sensiblement différente d'un mode à l'autre. Les particules les plus fines sont obtenues quand les deux réactifs sont mis en contact étroit et les plus grosses quand le mélange des deux réactifs se fait tardivement. La sursaturation qui en résulte est plus grande dans le premier cas que dans le second. Une taille moyenne intermédiaire est obtenue quand un réactif est ajouté dans l'autre.

Cette expérience simple illustre de manière indiscutable l'influence du mode de mise en contact des réactifs. Par conséquent le fonctionnement du réacteur en mode semi-fermé ou continu par exemple, la position du point d'injection des réactifs (Baldyga et al., 1995 ; Phillips et al., 1999) et l'énergie apportée par agitation dans le réacteur impactent la distribution de taille des cristaux. Ceci illustre l'écart à l'idéalité du mélange des réactifs dans un réacteur chimique. La prise en compte des caractéristiques de mélange au sein du réacteur fait l'objet de développement en mécanique des fluides numériques (Vicium, 2005).

#### 1.3.2 Influence de la puissance dissipée par agitation

Au cours de la précipitation, deux phénomènes antagonistes entrent en jeu : d'un côté, le mélange qui génère la sursaturation, et de l'autre, la nucléation et la croissance qui la fait chuter. Dans l'hypothèse où le mélange est plus rapide que la nucléation et la croissance, la sursaturation sera d'autant plus grande que le mélange est rapide.

En précipitation, le mélange et la formation des particules ont lieu sur des échelles de temps comparables car l'échelle de temps de la précipitation s'adapte à celle du mélange en jouant sur la valeur de la sursaturation. Ainsi, l'intensité du mélange détermine la cinétique d'augmentation de la sursaturation. De plus, les caractéristiques du mélange déterminent également sa distribution spatiale. Par conséquent, le mélange peut donc influencer sensiblement la distribution de taille des cristaux.

Bałdyga et al. (1995), soutenus par Barresi et al. (1999), ont montré que l'influence de la puissance dissipée sur la taille des cristaux dépend du mode opératoire. En effet, en réacteur continu, Pohorecki et Bałdyga (1983) observent une légère diminution de la taille moyenne des cristaux avec l'augmentation de la puissance dissipée par agitation. A l'inverse, Fitchett et Tarbell (1990) observent une augmentation de la taille moyenne pour une concentration en réactifs après mélange de 0,15 mol/L et l'interprètent comme une amélioration du transfert de matière quand la puissance dissipée augmente. Les auteurs mesurent ainsi une augmentation de la vitesse de croissance d'un facteur 8 et une diminution de la cinétique de nucléation d'un facteur 100 quand la puissance dissipée augmente de 0 à 0,73 W/kg.

De la même manière en réacteur semi-fermé, Podgórska (1993), Tovstiga & Wings (1990) et Wong et al. (2001) n'observent pas d'évolution ou une légère diminution de la taille moyenne des cristaux de BaSO<sub>4</sub> avec l'augmentation de la puissance dissipée. A l'inverse, Phillips et al. (1999), Bałdyga et al. (1995), Kim & Tarbell (1999) et Uehara-Nagamine & Armenante (2001) observent une augmentation de la taille moyenne des particules avec l'augmentation de la puissance dissipée. Un comportement intermédiaire est également observé par Tosun (1988), Bałdyga et al. (1990) qui obtiennent un minimum de taille moyenne en fonction de la puissance dissipée.

Bałdyga et al. (1995) et Barresi et al. (1999) concluent donc que le principal élément de réflexion doit être « l'histoire de la sursaturation », à savoir comment celle-ci a été engendrée (type de réacteur, concentration initiale des réactifs avant mélange...). Cette conclusion est illustrée par Vicum (2005) qui a étudié le mélange des réactifs en réacteur continu et semi fermé grâce à une modélisation CFD. Les simulations de l'auteur montrent que l'augmentation de la puissance dissipée diminue faiblement la sursaturation maximum atteinte localement dans le réacteur. Dans le cas de la nucléation primaire hétérogène, cela a peu de conséquences sur les cinétiques car comme le montre l'évolution de la cinétique de nucléation en fonction de la sursaturation observée par Nielsen (1961) (Cf. Figure III-1), le nombre de nucléi créé varie peu dans la zone de prédominance de la nucléation primaire hétérogène (en particulier pour les sursaturations comprises en 50 et 400). Si le système est régi par la nucléation homogène, l'auteur prévoit que l'influence serait plus marquée et tend à augmenter significativement la taille moyenne des cristaux si la concentration du réactif injecté est grande (i.e. si le volume de réactif injecté est faible).

## 1.4 Influence des paramètres opératoires

Ce paragraphe a pour objectif de présenter les paramètres caractéristiques de chaque mode de fonctionnement du réacteur et d'identifier leur influence sur les caractéristiques des particules formées. Cette étude porte sur les modes agités continu et semi-fermé à une alimentation.

### 1.4.1 Réacteur agité continu en régime permanent

Dans le cas du réacteur continu, il existe un paramètre caractéristique : le temps de passage noté  $\tau$  qui s'exprime de la manière suivante :

$$\tau = \frac{V}{Q_{tot}} \quad (\text{Eq. III.4})$$

où  $V$  est le volume du réacteur et  $Q_{tot}$  la somme des débits entrants dans le réacteur. Dans le cas de l'étude, la densité du mélange réactionnel ayant une densité constante, le temps de passage correspond au temps de séjour moyen de la suspension dans le réacteur (Villermaux, 1995 p64).

Dans un réacteur de 1,8L, Fitchett et Tarbell (1990) réalise la précipitation de BaSO<sub>4</sub> en introduisant au même débit une solution de BaCl<sub>2</sub> et une solution de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Pour une concentration après mélange de 0,15mol/L et une puissance dissipée par agitation de 0,4W/kg, les auteurs observent une augmentation de la taille des particules de 1µm pour un temps de passage de 9s à 6,5µm pour 38s. En effet, la sursaturation chute quand le temps de passage dans le réacteur augmente car la croissance des particules consomme plus de matière. Au final, cela fait chuter le nombre de nucléi produit par unité de volume.

### 1.4.2 Réacteur semi-fermé

La précipitation en réacteur semi-fermé peut être réalisée selon deux modes correspondant aux configurations 2 et 3 de la Figure III-4. Soit les deux réactifs sont introduits simultanément dans le réacteur (configuration 3 : double feed semibatch reactor) ou un réactif est initialement présent dans le réacteur et le second est introduit (configuration 2 : single feed semibatch reactor). Seule cette dernière configuration est considérée dans cette étude car elle correspond à la mise en œuvre industrielle du traitement par coprécipitation.

Dans le réacteur semi-fermé à une alimentation, le temps d'introduction du réactif peut être ajusté en variant le débit d'introduction. Cette expérience est réalisée par Phillips et al. (1999) avec un réacteur contenant initialement 18L de solution de BaCl<sub>2</sub> et en introduit à débit constant 0,360L de solution de sulfate de sodium. A la fin de l'injection, les deux réactifs ont une concentration égale à 0,0045mol/L. Les auteurs observent alors une légère augmentation de la taille des cristaux de 6,5µm à 7µm pour un temps d'injection variant de 18 à 80min.

Dans ce même type de mise en œuvre, Taguchi et al. (1999) observent que le maximum de sursaturation et la sursaturation en fin d'injection diminuent quand le temps d'injection du réactif augmente. Cela montre que la cinétique de nucléation est réduite quand le temps d'injection augmente. De la même manière, Uehara-Nagamine et Armenante (2001) montrent qu'à vitesse d'agitation constante, l'augmentation du temps d'injection conduit à améliorer le mélange du réactif et à diminuer les sursaturations locales.

L'influence du ratio des volumes des solutions initialement contenue dans le réacteur et introduite est étudiée par Uehara-Nagamine et Armenante (2001). Ils réalisent la précipitation stoechiométrique de BaSO<sub>4</sub> pour une concentration après mélange de 0,0045mol/L. Les auteurs montrent que pour un ratio inférieur à 50, la taille des cristaux n'est pas impactée, au-delà la taille des cristaux chute. Cette observation est également faite par Phillips et al. (1999).

## 1.5 Influence de la non stoechiométrie des réactifs

Wong et al. (2001) ont étudié la précipitation du BaSO<sub>4</sub> en réacteur semi-fermé en ajoutant un réactif à débit constant (135ml en 5mn dans un réacteur de 7,5L) dans le réacteur contenant l'autre réactif. Dans toutes les expériences, la quantité de BaSO<sub>4</sub> formée est égale à 0,0018mol/L. Il est important de remarquer que la sursaturation n'est pas la même dans les expériences réalisées pour différents rapports stoechiométriques entre les deux réactifs. Ainsi,

pour une concentration en réactif limitant fixée, plus l'écart à la stoechiométrie est grand, plus la sursaturation est importante.

La Figure III-5 montre l'évolution de la taille moyenne en masse en fonction du rapport stoechiométrique après mélange des réactifs observée par Wong et al. (2001). Dans les conditions de stoechiométrie (rapport égal à 1), des particules deux fois plus grosses sont obtenues en introduisant le baryum dans les sulfates plutôt que l'inverse. De plus, la comparaison deux à deux des expériences réalisées à excès égal d'un des deux réactifs (i.e. à sursaturation égale) montre que les cristaux formés par ajout des sulfates sont plus gros que ceux formés par ajout du baryum jusqu'à un excès de 5. Au-delà, les tailles sont similaires.

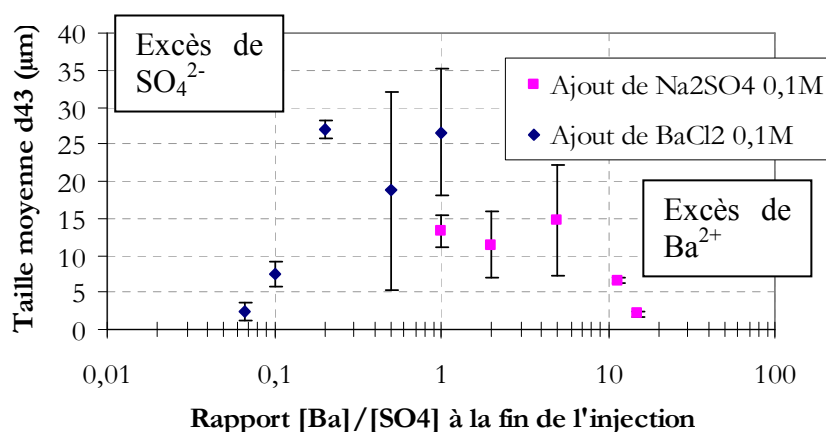


Figure III-5 : Evolution de la taille des cristaux de BaSO<sub>4</sub> en fonction du rapport stoechiométrique après mélange pour une vitesse d'agitation de 150rpm d'après Wong et al. (2001).

Dans les expériences de Wong et al. (2001), le rapport stoechiométrique de consigne n'est jamais atteint en solution car l'injection se faisant sur 5min, la consommation du baryum injecté commence avant la fin de l'injection.

Afin d'éviter cet inconvénient, Kucher et al. (2006) a effectué la précipitation du BaSO<sub>4</sub> dans un tube en Y en faisant varier la stoechiométrie des réactifs mais à sursaturation constante. A la sortie du tube en Y, la suspension est diluée 5 fois dans un réacteur avec de l'eau distillée. Pour une sursaturation de 350 (coefficient d'activité de Bromley (1973) et prise en compte de la formation du complexe BaSO<sub>4(aq)</sub>), la taille des particules n'évolue plus après un excès d'un facteur 2 d'un des deux réactifs. Les auteurs observent comme Wong et al. (2001) que les particules sont alors deux fois plus grosses quand un excès de sulfate est présent.

Aoun et al (1996) sont les seuls à avoir quantifié l'influence du rapport stœchiométrique entre anion et cation sur les cinétiques de nucléation et de croissance du BaSO<sub>4</sub>. Les auteurs ont étudié le système en milieu dilué entre  $0,375 \times 10^{-3}$  et  $1,5 \times 10^{-3}$  mol/L de BaSO<sub>4</sub>. La réaction est réalisée en mélangeant instantanément deux solutions de 10L de BaCl<sub>2</sub> et de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Aoun (1996) propose une loi de nucléation de type (Eq. III.1) pour un rapport stoechiométrique  $R = [\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}]$  compris entre 0,1 et 1. Afin de prendre en compte les coefficients d'activité, les paramètres de la loi de nucléation de Aoun (1996) sont recalculés et les paramètres obtenus en fonction de  $R$  sont les suivants :

$$\text{Si } R \leq 1, A = 2,63 \cdot 10^{11} \cdot \exp(2,64 \cdot |\log R|) \text{ et } B = -26,99 \cdot \ln(R) + 13,70 \quad (\text{Eq. III.5})$$

$$\text{Si } R \geq 1, A = 2,63 \cdot 10^{11} \cdot \exp(5,48 \cdot \log R) \text{ et } B = -26,99 \cdot \ln(R) + 13,70$$

Les paramètres de la loi de croissance (Eq. III.3) obtenus par Aoun (1996) sont les suivants en fonction du rapport stoechiométrique  $R$  pour  $0,1 < R < 10$ :

$$\begin{aligned} \text{Si } R \leq 1, k_g &= 2,7 \times 10^{-5} \cdot 10^{-1,99 \cdot R} \\ \text{Si } R \geq 1, k_g &= 1,1 \times 10^{-5} \cdot 10^{-1,57/R} \end{aligned} \quad (\text{Eq. III.6})$$

L'ordre cinétique  $g$  est égal à 2,1.

La Figure III-6 indique que la cinétique de nucléation varie de 6% par rapport aux conditions stoechiométriques dans le cas d'un excès de sulfate correspondant à un rapport  $R=[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}]$  de 0,1.

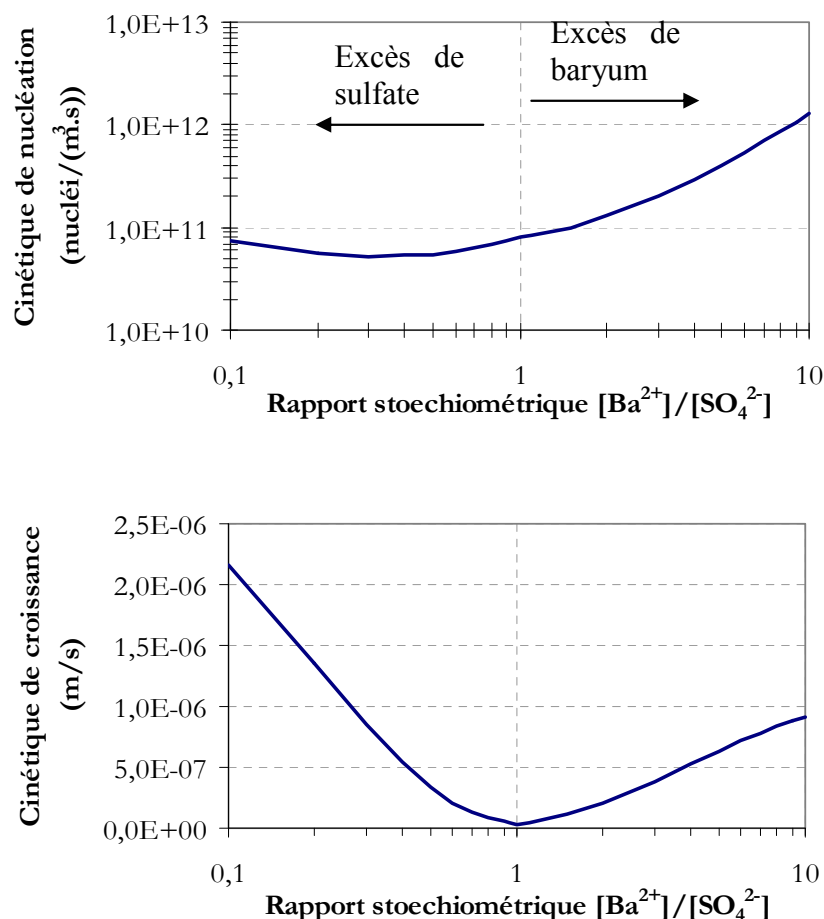


Figure III-6 : Vitesse de nucléation et de croissance en fonction du rapport  $[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}]$  après mélange pour une concentration en réactif limitant de  $0,375 \times 10^{-3}$  mol/L en utilisant les relations fournies par Aoun et al. (1996).

La variation est plus significative dans le cas d'un excès de baryum, Aoun et al. (1996) observe un écart d'un facteur 15 entre la stoechiométrie et un rapport  $R$  de 10. La plus forte nucléation en présence d'un excès de baryum va dans le sens des observations de Wong et al. (2001) et Kucher et al. (2006). Par ailleurs, la cinétique de croissance varie sensiblement quand on s'éloigne de la stoechiométrie. Entre  $R=1$  et  $R=0,1$ , la cinétique de croissance varie d'un facteur 60 tandis qu'un facteur 25 est estimé entre  $R=1$  et  $R=10$ .

Pour une concentration en réactif limitant de  $0,375 \times 10^{-3}$  mol/L, Aoun (1996) a ainsi obtenu des cristaux de plus en plus gros en augmentant l'excès de sulfate : de  $5\mu\text{m}$  à la stoechiométrie à environ  $9\mu\text{m}$  pour un rapport de 0,1. La taille des cristaux est très légèrement décroissante avec l'excès de baryum : de  $5\mu\text{m}$  à environ  $4\mu\text{m}$  pour un rapport de 10.

Afin de valider que les influences observées sont dûes à la non stœchiométrie et non à l'augmentation de la force ionique, Aoun (1996) a réalisé des précipitations stœchiométriques en présence de KCl. Elle n'a pas observé de différences significatives sur les cinétiques.

NB : Le minimum observé sur la courbe présentant la variation de la cinétique de nucléation en fonction du rapport  $[Ba^{2+}]/[SO_4^{2-}]$  se déplace vers la stœchiométrie quand la concentration en réactif limitant augmente. Pour une concentration de  $1,5 \times 10^{-3}$  mol/L (limite de validité des relations de Aoun et al., 1996), la cinétique de nucléation est la plus faible pour les conditions stœchiométriques.

Enfin, Aoun (1996) observe une désursaturation plus rapide en état de non stœchiométrie. La chute du temps de demi-réaction est le même dans le cas d'un excès de baryum et d'un excès de sulfate. Pour une concentration en réactif limitant de  $0,375 \times 10^{-3}$  mol/L, le temps de demi-réaction est divisé par 3 quand la concentration d'un des deux réactifs est doublée. Cette observation est à mettre en relation avec l'augmentation de la cinétique de croissance des précipités.

En conclusion, d'après les études rapportées, la non stœchiométrie agit sur la précipitation du sulfate de baryum en modifiant les cinétiques de nucléation et de croissance des précipités. Plus spécifiquement un excès de sulfate, comme dans le cas du traitement par coprécipitation des effluents, conduit à la formation de particules plus grosses qu'un excès de baryum. Pour quantifier cette observation dans la gamme de concentration comprise entre  $0,375 \times 10^{-3}$  et  $1,5 \times 10^{-3}$  mol/L, Aoun et al. (1999) a montré que la cinétique de nucléation augmente faiblement avec un excès de sulfate, mais que la cinétique de croissance augmente fortement.

## 1.6 Influence de la présence d'électrolytes en solution

L'une des caractéristiques principales des effluents liquides est leur force ionique importante. Le traitement par coprécipitation consistant à réaliser la précipitation dans l'effluent, les caractéristiques de ce dernier sont à prendre en compte.

La présence d'un électrolyte en solution a deux conséquences : d'une part, le cation (l'anion) de l'électrolyte peut se substituer au cation (anion) accompagnant l'ion SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (Ba<sup>2+</sup>) et d'autre part, la concentration de cet électrolyte va pouvoir influencer directement sur les cinétiques de nucléation et de croissance.

### 1.6.1 Influence de la nature des contre-ions accompagnant les réactifs

Une étude détaillée de l'effet de la nature du contre ion a été effectuée par Aoun (1996). Pour cela des précipitations de BaSO<sub>4</sub> en condition stœchiométrique ont été réalisées avec différents sels de sulfate et de baryum. Il ressort que la cinétique de croissance est peu influencée par la nature du contre ion. En revanche, la cinétique de nucléation est fortement impactée. Ainsi, pour une concentration en réactifs de  $0,75 \times 10^{-3}$  mol/L, la taille des particules obtenues est distincte d'un facteur 2 entre une précipitation de BaCl<sub>2</sub> réalisée avec LiSO<sub>4</sub> (cristaux d'environ 3,4µm) et celle avec CsSO<sub>4</sub> (cristaux d'environ 7,6µm).

Aoun (1996) a également estimé les paramètres cinétiques correspondant, elle montre que le paramètre *B* de l'équation (Eq. III.1) représentant la variation de la cinétique de nucléation en fonction de la sursaturation semble être indépendant de la nature du contre ion. Comme montré en Annexe B1, le paramètre *B* est directement lié à l'énergie d'activation de la précipitation, donc il est logique que ce paramètre ne varie pas. En revanche, le paramètre pré exponentiel *A* est sensible à la nature du contre ion. En s'appuyant sur la théorie classique de

la nucléation (Dirksen et Ring, 1991 ; Söhnel et Garside, 1992), Aoun (1996) propose que la taille et la charge de l'ion est à l'origine d'une différence de mobilité qui agit sur la cinétique de formation des agrégats de molécules à l'origine des clusters. Plus la charge et la taille du contre-ion est faible, plus la formation des agrégats de molécules est favorisé et donc plus la nucléation est élevée.

Aoun (1996) montre également que le contre ion a un effet sur la morphologie des cristaux.

L'influence du contre ion n'est pas sans évoquer les observations d'Hofmeister (Kunz et al., 2004) effectuées sur la cristallisation des protéines en présence de différents sels. L'auteur classe les sels en fonction de leur effet stabilisant (précipitation) ou déstabilisant (dissolution, dénaturation) sur les protéines. Des similitudes ont ensuite été observées avec les tensions de surface, la sélectivité des dispositifs chromatographiques ou encore la stabilité des colloïdes. Il est maintenant établi que les séries d'Hofmeister rendent compte des effets spécifiques des ions sur la structure de l'eau au delà de leur sphère d'hydratation (Tobias et Hemminger, 2008). Un ion possédant des propriétés structurantes (effet de salting out) est qualifié de kosmotrope. C'est le cas par exemple de F<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Li<sup>+</sup> ou Na<sup>+</sup> qui sont des ions de taille faible ou ayant une charge supérieure à 2 avec une grande densité de charge. Tandis qu'un ion qui brise la structure de l'eau (effet de salting in) est dit chaotrope. Par exemple, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup> ou K<sup>+</sup> sont souvent désignés comme chaotropes car ce sont des ions de taille importante avec une faible densité de charge.

## 1.6.2 Influence de la force ionique sur la précipitation de BaSO<sub>4</sub>

### 1.6.2.1 Cinétiques de nucléation et de croissance

La présence de sels dans la solution diminue les coefficients d'activité des ions Ba<sup>2+</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et donc augmente la solubilité du BaSO<sub>4</sub>. La Mer et al. (1951) signale que cette diminution des coefficients d'activité a pour conséquence la diminution de la sursaturation et donc devrait favoriser la production de cristaux de taille importante, l'expérience montre que c'est l'effet contraire qui se produit.

He et al. (1995) ont montré que la tension superficielle entre la surface de BaSO<sub>4</sub> et la phase fluide diminuait quand la force ionique de la solution augmente : 93,4mJ.m<sup>-2</sup> dans moins de 0,003mol/L de NaCl à 79mJ.m<sup>-2</sup> dans 1mol/L. Cela induit une diminution de l'énergie nécessaire pour la formation du solide (Cf. la théorie classique de la nucléation en Annexe B1). Ces mêmes auteurs ont également réalisé la précipitation de BaSO<sub>4</sub> en bêcher par mélange rapide d'une solution de chlorure de baryum et d'une solution de sulfate de sodium de même volume, chacune ajustée à la même force ionique par ajout de chlorure de sodium. Les auteurs étudient l'influence de la force ionique en conservant une sursaturation égale à 10 après mélange pour palier à la diminution des coefficients d'activité (donc en ajustant les quantités de réactifs). Ils constatent une diminution du temps d'induction d'un facteur 8 quand la concentration en NaCl passe de 0,2 × 10<sup>-3</sup> à 0,5 mol/L. Or empiriquement, on observe que le produit de la vitesse de nucléation et du temps d'induction est une constante pour un système de concentrations données, donc la présence d'électrolytes augmente la cinétique de nucléation.

Grâce à un suivi *in situ* de la précipitation par microscope à force atomique, Risthaus et al. (2001) ont observé que la vitesse de croissance est plus rapide dans un milieu salin. Suivant les directions de croissance, la vitesse peut être multipliée par un facteur 5 à 10 quand la charge saline du milieu passe de 0 à 0,75mol/L en NaCl.



### 1.6.2.2 Morphologie

La différence de cinétique de croissance des différentes faces cristallographiques conduit à la formation de particules de formes parfois différentes de celles obtenues sans électrolyte. Risthaus et al. (2001) font un parallèle avec la croissance en présence d'agents complexants ou d'inhibiteurs de croissance.

Fischer et Rhinehammer (1953) ont réalisé un classement des ions selon leur influence sur la morphologie des cristaux, ils sont rangés par ordre décroissant d'effet : nitrate, phosphate, chlorate, Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup> et potassium. Le nitrate est donc l'ion dans ce classement qui provoque le plus d'imperfections dans le cristal. Néanmoins selon ces auteurs, la présence d'électrolytes provoque une amélioration de la perfection du cristal, une meilleure uniformité de taille et à forte concentration une diminution de la taille des cristaux.

L'incorporation des ions de l'électrolyte est souvent désigné comme étant la cause de l'imperfection des cristaux (Aoun, 1996). Si l'ion étranger possède un rayon ionique comparable à celui du sulfate (pour les anions étrangers), et au baryum (pour les cations étrangers), alors le degrés d'imperfection sera faible. Si, au contraire, la différence de rayon ionique est importante, alors le degré d'imperfection sera important.

### 1.6.2.3 Agglomération

Lors de la collision de deux particules chargées, les couches diffuses des doubles couches électriques s'interpénètrent. Les couches diffuses des deux particules étant constituées des mêmes types d'ions, l'interaction est répulsive entre les particules. Mais, la force ionique diminue l'épaisseur de la double couche électrique est donc diminuée l'intensité de la répulsion. L'influence de la force ionique sur l'épaisseur de la double couche est quantifiée par la relation de Debye et Huckel (1924).

L'épaisseur de la double couche électrique peut être estimée par l'inverse du paramètre de Debye et Huckel noté  $\kappa$  :

$$\frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot R \cdot T}{2 \cdot F \cdot I}} \quad (\text{Eq. III.7})$$

où  $\epsilon_0$  est la constante diélectrique du vide ;  $\epsilon_r$  la constante diélectrique du milieu ;  $R$  la constante des gaz parfaits ;  $T$  la température en Kelvin ;  $F$  la constante de Faraday et  $I$  la force ionique définie par la relation suivante :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i (C_i \cdot z_i^2) \quad (\text{Eq. III.8})$$

où  $C_i$  et  $z_i$  sont respectivement la concentration et la charge de l'ion  $i$ .

Dans l'eau à 25°C, la relation (Eq. III.7) devient :

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{0,304}{\sqrt{I}} \quad (\text{Eq. III.9})$$

si  $\kappa^{-1}$  s'exprime en nm et  $I$  en mol/L.

La relation (Eq. III.9) permet d'estimer facilement l'épaisseur de la double couche électrique en fonction de la force ionique.

La Figure III-7 montre que l'épaisseur de la double couche calculée à partir de la longueur de Debye devient inférieure à 1nm pour des forces ioniques supérieures à 0,1mol/L et ne vaut plus que 0,3nm à 1mol/L soit quelques couches ioniques. Le phénomène de compression est à l'origine de l'amincissement de la double couche électrique. En réalité, l'épaisseur de la

double couche s'étend jusque 3 – 4 fois la longueur de Debye (Iyer, 1997). Ce qui permet de confirmer l'existence de cette couche pour les forces ioniques importantes.

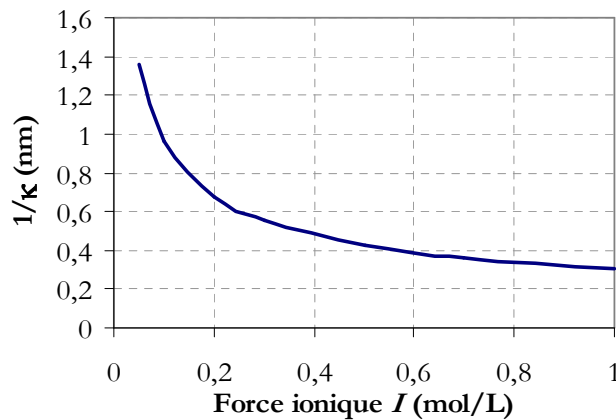


Figure III-7 : Evolution de l'inverse de la longueur de Debye en fonction de la force ionique du milieu d'après la relation (Eq. III.9).

Cette diminution de l'épaisseur de la double couche électrique a pour conséquence un affaiblissement des interactions électrostatiques entre la surface du solide et les ions présents en solution. Cet affaiblissement peut être quantifié par une diminution du potentiel  $\zeta$  en fonction de la force ionique. Springer et Barré (2006) ont mis en évidence ce phénomène sur des particules de BaSO<sub>4</sub> formées par ajout instantané d'une solution contenant 0,29mol/L de Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> dans une solution contenant 0,04mol/L d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La solution de sulfate contient une quantité donnée de nitrate de sodium et est ajustée à pH 1,5 à la soude. Le rapport baryum/sulfate après mélange est proche de 5.

La Figure III-8 présente les résultats obtenus par Springer et Barré (2006). Le potentiel  $\zeta$  est négatif sans ajout de NaNO<sub>3</sub> puis diminue (en valeur absolue) quand la formation des particules a lieu en présence de l'électrolyte. La variation du potentiel  $\zeta$  observée entre 0,06 et 0,15mol/L d'électrolyte est faible et le potentiel vaut environ -8mV.

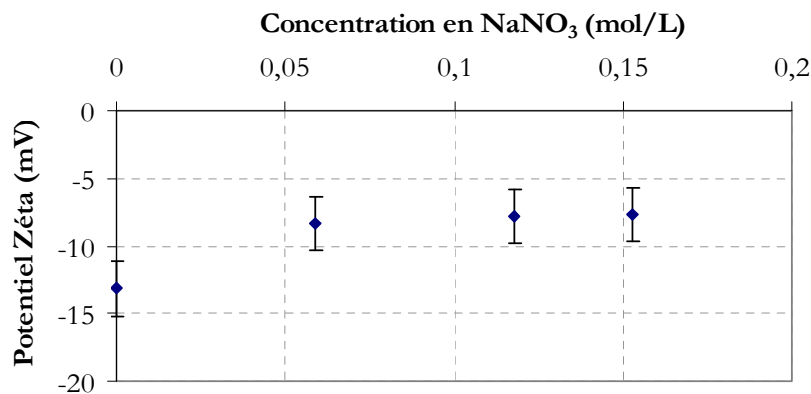


Figure III-8 : Influence de la concentration en nitrate de sodium sur le potentiel  $\zeta$  des particules de BaSO<sub>4</sub> d'après Springer et Barré (2006).

Ces données montrent donc que les interactions électrostatiques entre les particules sont affaiblies en présence d'électrolytes. Cela favorise leur assemblage en agglomérats.

### 1.6.3 Influence des composés présents sous forme de traces

L'influence de différents polyélectrolytes inhibiteurs de croissance a été étudiée par van der Leeden (1991). Dans les effluents liquides radioactifs, la présence d'EDTA (éthyl diamine tétraacétate) est courante. Jones et al. (2007) ont étudié l'influence de l'EDTA sur la précipitation du sulfate de baryum. Les auteurs réalisent la précipitation stoechiométrique de  $0,25 \times 10^{-3}$  mol/L de BaSO<sub>4</sub> en présence d'EDTA (jusqu'à  $160 \times 10^{-6}$  mol/L soit une ratio EDTA/Ba<sup>2+</sup> de 1/16). Grâce à un suivi turbidimétrique, Jones et al. (2007) observent un ralentissement de la cinétique de nucléation jusque  $16 \times 10^{-3}$  mol/L. Cela s'accompagne d'un changement de morphologie et d'une diminution de taille des cristaux car une partie du baryum est complexée par l'EDTA et. Par ailleurs, Rizkalla (1983) a étudié l'influence de différents additifs sur la croissance du BaSO<sub>4</sub>. Il a montré que la présence de traces d'EDTA ( $3,5 \times 10^{-6}$  mol/L) et de ferrocyanures de potassium ( $7-14 \times 10^{-6}$  mol/L) augmente la vitesse de croissance des cristaux. Dans le cas des ferrocyanures qui sont utilisés dans le traitement chimique pour insolubiliser le césium, la croissance est accélérée d'un facteur 2.

## 1.7 Conclusion

Le sulfate de baryum est un précipité de référence pour les études de précipitation. Mais comme le fait remarquer Aoun et al. (1996), la précipitation de ce composé est sensible aux conditions opératoires. Ce qui peut expliquer l'écart parfois important entre les résultats expérimentaux rapportés dans la littérature. Néanmoins, les tendances d'évolution du système sont connues.

La nucléation primaire homogène devient prédominante par rapport à la nucléation hétérogène pour une sursaturation supérieure à environ 400. Cette transition s'accompagne d'une augmentation importante de la cinétique de nucléation et donc d'une diminution de la taille des précipités.

Peu de cinétiques sont disponibles dans la littérature et seules des cinétiques de nucléation établies à partir des points expérimentaux de Nielsen (1961) sont disponibles pour simuler l'évolution de la précipitation sur une large gamme de sursaturation couvrant les nucléations hétérogène et homogène.

Par ailleurs, quand la mise en contact des réactifs s'effectue en condition non stœchiométrique, les cinétiques de nucléation et de croissance augmentent. Aoun (1996) propose une cinétique de croissance tenant compte de la non stœchiométrie.

La présence d'électrolytes en solution agit également sur les cinétiques de nucléation. Généralement, l'augmentation de la concentration en électrolyte tend à réduire la tension de surface liquide/solide et donc à augmenter les cinétiques de nucléation et de croissance.

Enfin, l'influence de la puissance dissipée par agitation est complexe car les caractéristiques du système, en particulier la concentration des réactifs introduits, modulent l'amplitude de cette influence.

## 2. LA COPRECIPITATION DU STRONTIUM PAR LE SULFATE DE BARYUM

Le système BaSO<sub>4</sub>-SrSO<sub>4</sub> est souvent utilisé dans la littérature comme modèle pour décrire le phénomène d'appauvrissement de la phase solide. Comme présenté dans le chapitre II à travers les aspects thermodynamiques de cette solution solide, à l'équilibre, la quantité de strontium coprécipité est faible sur une large gamme de composition de la phase liquide.

Dans ce paragraphe, une mise en évidence expérimentale de la sélectivité de la réaction est présentée, puis la coprécipitation hors équilibre thermodynamique est abordée et l'influence des paramètres physico-chimiques (agitation, pH, force ionique) précisée. Mais tout d'abord, une comparaison des paramètres cristallographiques de BaSO<sub>4</sub> et SrSO<sub>4</sub> est proposée afin de caractériser l'influence d'une substitution par le strontium d'atomes de baryum dans BaSO<sub>4</sub>.

### 2.1 Quelques données cristallographiques et thermodynamique sur BaSO<sub>4</sub> et SrSO<sub>4</sub>

Le sulfate de baryum et le sulfate de strontium cristallisent tous les deux dans le système orthorhombique (groupe *Pnma*). Leurs paramètres de maille sont regroupés dans le Tableau III-2.

Paramètres de maille	BaSO <sub>4</sub>	SrSO <sub>4</sub>
<i>a</i>	8,88	8,36
<i>b</i>	5,45	5,36
<i>c</i>	7,15	6,84

Tableau III-2 : Paramètres de maille du sulfate de baryum et du sulfate de strontium (Pascal, 1958).

Leur structure cristallographique est très proche, mais leurs paramètres sont distincts, en particulier les paramètres *a* et *c*. Le sulfate de baryum possède ainsi un volume de maille 15% supérieur à celui du sulfate de strontium. Cela peut suggérer que le comportement de la solution solide BaSO<sub>4</sub>-SrSO<sub>4</sub> n'est pas idéal (Becker et al., 2000).

Les rayons ioniques du baryum et du strontium sont respectivement de 1,34 et 1,12 Å (Lide, 1990-1991), soit une différence de 16%. Gaines et al. (2000) ont déterminé l'environnement des métaux divalents de la même famille structurale que la barite (RaSO<sub>4</sub>, SrSO<sub>4</sub>, PbSO<sub>4</sub>, BaCrO<sub>4</sub>...). Dans cette famille, le métal divalent est entouré de 12 oxygènes appartenant à 7 molécules de sulfate (ou chromate) différentes. En moyenne, Miyake (1978) estime la distance entre cation et oxygène à 2,952 Å pour le BaSO<sub>4</sub> et à 2,831 Å pour SrSO<sub>4</sub> soit une différence de seulement 4%.

D'après la règle de Goldsmith (Cf. Chapitre II.2.3.3.1 page 38), la différence de rayon ionique entre baryum et strontium rend difficile la formation d'une solution solide (>15%). Néanmoins, comme le propose Urusov (1977), la grandeur pertinente est la différence interatomique dans la structure cristalline, la faible différence constatée sur les distances oxygène-cation des deux systèmes démontre la possibilité de formation d'une solution solide.

## 2.2 Conséquences de la sélectivité de la réaction de formation des solutions solides $\text{BaSO}_4$ - $\text{SrSO}_4$

Le dispositif expérimental utilisé par Prieto et al. (1988) permet de mettre en évidence la sélectivité du système vis-à-vis des ions baryum et strontium. Un schéma de ce dispositif est présenté en Figure III-9.

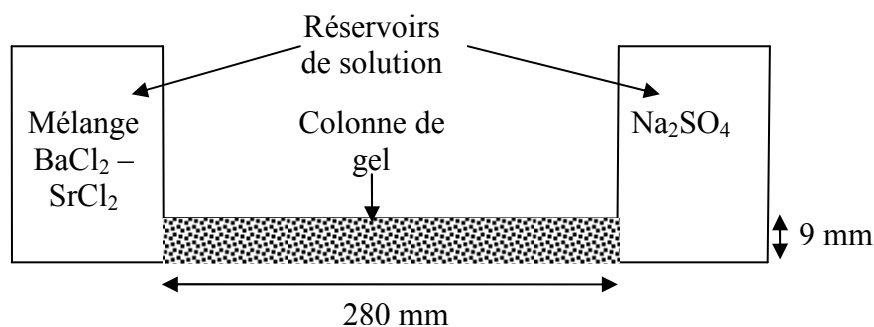


Figure III-9 : Schéma du dispositif expérimental mis au point par Prieto et al. (1988) pour l'étude cinétique de la formation des solutions solides.

Ce dispositif est formé de deux réservoirs contenant les deux réactifs conduisant à la formation du précipité. La mise en contact des réactifs s'effectue via une colonne de gel de silice. Ce gel est un milieu poreux dans lequel les réactifs migrent par diffusion. Le gel étant formé par acidification à l'acide chlorhydrique du silicate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), la réaction de précipitation a lieu en présence de  $\text{NaCl}$ . Le principal avantage de ce dispositif est de contrôler le transfert de matière car celui-ci est purement diffusif. Il est facile de connaître la concentration des espèces en un point donné et, en particulier, dans la zone de formation des cristaux.

Prieto et al. (1993) réalisent une expérience où un compartiment est rempli avec une solution contenant  $0,3\text{mol/L}$  de  $\text{BaCl}_2$  et  $0,1\text{mol/L}$  de  $\text{SrCl}_2$  et l'autre compartiment avec une solution contenant  $0,1\text{mol/L}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Les cristaux deviennent visibles dans le gel (grossissement  $\times 500$ ) après environ 40 jours et l'expérience est menée pendant 1 mois après apparition des cristaux. Les cristaux sont ensuite sectionnés et leur composition déterminée avec une microsonde de Castaing. Les auteurs observent alors que les cristaux sont formés de  $\text{BaSO}_4$  quasi pur.

Cette expérience illustre de manière indiscutable la sélectivité du système pour la formation du sulfate de baryum. Cela signifie qu'à la surface des cristaux, la concentration en strontium est forte mais qu'il n'est pas inclus dans le solide. Néanmoins, le fait que les cristaux soient quasiment exempts de strontium est dû à une spécificité du dispositif car celui-ci permet un apport continu d'ions baryum à la surface des cristaux. Cela a pour conséquence de maintenir la sélectivité du système pour le baryum. Les auteurs notent l'influence de la sursaturation et de l'évolution de celle-ci sur les caractéristiques des cristaux. Dans certaines conditions, Prieto et al. (1993) ont mis en évidence le comportement oscillant de la réaction de formation de la solution solide  $\text{BaSO}_4$ - $\text{SrSO}_4$  (Cf. Annexe C.1).

En milieu agité, les phénomènes sont favorables à l'incorporation du strontium. En effet, d'une part, en réacteur la forte consommation du baryum induit une augmentation du ratio strontium sur baryum en solution au cours du temps et donc à l'incorporation de ce dernier.

## 2.3 Coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum en milieu agité

Deux types d'expériences de coprécipitation sont pratiqués : des expériences de précipitation directe de BaSO<sub>4</sub> (par mise en contact de Ba<sup>2+</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) en présence de strontium et des expériences imaginées pour réaliser la précipitation à très faible sursaturation de façon à s'approcher des conditions d'équilibre à l'interface liquide/solide.

Ces deux types d'expériences sont successivement présentés.

### 2.3.1 Partition du strontium à faible sursaturation

#### 2.3.1.1 Validité de la relation de Doerner et Hoskins

La coprécipitation du sulfate de baryum en présence de traces de strontium a été étudiée par Cohen et Gordon (1961). Pour garantir une vitesse de croissance lente des cristaux, l'apport de sulfate est réalisé par hydrolyse à 80°C de l'acide sulphamique (H<sub>3</sub>NSO<sub>3</sub>) dans l'eau. Dans la littérature, ce mode de réaction est désigné par précipitation en solution homogène. Les auteurs réalisent la précipitation de 33,5mg de BaSO<sub>4</sub> en 33 heures à pH 0,65. Pour faciliter l'étape de séparation solide-liquide, les auteurs ajoutent au milieu réactionnel 0,36 mol/L de chlorure d'ammonium pour favoriser la croissance des cristaux. La quantité initiale de strontium 90 est de  $2,2 \times 10^{-9}$  mol/L.

Par le suivi des concentrations en strontium et baryum, les auteurs constatent que le strontium reste préférentiellement en solution c'est-à-dire que le ratio strontium sur baryum est plus faible dans la phase solide que dans la solution. D'autre part, la réaction de formation des cristaux étant très lente, le système est supposé à l'équilibre pendant l'ensemble de l'expérience. Donc à chaque instant, les concentrations en baryum et strontium définissent un état d'équilibre.

Les données de Cohen et Gordon (1961) sont présentées dans le graphique de la Figure III-10 où le logarithme du rapport des concentrations à l'équilibre et initiale en strontium est tracé en fonction du logarithme du rapport des concentrations à l'équilibre et initiale en baryum en solution.

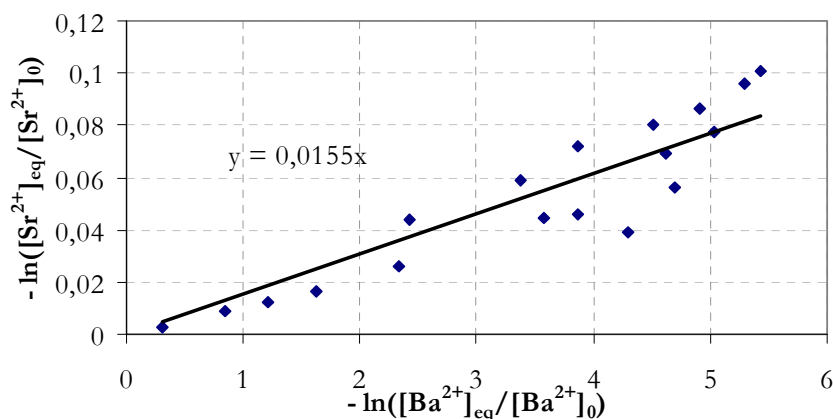


Figure III-10 : Données extraites de Cohen et Gordon (1961) pour le système BaSO<sub>4</sub>-SrSO<sub>4</sub>.

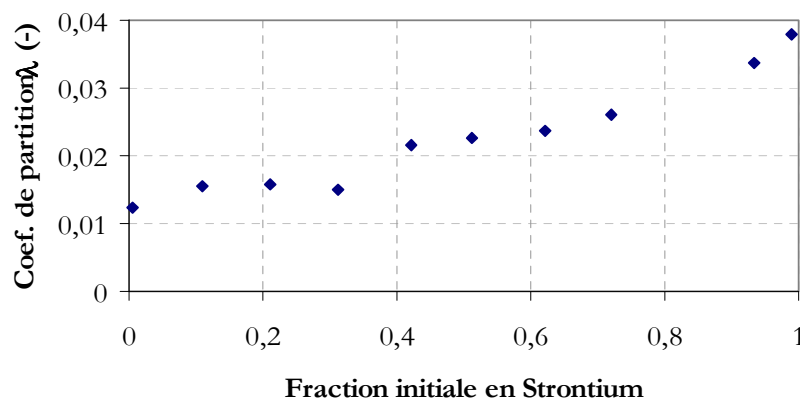
Ce graphique montre que le système BaSO<sub>4</sub>-SrSO<sub>4</sub> est correctement décrit par la loi de Doerner et Hoskins (Cf. Chapitre II.2.3.4 page 39). Les auteurs estiment le coefficient de

partition à environ 0,0143. Une régression linéaire des données de Cohen et Gordon (1961) fournit un résultat similaire 0,0155.

Il est à noter que ces expériences sont réalisées avec un excès de baryum. En effet, la totalité du baryum est présent dès le début de l'expérience.

### 2.3.1.2 Influence de quantité de strontium

Cohen et Gordon (1961) ont réalisé une série d'expériences où ils ont fait varier la fraction molaire initiale en strontium en conservant la quantité totale baryum + strontium égale à  $0,144 \times 10^{-3}$  mol/L (Cf. Figure III-11).



**Figure III-11 : Evolution du coefficient de partition  $\lambda$  avec la fraction molaire initiale en strontium du milieu (Données extraites de Cohen et Gordon (1961)).**

Les auteurs observent alors une augmentation du coefficient de partition de 0,012 pour un milieu contenant des traces de Sr<sup>2+</sup> à 0,038 pour un milieu contenant des traces de baryum.

L'influence de la quantité de strontium est également étudiée par Gordon et al. (1954). Les auteurs réalisent la coprécipitation en hydrolysant du diméthyl sulfate à 83°C dans un milieu constitué de 20% de méthanol et de 80% d'eau. Pour des fractions molaires initiales en baryum comprises entre 0,56 et 0,9996, le coefficient de partition est pratiquement constant est égal à  $0,030 \pm 0,004$ .

Ces expériences montrent la faible influence de la concentration en strontium sur les phénomènes.

### 2.3.2 Précipitation rapide par mélange direct des réactifs

Gordon et al. (1954) réalisent une précipitation stoechiométrique à 80°C de BaSO<sub>4</sub> par ajout lent d'une solution d'acide sulfurique à environ 0,1 mol/L dans une solution contenant  $8,4 \times 10^{-3}$  mol/L de baryum et  $1,5 \times 10^{-4}$  mol/L de strontium. L'agitation est stoppée quelques minutes après la fin de l'ajout de la solution et la composition de la solution est suivie dans le temps. Les auteurs obtiennent un coefficient de partition plus grand qu'en précipitation homogène ( $\lambda = 0,083$ ).

Cohen et Gordon (1961) réalisent des expériences de précipitation directe à 25°C. Le milieu réactionnel contient  $6,9 \times 10^{-3}$  mol/L de baryum,  $19 \times 10^{-3}$  mol/L de sulfate (sulfate d'ammonium) et 20 microcuries de strontium. La précipitation est donc effectuée avec un excès de sulfate (facteur 2,7) contrairement aux résultats de Gordon et al. (1954). Les auteurs

obtiennent alors un coefficient de partage très proche de 1 (0,97-0,98) à 25°C. Cela signifie que l'incorporation des ions baryum et strontium est, dans ce cas, indifférenciée. Cela montre qu'une vitesse de croissance « rapide » est favorable à l'incorporation du strontium. Il est à noter que les cinétiques de croissance en précipitation homogène et directe sont distinctes de plusieurs ordres de grandeurs.

Ces expériences de précipitation rapide mettent en évidence l'influence de la non stoechiométrie et de la vitesse de précipitation sur l'incorporation du strontium. Ces deux paramètres sont plus amplement discutés dans le paragraphe suivant.

## 2.4 Influence des paramètres physico chimique sur la coprécipitation de traces

Comme le montre l'expérience réalisée par Cohen et Gordon présentée dans le paragraphe précédent (Cf. 2.3.2), il est possible d'obtenir une décontamination très importante par précipitation directe en milieu agité dans certaines conditions physico-chimiques. L'influence de ces conditions est maintenant précisée.

### 2.4.1 Vitesse de précipitation

La vitesse de précipitation est un paramètre qui agit directement sur le phénomène de partition. Les expériences décrites précédemment montrent que, lors d'une précipitation rapide, les cations situés à la surface du solide seront incorporés indistinctement, et le rapport *Sr/Ba* de la phase solide est le même que celui de la phase liquide (Cf. Chapitre III.2.3.2 page 65). En revanche, lors d'une précipitation très lente, peu de strontium est incorporé (Cf. Chapitre III.2.3.1 page 64). Néanmoins, pour interpréter ces résultats, il est nécessaire de garder à l'esprit que les conditions opératoires et physico-chimiques de ces expériences sont différentes (excès de baryum et présence de chlorure d'ammonium dans les expériences de Cohen et Gordon (1961)), et que comme les paragraphes suivant le montrent, ceux-ci ont une grande influence sur la partition du strontium.

Malgré cela, les connaissances thermodynamiques et les expériences de Lippmann (Cf. 2.2) du système BaSO<sub>4</sub>/SrSO<sub>4</sub> montrent que la sélectivité du système va dans le sens d'une incorporation préférentielle du baryum à faible vitesse de croissance. C'est pourquoi dans des conditions de formation proche de l'équilibre, la phase solide contient une fraction de strontium inférieure à celle de la phase liquide.

Par ailleurs, dans les mêmes conditions cette fois, en augmentant le pH de la solution, Cohen et Gordon (1961) diminue la cinétique d'hydrolyse de l'acide sulphamique et ainsi diminue la « vitesse de précipitation ». Pour précipiter 99,5% du baryum présent initialement à 80°C, 33 heures sont nécessaires à pH 0,65 tandis qu'à pH 1,60, 50 heures sont requises. Les auteurs constatent alors une diminution du coefficient de partition  $\lambda$  (0,0143 à pH 0,65 et 0,0120 à pH 1,60), c'est-à-dire une diminution de la quantité de strontium coprécipité avec la diminution de la vitesse de réaction dans ces conditions opératoires.

Cohen et Gordon (1961) concluent que l'équation de Doerner et Hoskins peut être utilisée pour prévoir la quantité de trace coprécipitée mais pour un système dont les conditions sont figées.

Comme relaté dans le paragraphe 2.3.2, quand Gordon et al. (1954) et Cohen et Gordon (1961) réalisent le mélange direct des réactifs, ils obtiennent des coefficients de partition plus grands que dans les systèmes à l'équilibre. Par mélange direct, la vitesse de croissance des



cristaux est certes plus rapide qu'en solution homogène, mais la cinétique de nucléation également. Cela signifie que le nombre de particules formées est beaucoup plus important par mélange direct et *in fine* que la surface solide offerte à la solution est beaucoup plus importante. Les conditions opératoires ont *a priori* dans ces expériences une influence décisive.

### 2.4.2 Non stoechiométrie

En introduisant des cristaux de BaSO<sub>4</sub> préformés, Cohen et Gordon (1961) observent également une nette augmentation de la quantité de strontium coprécipitée lorsqu'un excès de sulfate est présent, ou contraire un excès de baryum est très défavorable.

L'effet de la non stoechiométrie a été démontré lors de la mise au point du traitement des effluents liquides radioactifs. Ainsi, Theret (2000) cite les expériences de Chauvet et Berton (1968) qui montrent l'effet du rapport stoechiométrique entre baryum et sulfate sur la décontamination d'un effluent nitrique dopé en strontium.

Les résultats obtenus sont présentés en Figure III-12. Ceux-ci montrent qu'un rapport stoechiométrique et un excès de baryum sont néfastes à l'incorporation du strontium. Un excès de sulfate supérieur à 3 (rapport inférieur à 0,3) permet de coprécipiter plus de 99% du strontium présent initialement. Ainsi, le rapport [Ba<sup>2+</sup>]/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] généralement recommandé est compris entre 2,7 et 4,7 (Theret, 2000).

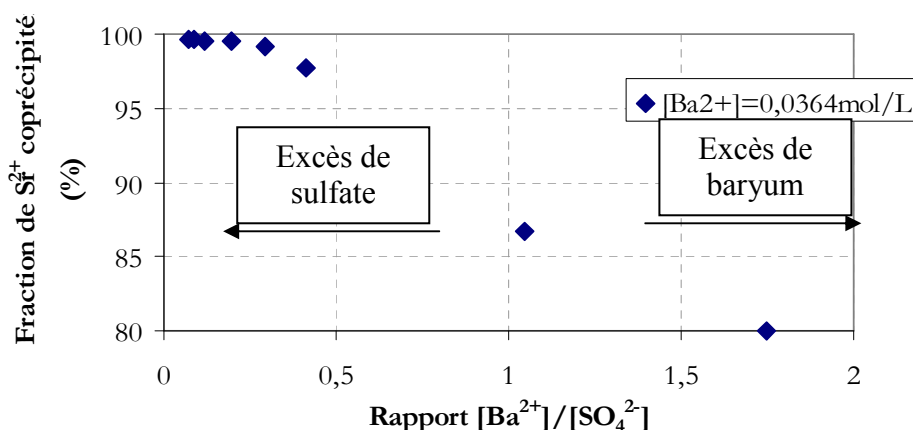


Figure III-12 : Evolution de la quantité de strontium coprécipité en fonction du rapport Ba<sup>2+</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (Données extraites de Theret, 2000 provenant de Chauvet et Berton, 1968).

Il existe une corrélation entre ces observations et le potentiel  $\zeta$  des particules de BaSO<sub>4</sub>. L'effet de l'excès de sulfate sur le potentiel  $\zeta$  des particules de BaSO<sub>4</sub> a été mis en évidence par Kucher et al. (2006). Les auteurs mesurent le potentiel  $\zeta$  des particules formées en présence de différents excès de sulfate ou de baryum. Leurs données sont présentées en Figure III-13.

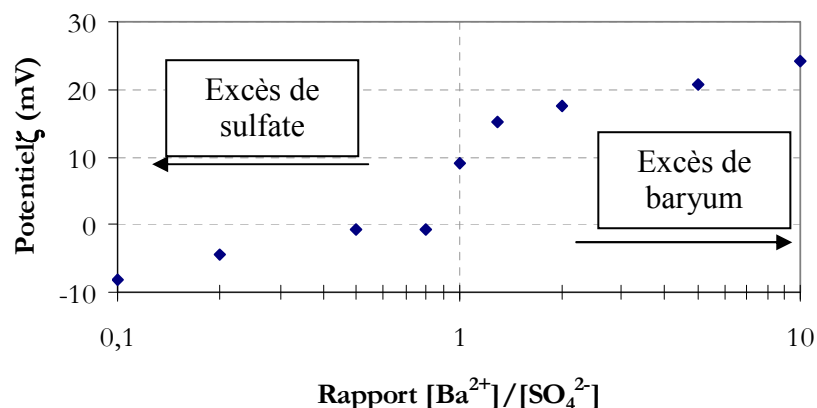


Figure III-13 : Evolution du potentiel  $\zeta$  en fonction du rapport Ba<sup>2+</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> d'après Kucher et al. (2006) (force ionique ajustée à 0,377 mol/L).

Kucher et al. (2006) montrent que les particules de BaSO<sub>4</sub> formées par mélange des réactifs en quantité stoechiométrique ou en présence d'un excès de baryum conduit à un potentiel de surface positif. En présence d'un excès de sulfate, le potentiel  $\zeta$  est proche de 0 pour un faible excès (rapport inférieur à 0,5) puis devient de plus en plus négatif quand l'excès augmente.

Pour expliquer le fait qu'un excès d'ion baryum conduit à un potentiel  $\zeta$  très positif, Eble (2000) met en évidence que l'affinité des ions baryum pour la surface de BaSO<sub>4</sub> est plus grande que celle des ions sulfate.

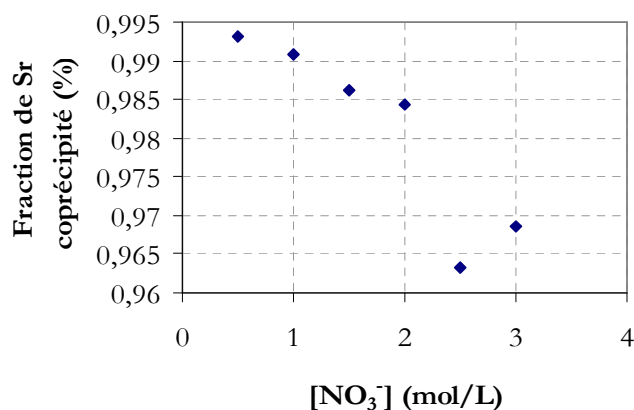
La comparaison des Figure III-12 et Figure III-13 montre qu'un potentiel  $\zeta$  négatif est favorable à la coprécipitation d'une quantité importante de strontium.

### 2.4.3 Le pH et la force ionique

Jonker (1976) montre que le pH n'a pas d'influence sur la coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum entre 5 et 10.

En revanche, la force ionique du milieu a une influence très importante sur la fraction de strontium coprécipité.

Dans le cas du traitement des effluents réels de l'usine de retraitement de La Hague, la Figure III-14 montre que la fraction de strontium coprécipité chute avec la quantité de nitrate présent en solution : cette fraction est supérieure à 99% pour une concentration en nitrate inférieure à 1 mol/L et est inférieure à 97% pour une concentration de 3 mol/L. Ce qui du point de vue du procédé industriel représente une chute importante de l'efficacité du traitement.



**Figure III-14 : Influence de la concentration en nitrate sur la fraction de strontium coprécipité lors d'un traitement complet sur effluent réel de La Hague d'après Chauvet (1988) cité dans Théret (2000).**

Dans les effluents réels, la force ionique est principalement représentée par le nitrate de sodium (Barnier, 1998). Des équivalents NaNO<sub>3</sub> sont parfois utilisés pour quantifier la force ionique des effluents dans le contexte industriel. Ainsi, Barnier (1998) estime que la force ionique des effluents est généralement comprise entre 5 et 450g/L de NaNO<sub>3</sub>, soit 0,06-5,3mol/L.

Plusieurs facteurs peuvent expliquer cette diminution de l'efficacité du traitement. En effet, comme il a été montré dans le paragraphe 1.6, la force ionique agit sur les mécanismes de nucléation et de croissance et donc potentiellement sur l'incorporation de l'élément trace. Par ailleurs, les nitrates et plus largement les électrolytes présents en quantité importante agissent en produisant un effet d'écran à l'interface liquide/solide. Il est possible d'imaginer comme dans les dispositifs échangeurs d'ions que la force ionique provoque une chute de la sélectivité du système.

Ces effets sont à mettre en parallèle avec l'amincissement de la double couche électrique et avec l'affaiblissement du potentiel  $\zeta$  des particules avec l'augmentation de la force ionique (Cf. 1.6.2.3).

Par ailleurs, Walton et Walden (1946a) ont réalisé la précipitation de BaSO<sub>4</sub> entre 92 et 98°C par ajout lent d'une solution neutre de salicylate de baryum dans différentes solutions de sulfates alcalins : K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. A partir des analyses X réalisées sur les précipités, les auteurs concluent que les ions NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> et K<sup>+</sup> coprécipités forment des solutions solides avec BaSO<sub>4</sub>. La teneur massique en bisulfates alcalins est d'environ 1 à 3%. Les alcalins peuvent donc entrer en compétition avec le strontium pour l'occupation des sites cristallographiques.

#### 2.4.4 Influence de la nature des ions et composés en solution

La nature des ions contenus dans l'effluent agit sur la décontamination. Certains anions pouvant former des complexes avec les radioéléments font chuter l'efficacité du procédé (Barnier, 1998). C'est le cas par exemple des carbonates, des phosphates, des oxalates ou de ions fluorures. Des molécules comme l'EDTA ou le tri butyl phosphate présentent le même inconvénient pour le traitement.

La présence d'ions comme le calcium, le magnésium et le potassium sont néfastes à la décontamination du strontium par le sulfate de baryum (Jaubert et Barré, 2008). Par ailleurs, Jonker (1976) montre que le calcium et le sodium diminue la quantité de strontium adsorbée

sur les cristaux de BaSO<sub>4</sub>. Jonker (1976) constate que, pour une concentration inférieure à 250ppm, l'effet des ions calcium est fortement atténué en présence d'un excès d'un des deux réactifs (Ba<sup>2+</sup> ou SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>).

Il convient également de contrôler les propriétés oxydo-réductrices des ions en solution qui agissent sur la spéciation des espèces en solution.

#### 2.4.5 L'agitation

Gordon et al. (1954) ont réalisé la coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum pour différents temps d'agitation de la solution. Les ions sulfate sont apportés par hydrolyse du méthyl sulfate à 83°C dans un mélange 20% méthanol-80% eau. De cette façon, 150mg de BaSO<sub>4</sub> sont précipités au bout de 8 à 12 heures. En faisant varier le temps d'agitation de la solution entre 2 et 3 heures, les auteurs observent une diminution de la quantité de strontium coprécipitée avec l'augmentation du temps d'agitation au bout de 5 à 7 heures.

L'agitation est un paramètre très peu étudié et mal maîtrisé dans les expériences rapportées dans la littérature.

### 3. CONCLUSIONS

Cette synthèse bibliographique montre que la coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum est sensible aux conditions opératoires. En effet, il apparaît que très peu de strontium est extrait de la solution quand le système est proche de l'équilibre thermodynamique. En revanche, la quantité de strontium coprécipitée est beaucoup plus importante quand le BaSO<sub>4</sub> est formé par précipitation directe, c'est-à-dire quand Ba<sup>2+</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> sont mis en contact.

De plus, un excès de sulfate est favorable à l'incorporation du strontium car les particules de BaSO<sub>4</sub> acquièrent alors une charge de surface négative favorable à l'attraction électrostatique du strontium vers l'interface liquide/solide. En revanche, la présence d'électrolyte en solution est défavorable. En effet, une chute de l'efficacité du traitement est observée quand la force ionique des effluents augmente. Cette chute est attribuée d'une part, à l'adsorption compétitive des ions de l'électrolyte sur les cristaux de BaSO<sub>4</sub> et d'autre part, à l'affaiblissement des interactions électrostatiques engendré par l'écrantage des charges négatives de la surface des cristaux par les ions de l'électrolyte.

L'influence des conditions de mélange sur la coprécipitation n'a pas été étudiée, mais dans la mesure où celle-ci contribue à la migration du strontium vers l'interface liquide/solide, l'agitation peut s'avérer un paramètre important. La présente étude propose donc de s'y intéresser.

Par ailleurs, la non stœchiométrie, la force ionique et le mélange impactent également la cinétique de formation des particules. En particulier, la non stœchiométrie et l'augmentation de la force ionique conduisent à une augmentation des cinétiques de nucléation et de croissance. Dans la mesure où ces influences sont peu quantifiées dans la littérature et que la détermination des cinétiques dans les conditions du procédé est complexe et surtout coûteuse en temps, nous préférons utiliser les cinétiques disponibles dans la littérature. Ce sont les cinétiques de Aoun (1996) qui sont utilisées dans cette étude car les sursaturations rencontrées sont inférieures à 100.

A partir de ces cinétiques, le chapitre suivant propose de mettre en évidence l'influence des paramètres de procédé sur les caractéristiques des particules formées et sur la décontamination. Pour cela, une modélisation du phénomène de coprécipitation est construite.

#### 4. RÉFÉRENCES

- Angerhöfer, M., 1994. Untersuchungen zur Kinetik der Fällungskristallisation von Bariumsulfat. Ph. D thesis, Technische Universität of Munchen, Munich.
- Angerhöfer, M., Mersmann, A., 1993. Determination of nucleation and growth kinetics from batch-precipitation of barium sulphate. Proceeding of the 12<sup>th</sup> Symposium on industrial Crystallization, Warsaw, 61-66.
- Aoun, M., 1996. Etude cinétique par une nouvelle méthode de la précipitation du sulfate de baryum à partir de différentes solutions réactives et à stœchiométrie variable. Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, France.
- Aoun, M., Plasari, E., David, R., Villermaux, J., 1996. Are barium sulphate kinetic sufficiently known for testing precipitation reactor models ?. Chemical Engineering Science 51(10), 2449-2458.
- Aoun, M., Plasari E., David R., Villermaux J., 1999. A simultaneous determination of nucleation and growth rates from batch spontaneous precipitation. Chemical Engineering Science 54, 1161-1180.
- Bałdyga, J., Pohorecki, R., Podgórska, W., Marcant, B., 1990. Micromixing effects on semibatch precipitation. In proceedings of the 11<sup>th</sup> symposium on Industrial Crystallization, Garmisch-Partenkirchen, RFG, Edited by A. Mersmann, 175-180.
- Bałdyga, J., Podgórska, W., Pohorecki, R., 1995. Mixing precipitation model with application to double feed semibatch precipitation. Chemical Engineering Science 50, 1281-1300.
- Barnier, H., 1998. Adsorbants minéraux et traitement des effluents radioactifs: quelques recommandations élémentaires pour la définition d'une formulation. Note technique CEA, NT SEP 98/687.
- Barresi, A.A., Marchisio, D., Baldi, G., 1999. On the role of micro- and mesomixing in a continuous Couette-type precipitator. Chemical Engineering Science 54(13-14), 2339-2349.
- Becker, U., Fernández-González, A., Prieto, M., Harrison, R., Putnis, A., 2000. Direct calculation of thermodynamic properties of the barite/celestite solid solution from molecular principles. Physics and Chemistry of Minerals 27, 291-300.
- Beckman, J.R., Farmer, R.W., 1987. Bimodal CSD barite due to agglomeration in an MSMPR crystallizer. AIChE Symposium Series 83(253), 85-94.
- Blount, C.W., 1977. Barite solubilities and thermodynamic quantities up to 300°C and 1400 bars. American Mineralogist 62, 942-957.
- Bromley, L.A., 1973. Thermodynamic properties of strong electrolytes in aqueous solutions. AIChE Journal 19, 313-324.
- Chauvet, P., Berton, Y., mars 1968. Décontamination des effluents de dégainage chimique des combustibles irradiés. SECA 062.
- Chauvet, P., 1988. Efficacité du traitement STE3. SEDFMA/SETED-88/355, Exposé présenté lors de la réunion COGEMA-SED-LH/DRDD du 05/10/1988.
- Chernov, A.A., 1970. Growth of copolymer chains and mixed crystals – Trials and error statistics. Soviet Physics Uspekhi 13, 101-128.
- Cohen, A.I., Gordon, L., 1961. Co-precipitation in some binary sulphate systems. Talanta 7, 195-211.

- Debye, P., Hückel, E., 1923. The theory of electrolytes. I. Lowering of freezing point and related phenomena. *Physik. Zeits* 24, 185-206.
- Dirksen, J.A., Ring, T.A., 1991. Fundamentals of crystallization kinetic effects on particle size distribution and morphology. *Chemical Engineering Science* 46, 2389-2427.
- Eble, A., 2000. Precipitation of nanoscale crystals with particular reference to interfacial energy. Ph.D. thesis, TU München.
- Fischer, R.B., Rhinehammer, T.B., 1953. Rapid precipitation of barium sulphate. *Analytical Chemistry* 25(10), 1544-1548.
- Fitchett, D.E., Tarbell, J.M., 1990. Effect of mixing on the precipitation of barium sulfate in an MSMR reactor. *AIChE Journal* 36(4), 511-522.
- Gaines, R.V., Skinner, H.C.W., Foord, E.E., Mason, B., Rosenzwei, A., King, V.T., 2000. *Dana's New Mineralogy*. John Wiley & Sons, Inc.
- Gordon, L., Reimer, C.C., Burt, B.P., 1954. Distribution of strontium within barium sulphate precipitated from homogeneous solution. *Analytical Chemistry* 26, 842-846.
- He, S., Oddo, J.E., Tomson, M.B., 1995. The nucleation kinetics of barium sulphate in NaCl solutions up to 6m and 90°C. *Journal of Colloid and Interface Science* 174, 319-326.
- Helgeson, H.C., 1969. Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *American Journal of Science* 267, 729-804.
- Iyer, R., 1997. The role of the diffuse double layer in flyash slurry disposal systems. Ph.D. thesis, University of Queensland, Brisbane, Australie
- Jaubert, C., Barré, Y., 2008. Etudes sur le procédé de traitement chimique des effluents liquides de Marcoule: Projet STEMA. Note technique CEA, DTCD/SPDE/LPAD/2008/03.
- Jaworski, Z., Nienow, A.W., 2003. CFD modelling of continuous precipitation of barium sulphate in a stirred tank. *Chemical Engineering Journal* 91, 167-174.
- Jones, F., Jones, P., Ogden, M.I., Richmond, W.R., Rohl, A.L., Saunders, M., 2007. The interaction of EDTA with barium sulphate. *Journal of Colloid and Interface Science* 316, 553-561.
- Jonker, G.S., 1976. The removal of radiostrontium by precipitation. Ph.D. thesis, Technische Hogeschool Delft, Pays-Bas.
- Kagoshima, M., Mann, R., 2006. Development of a networks-of-zones fluid mixing model for an unbaffled stirred vessel used for precipitation. *Chemical Engineering Science* 61(9), 2852-2863.
- Khodakovskiy, I.L., Mishin, I.V., Zhogina, V.V., 1966. About temperature dependence of solubility constants and some limits on the chemical composition of hydrothermal solutions (in Russian). *Geokhimiya* 7, 861-866.
- Kim, W.S., Tarbell, J.M., 1999. Micromixing effects on barium sulfate precipitation in a double-jet semi batch reactor. *Chemical Engineering Communications* 176, 89-113.
- Kucher, M., Babic, D., Kind, M., 2006. Precipitation of barium sulphate: Experimental investigation about the influence of supersaturation and free lattice ratio on particle formation. *Chemical Engineering and Processing* 45, 900-907.

- Kunz, W., Henle, J., Ninham, B. W., 2004. Zur Lehre von der Wirkung der Salze' (about the science of the effect of salts): Franz Hofmeister's historical papers. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 9, 19-37.
- La Mer, V.K., Dinegar, R.H., 1951. The limiting degrees of supersaturation of the sparingly soluble sulfates. *Journal of the American Chemical Society* 73, 380-385.
- Leeden, van der, M.C. 1991. The Role of Polyelectrolytes in Barium Sulfate Precipitation. Doctoral Thesis, Technical University of Delft, Delft.
- Leeuwen van, M.L.J., Bruinsma, O.S.L., Rosmalen, G.M., 1996. 3-zone approach for precipitation of barium sulphate. *Journal of Crystal Growth* 166, 1004-1008, Proceedings of the XI international Conference on Crystal Growth, 18/06/1995, The Hague, Pays-Bas.
- Lide, D.R. (Editor in chief), 1990-1991. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 71th ed. CRC Press, USA.
- Linke, W., Seidell, A., 1958. *Solubilities: inorganic and metal-organic compounds*, 4th edition, Volume 1, Partie 1, American Chemical Society, 389.
- Malinin, S.D., Uchameyschvili, N.Ye., Khitarov, N.I., 1969. Application of the theory of strong electrolytes to the solubility of barite in aqueous metal chlorides under hydrothermal conditions. *Geokhimiya* 8, 927-938.
- Mearlor, D., Townshend, A., 1966. Homogeneous nucleation of some sparingly soluble salts. *Talanta* 13, 1069-1074.
- Miyake, M., Minato, I., Morikawa, H., Iwai, S., 1978. Crystal structures and sulphate force constants of barite, celestite, and anglesite. *American Mineralogist* 63, 506-510.
- Nielsen, A.E., 1958. The kinetic of crystal growth in barium sulphate precipitation. *Acta Chemica Scandinavica* 12(5), 951-958.
- Nielsen, A.E., 1961. Homogeneous nucleation in barium sulphate precipitation. *Acta Chemica Scandinavica* 15, 441-442.
- Nielsen, A.E., 1964. *Kinetics of precipitation*. Pergamon, Oxford.
- Nielsen, A.E., 1969. Nucleation and Growth of crystals at high supersaturation. *Kristall und Technik* 4, 17-38.
- Nielsen, A.E., Toft, J.M., 1984. Electrolyte crystal growth kinetics. *Journal of Crystal Growth* 67, 278-288.
- Öncül, A.A., Sundmacher, K., Seidel-Morgenstern, A., Thévenin, D., 2006. Numerical and analytical investigation of barium sulphate crystallization. *Chemical Engineering Science* 61(2), 652-664.
- Pascal, P., 1958. *Traité de chimie minérale : Tome IV*, Masson, Paris.
- Paul, J.M., Morris, R.L., 1990. Method for removing alkaline sulphate scale. United States Patent, n°4 980 077.
- Phillips, R., Rohani, S., Bałdyga, J., 1999. Micromixing in a single-feed semi-batch precipitation process. *AIChE Journal* 45(1), 82-92.
- Podgórska, W., 1993. Influence of micromixing on precipitation. Ph.D. Thesis, Warsaw University of Technology (en polonais).
- Pohorecki, R., Bałdyga, J., 1983. The effects of micromixing and the manner of reactor feeding on precipitation in stirred tank reactors. *Chemical Engineering Science* 38, 79-83.

- Prieto, M., Viedma, C., López-Acevedo, V., Martín-Vivaldi, J.L., López-Andrés, S., 1988. Mass transfer and supersaturation in crystal growth in gels: application to CaSO<sub>4</sub> 2H<sub>2</sub>O. *Journal of Crystal Growth* 92, 61-68.
- Prieto, M., Putnis, A., Fernández-Díaz, L., 1993. Crystallization of solid solutions from aqueous solutions in a porous medium: Zoning in (Ba,Sr)SO<sub>4</sub>. *Geological Magazine* 130, 289-299.
- Raju, K.U.G., Atkinson, G., 1988. Thermodynamics of "Scale" Mineral Solubilities. 1. BaSO<sub>4</sub>(s) in H<sub>2</sub>O and Aqueous NaCl. *Journal of Chemical Engineering Data* 33, 490-495.
- Risthaus, P., Bosbach, D., Becker, U., Putnis, A., 2001. Barite scale formation and dissolution at high ionic strength studied with force atomic microscopy. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 191, 201-214.
- Rizkalla, E.N., 1983. Kinetics of the crystallization of barium sulphate. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 79(1983), 1857-1867.
- Rosseinsky, D.R., 1958. The solubilities of sparingly soluble salts in water. Part 5.—The solubility of barium sulphate at 25°C. *Transactions of the Faraday Society* 54, 116-118.
- Schubert, H., Mersmann, A., 1998. How agglomeration processes affect experimentally determined nucleation rates. *Proceedings of the International Conference on Mixing and Crystallization, Tioman Island, Malaysia, Avril 1998*, 105-112.
- Springer, F., Barré, Y., 2006. Etude des mécanismes de coagulation et de flocculation dans le traitement chimique STE3. Note technique CEA, DTCD/SPDE/LPAD/2006/25.
- Söhnel, O., Garside, J., 1992. *Precipitation: basics principles and industrial applications*. Butterworth-Heinemann Ltd., Grande-Bretagne.
- Taguchi, K., Garside, J., Tavare, N.S., 1999. Mixing, reaction and precipitation: semibatch barium sulphate precipitation. *ICHEME Symposium Series* 146, 395-419.
- Templeton, C.C., 1960. Solubility of Barium Sulfate in Sodium Chloride Solutions from 25° to 95° C. *Journal of Chemical & Engineering Data* 5, 514-516.
- Theret, F., 2000. Note de synthèse sur la R&D réalisée par le CEA sur le traitement des effluents MA des sites de La Hague et Marcoule. Note technique SGN.
- Tobias, D.J., Hemminger, J.C., 2008. Getting specific about specific ion effects. *Science* 319, 1197-1198.
- Tosun, G., 1988. An experimental study of the effect of mixing on the particle size distribution in BaSO<sub>4</sub> precipitation reaction. *Proceedings of the 6<sup>th</sup> European Conference on Mixing, Pavia, Italy*, 171-176.
- Tovstiga, A.G., Wirges, H.P., 1990. The effect of mixing intensity on precipitation in a stirred tank reactor. *Proceedings of the 11<sup>th</sup> Symposium of Industrial Crystallization, Garmisch-Partenkirchen, RFG*, Edited by A. Mersmann, 169-174.
- Uehara-Nagamine, E., 2001. Modeling and experimental validation of a single-feed semi-batch precipitation process. Ph.D. thesis, New Jersey Institute of Technology, Newark, New Jersey.
- Uehara-Nagamine, E., Armenante, P.M., 2001. Effect of process variables on the single-feed semibatch precipitation of barium sulphate. *Chemical Engineering Research and Design* 79, 979-988.



- Urusov, V.S., 1977. Teoriya Izomorfnoi Smesimosti (Theory of the isomorphous miscibility). Nauka, Moscou.
- Vicum, L., 2005. Investigation of the influence of the turbulent mixing on precipitation processes carried out in stirred tank reactors. Ph.D thesis, Institute of technology Zurich, Suisse.
- Villiermaux, 1995. Génie de la réaction chimique (2<sup>nd</sup> edition). Tec & Doc –Lavoisier, Paris.
- Villiermaux, J., Plasari, E., 1995. Variations sur un précipité. La recherche n°272 26, 82-83.
- Walton, G., Walden, G.H., 1946a. The contamination of precipitated barium sulphate by univalent cations. Journal of the American Chemical Society 68, 1742-1750.
- Walton, G., Walden, G.H., 1946b. The nature of the variable hydration of precipitated barium sulfate. Journal of the American Chemical Society 68, 1750-1753.
- Wei, H., Garside, J., 1997. Application of CFD Modelling to Precipitation Systems. Chemical Engineering Research and Design 75(2), 219-227.
- Wong, D.C.Y., 2001. Barium sulphate precipitation in semi-batch stirred reactors. Ph.D. Thesis, University of Birmingham, UK.
- Wong, D.C.Y., Jaworski, Z., Nienow, A.W., 2001. Effect of ion excess on particle and morphology during barium sulphate precipitation: an experimental study. Chemical Engineering Science 56, 727-734.



## CHAPITRE IV. MODELISATION DU PROCÉDE PAR COPRECIPITATION

Le modèle de compréhension de la précipitation s'appuyant sur la notion de bilan de population est aujourd'hui largement utilisé. Ce modèle permet de décrire l'influence des paramètres de procédé sur la taille de particules formées.

En revanche, la littérature ne dispose pas de modèle permettant de simuler l'opération de coprécipitation dans les conditions d'un réacteur chimique et, en particulier, de prendre en compte les caractéristiques des précipités sur la décontamination. C'est pourquoi un nouveau modèle a été élaboré en s'appuyant sur le formalisme du bilan de population. L'ambition de ce modèle réside dans la possibilité d'identifier l'influence des paramètres de procédé sur la décontamination.

Pour éprouver cette nouvelle modélisation, celle-ci est appliquée à la décontamination en strontium par le sulfate de baryum dans les conditions industrielles de la chaîne de traitement de La Hague.

### 1. LE BILAN DE POPULATION

La notion de bilan de population a été introduite par Randolph et Larson (1962 et 1971) pour décrire l'évolution de la population de cristaux dans un réacteur. Le bilan de population vient compléter le bilan des espèces en solution en apportant la description de la phase solide.

#### 1.1 Expression générale

Le bilan de population consiste à exprimer la variation de la distribution de taille des particules. Plusieurs définitions de la distribution de taille peuvent être rencontrées. Dans cette étude, c'est la distribution de taille en nombre notée  $\Psi(L)$  qui est utilisée ( $L$  est la taille caractéristique de la particule). Le produit  $\Psi(L) \cdot dL$  représente le nombre de particules de taille comprise entre  $L$  et  $L+dL$  par unité de volume dans le réacteur.

Le schéma de la Figure IV-1 présente les différentes contributions prises en compte dans le bilan de population.

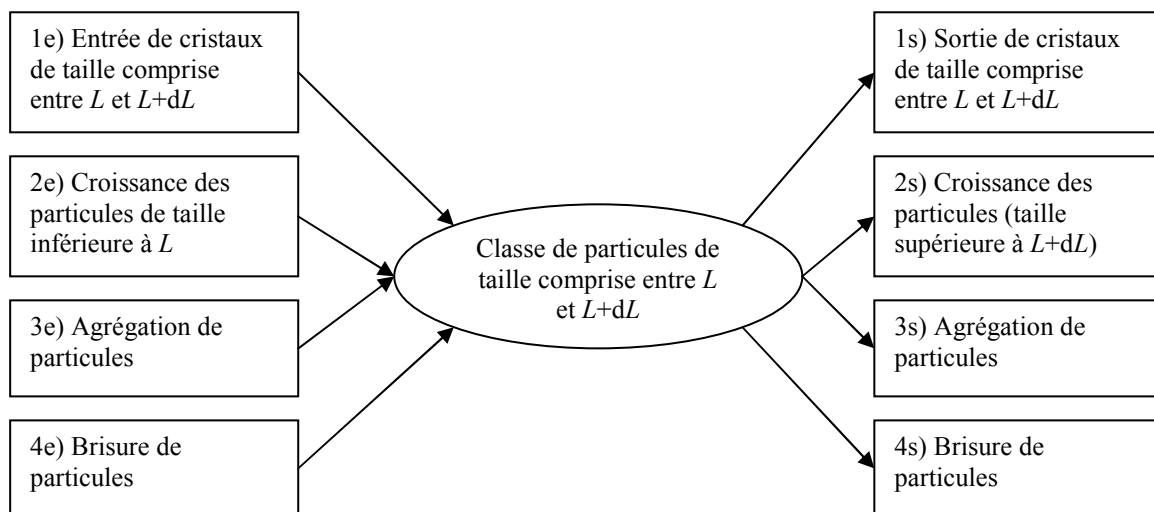


Figure IV-1 : Schéma représentant les différentes contributions à la classe de particules de taille comprise entre  $L$  et  $L+dL$ .

Les flux d'entrée et de sortie s'expriment de la façon suivante :

- Flux 1e) Entrée =  $Q_E \cdot \Psi_E(L,t) \cdot dL$  ;
- Flux 1s) Sortie =  $Q_S \cdot \Psi_S(L,t) \cdot dL$  ;
- Flux 2e) Croissance =  $V \cdot G(L) \cdot \Psi(L,t)$  ;
- Flux 2s) Croissance =  $V \cdot G(L) \cdot \Psi(L,t) + d(V \cdot G(L) \cdot \Psi(L,t))$  ;
- Flux 3e) et 3s) Agrégation =  $V \cdot R_A(L,t) \cdot dL$  ;
- Flux 4e) et 4s) Brisure =  $V \cdot R_B(L,t) \cdot dL$  ;

avec :  $Q_E$  le débit volumique d'introduction de la suspension contenant les cristaux ( $\text{m}^3/\text{s}$ ) ;

$\Psi_E(L,t)$  la distribution de taille en nombre des cristaux contenu dans le flux d'entrée ( $\text{m}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$ ) ;

$Q_S$  le débit volumique du flux de sortie de suspension ( $\text{m}^3/\text{s}$ ) ;

$\Psi_S(L,t)$  la distribution de taille en nombre des cristaux contenu dans le flux de sortie ( $\text{m}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$ ) ;

$V$  le volume de suspension dans le dispositif ( $\text{m}^3$ ) ;

$G(L)$  la vitesse de croissance linéaire (Cf. Chapitre II.1.3.1 page 17) ( $\text{m/s}$ ) ;

$R_A(L,t)$  la distribution des vitesses d'agrégation ( $\text{m}^{-1} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $R_A(L,t) \cdot dL$  est le nombre de particules de taille comprise entre  $L$  et  $L+dL$  créées par agrégation par unité de temps et de volume ;

$R_B(L,t)$  la distribution des vitesses de brisure ( $\text{m}^{-1} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $R_B(L,t) \cdot dL$  est le nombre de particules de taille comprise entre  $L$  et  $L+dL$  créées par brisure par unité de temps et de volume.

Il est nécessaire d'ajouter un flux de nucléation et un terme d'accumulation :

- Apport de particules par nucléation :  $V \cdot r_N(t) \cdot \delta(L-L_{crit})$  ;
- Terme d'accumulation :  $\frac{\partial(V \cdot \Psi(L,t) \cdot dL)}{\partial t}$

Avec :  $r_N(t)$  la vitesse de nucléation ( $\text{nucléi} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ) : nombre de nucléi produit par unité de volume et de temps (Cf. Chapitre II.1.2 page 14) ;

$L_{crit}$  la taille d'un nucléi de taille critique ( $\text{m}$ ) ;

$\delta(L-L_{crit})$  la fonction Dirac qui vaut 1 quand  $L = L_{crit}$  et 0 sinon.

Le bilan de population s'écrit donc de la manière suivante (Villermux, 1995) :

$$\frac{1}{V} \frac{\partial(\Psi \cdot V)}{\partial t} + \frac{\partial(\Psi \cdot G)}{\partial L} + \frac{Q_S \cdot \Psi_S - Q_E \cdot \Psi_E}{V} = r_N \cdot \delta(L - L_{crit}) + R_A - R_B \quad (\text{Eq. IV.1})$$

Une fois la distribution de taille  $\Psi(L)$  déterminée en résolvant (Eq. IV.1), les grandeurs caractéristiques des particules sont calculées à partir des moments de cette distribution. Le moment d'ordre  $p$  de la distribution est calculé selon la relation suivante (Villermux, 1995 p162) :

$$m_p = \int_{L_{crit}}^{\infty} L^p \cdot \Psi(L,t) \cdot dL \quad (\text{Eq. IV.2})$$

Les principales caractéristiques de la distribution sont les suivantes :

- $m_0$  est le nombre de cristaux par unité de volume ;
- $L_{10} = m_1/m_0$  (en m) est la taille moyenne en nombre des cristaux (moyenne calculée à partir du nombre de cristaux dans chaque classe de taille) ;
- $\phi_s \cdot m_2$  (en  $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ ) représente la surface développée par les cristaux par unité de volume de suspension (où  $\phi_s$  est le facteur de forme surfacique Cf. (Eq. II.13) page 19) ;
- $\phi_v \cdot m_3$  (en  $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$ ) représente le volume cumulé des cristaux par unité de volume de suspension (où  $\phi_v$  est le facteur de forme surfacique Cf. (Eq. II.13) page 19).
- $L_{43} = m_4/m_3$  (en m) est la taille moyenne en masse des cristaux (moyenne calculée à partir de la masse de cristaux dans chaque classe de taille).

La simulation du phénomène de précipitation passe par la résolution couplée du bilan de matière et du bilan de population. L'objectif est la détermination des concentrations des espèces en solution et des caractéristiques des particules formées. Les différentes méthodes numériques permettant de résoudre l'équation (Eq. IV.1) sont présentées dans le paragraphe 3.1.

Avant cela, les paragraphes qui suivent précisent l'expression du bilan de population dans le cas des réacteurs parfaitement agité continu et semi-fermé.

## 1.2 Cas du précipitateur fermé

Dans un réacteur où il n'y a ni introduction, ni soutirage de cristaux et en faisant l'hypothèse que l'influence des phénomènes d'agrégation et de brisure sont négligeables et que le volume du réacteur ne varie pas au cours du temps, la bilan de population (Eq. IV.1) se simplifie de la manière suivante :

$$\frac{\partial \psi(L,t)}{\partial t} + \frac{\partial(\psi(L,t) \cdot G(L,t))}{\partial L} = r_N(t) \cdot \delta(L - L_{crit}) \quad (\text{Eq. IV.3})$$

La condition initiale est la suivante :

$$\psi(L,0) = 0 \text{ pour tout } L \quad (\text{Eq. IV.4})$$

Une condition limite est également imposée :

$$\psi(L = L_{crit}, t) = \frac{r_N(t)}{G(L_{crit}, t)} \text{ à tout instant } t \quad (\text{Eq. IV.5})$$

## 1.3 Cas du précipitateur parfaitement agité continu

En réacteur parfaitement agité continu, le réacteur n'est pas alimenté en cristaux mais possède une sortie de suspension. Dans la mesure où le réacteur est supposé parfaitement agité, les distributions de taille des cristaux à l'intérieur et sortant du réacteur sont supposées égales. Donc, si le volume du réacteur ne varie pas et si les phénomènes d'agrégation et de brisure sont négligeables, (Eq. IV.1) se réduit à :

$$\frac{\partial(\psi(L) \cdot G(L))}{\partial L} + \frac{Q_S \cdot \psi(L)}{V} = r_N \cdot \delta(L - L_{crit}) \quad (\text{Eq. IV.6})$$

Le rapport du volume et du débit de suspension sortant du réacteur continu correspond au temps de passage de la suspension dans le réacteur. Ce paramètre est noté  $\tau$ . Par ailleurs, le second membre de l'équation (Eq. IV.6) est nul pour tout  $L > L_{crit}$  soit :

$$\frac{\partial(\psi(L) \cdot G(L))}{\partial L} + \frac{\psi(L)}{\tau} = 0 \quad (\text{Eq. IV.7})$$

En développant le premier terme de l'équation (Eq. IV.6) puis en multipliant chaque membre de cette équation par  $dL/(G \cdot \psi)$ , la relation (Eq. IV.7) peut s'écrire :

$$\frac{d\psi}{\psi} = -\left(\frac{dG}{G} + \frac{dL}{G \cdot \tau}\right) \quad (\text{Eq. IV.8})$$

En intégrant par rapport à la taille entre  $L_{crit}$  et  $L$  et en posant que  $G(L_{crit}) \cdot \Psi(L_{crit}) = r_N$ , une solution analytique de l'équation (Eq. IV.6) est obtenue :

$$\psi(L) = \frac{r_N}{G(L)} \exp\left(-\frac{1}{\tau} \int_{L_{crit}}^L \frac{dL}{G(L)}\right) \quad (\text{Eq. IV.9})$$

## 2. ELABORATION D'UN MODELE DE COPRECIPITATION

A partir du formalisme développé pour établir le bilan de population, un modèle est élaboré permettant de décrire la coprécipitation à l'échelle d'une opération de traitement. L'ambition de ce modèle réside dans sa capacité à prendre en compte les caractéristiques des précipités formés sur la quantité de radioélément coprécipité.

D'abord, le phénomène de coprécipitation est modélisé puis le formalisme obtenu est appliqué au traitement en réacteur continu et semi-fermé.

### 2.1 Modélisation du phénomène

Dans cette étude, le phénomène de coprécipitation est assimilé à une adsorption d'un composé présent en faible concentration sur un cristal en formation. Une fois à l'interface solide/liquide, le composé trace est directement incorporé. Autrement dit, il n'y a pas d'accumulation du composé trace dans la couche de surface des cristaux.

Le système modèle est donc un adsorbant dont la surface est continuellement renouvelée par des apports de phase adsorbante. Selon la vitesse de croissance des particules, deux hypothèses sont envisageables :

- soit l'équilibre d'adsorption est atteint avant qu'une nouvelle couche de phase adsorbante se soit formée à la surface du cristal, c'est-à-dire que la concentration en élément trace à la surface du solide est la même que la concentration en solution ;
- soit l'équilibre d'adsorption n'est pas atteint et la concentration en composé trace à la surface des cristaux est inférieure à celle de la solution.

Le paragraphe suivant propose une mise en équation du phénomène dans chacun de ces deux cas.

## 2.2 Expression de l'adsorption à la surface d'un cristal en formation

### 2.2.1 Adsorption plus rapide que la croissance de la particule

Soit  $Tr_s$  la concentration en composé trace adsorbé par unité de surface de cristal. Dans la mesure où la concentration de ce composé est faible, l'isotherme d'adsorption de Langmuir prise dans sa partie linéaire est adoptée pour relier  $Tr_s$  à la concentration de l'élément trace en solution  $Tr$  à l'équilibre. Cette équation est la suivante :

$$Tr_s = k' \cdot Tr \quad (\text{Eq. IV.10})$$

où  $k'$  est une constante (en  $\text{m}^3_{\text{liquide}}/\text{m}^2_{\text{solide}}$ ).

Supposons que le cristal soit constitué de couches superposées et que la surface du cristal soit plane comme représenté sur la Figure 2.

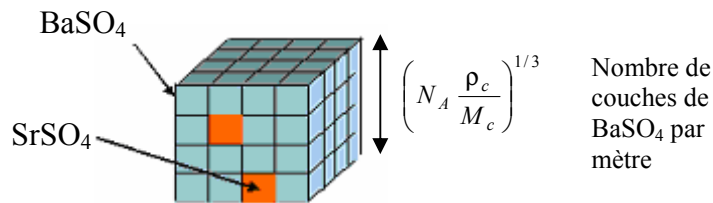


Figure IV-2 : Schéma représentant un cristal de  $\text{BaSO}_4$  en formation où des ions strontium sont incorporés.

Dans ces conditions, si la répartition du composé trace est uniforme dans le cristal alors la concentration en élément trace dans la phase solide  $Tr_c$  peut s'exprimer en fonction de la concentration en composé trace à la surface du solide  $Tr_s$  par l'intermédiaire du nombre de couches de  $\text{BaSO}_4$  par mètre dans la phase hôte. En effet, en supposant que le cristal est un cube de 1m de côté, la quantité de molécules de strontium sur une face est égal à  $Tr_s$ , puis en multipliant par le nombre de couche de  $\text{BaSO}_4$  formant le cristal, le nombre total de molécules de strontium dans le cristal est obtenu :

$$Tr_c = \left( N_A \frac{\rho_c}{M_c} \right)^{1/3} Tr_s = k' \left( N_A \frac{\rho_c}{M_c} \right)^{1/3} Tr \quad (\text{Eq. IV.11})$$

où  $N_A$  est la constante d'Avogadro ;  $\rho_c$  et  $M_c$  sont respectivement la masse volumique et la masse molaire de la phase adsorbante. Les propriétés de la phase solide formée sont supposées ne pas être influencées par la faible quantité de composé trace incorporée.

Or pour tenir compte de la tortuosité de surface des cristaux, un facteur correctif noté  $\tau_s$  est introduit. Finalement, l'équation reliant la concentration en élément trace dans la phase solide et la concentration dans la solution à l'équilibre est la suivante :

$$Tr_c = k' \cdot \tau_s \left( N_A \frac{\rho_c}{M_c} \right)^{1/3} Tr \quad (\text{Eq. IV.12})$$

$$\text{en posant } k = k' \cdot \tau_s \left( N_A \frac{\rho_c}{M_c} \right)^{1/3} \quad (\text{en } \text{m}^3_{\text{liquide}}/\text{m}^3_{\text{solide}}) \quad (\text{Eq. IV.13})$$

une relation linéaire est obtenue entre la concentration en composé trace dans le cristal  $Tr_c$  et la concentration en solution  $Tr$  :

$$Tr_c = k \cdot Tr \quad (\text{Eq. IV.14})$$

Le paramètre  $k$  peut donc être interprété comme un coefficient de partage du composé trace entre solide et solution.

### 2.2.2 Adsorption plus lente que la croissance du cristal

Supposons maintenant que l'équilibre d'adsorption ne soit pas atteint avant qu'une nouvelle couche de matière se forme à la surface des cristaux. Selon le modèle de Nernst (1891), il existe alors une couche limite à la surface des cristaux dans laquelle la concentration en trace est plus faible que dans la solution (Cf. Figure IV-3). Notons la concentration en trace à l'interface solide-liquide  $Tr_{in}$ .

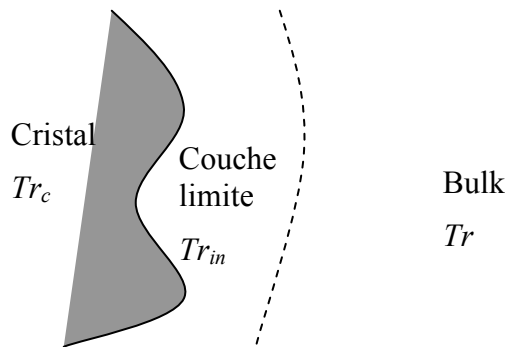


Figure IV-3 : Représentation schématique de la couche limite à la surface des cristaux dans le cas où le système n'est pas à l'équilibre d'adsorption.

Dans ce cas, la loi d'adsorption s'exprime en fonction de la concentration dans la couche limite, soit :

$$Tr_c = k \cdot Tr_{in} \quad (\text{Eq. IV.15})$$

## 2.3 Application du modèle au traitement en réacteur continu

### 2.3.1 L'équilibre d'adsorption est atteint

Soit  $Tr_E$  et  $Tr$  les concentrations en élément trace total (dans les phases solide + liquide) et en solution dans le réacteur (ou à sa sortie) respectivement. En notant  $Q$  le débit volumique de suspension sortant du réacteur, le bilan global en l'élément trace en régime permanent s'écrit :

$$Q \cdot Tr_E = Q \cdot Tr + \phi_v \cdot m_3 \cdot Tr_c \cdot Q \quad (\text{Eq. IV.16})$$

où  $m_3$  est le moment d'ordre 3 de la distribution de taille (Cf. 1.1 page 13).

En introduisant dans l'équation précédente la relation traduisant le phénomène de coprécipitation (Eq. IV.14) et en réarrangeant les termes, la concentration en composé trace à la sortie du réacteur peut être exprimée de la manière suivante :

$$\frac{Tr}{Tr_E} = \frac{1}{1 + k \cdot \phi_v \cdot m_3} \quad (\text{Eq. IV.17})$$

Quand l'équilibre est établi à l'interface liquide/solide, la décontamination est maximale. La concentration résiduelle en strontium dans la solution n'est alors fonction que de la quantité d'adsorbant produit (à travers le moment d'ordre 3 de la distribution Cf. 1.1 page 13).



### 2.3.2 L'équilibre d'adsorption n'est pas atteint

Envisageons maintenant le cas où le processus d'adsorption n'est pas à l'équilibre. La loi d'adsorption s'exprime cette fois en fonction de la concentration à l'interface entre la solution et le cristal (Eq. IV.15).

La quantité de traces contenues dans la couche de surface d'une particule de taille  $L$  est obtenue en établissant le bilan de matière entre les instants  $t$  et  $t+dt$  alors que le volume de la particule passe de  $v_p$  à  $v_p+dv_p$ . Ce bilan exprime le fait que la quantité d'élément trace incorporée dans le volume  $dv_p$  est égale au flux de transfert de l'élément trace vers la surface du cristal (en supposant qu'il n'y a pas d'accumulation de matière à l'interface solide-liquide) :

$$Tr_c(L) \cdot dv_p = k_d(L) \cdot (Tr - Tr_{in}(L)) \cdot \phi_s \cdot L^2 \cdot dt \quad (\text{Eq. IV.18})$$

Or le volume de la particule s'écrit :  $v_p(L) = \phi_v \cdot L^3$ . En dérivant cette relation par rapport au temps, la relation suivante est obtenue :

$$\frac{dv_p(L)}{dt} = 3\phi_v \cdot L^2 \cdot \frac{dL}{dt} \quad (\text{Eq. IV.19})$$

En divisant chacun des membres de l'équation (Eq. IV.18) par  $dt$ , en remplaçant  $\frac{dv_p(L)}{dt}$  par l'expression obtenue en (Eq. IV.19) et en introduisant la vitesse de croissance  $G$  définie par :  $G(L) = \frac{dL}{dt}$  et la loi d'adsorption hors équilibre (Eq. IV.15), une expression de la concentration en élément trace dans la couche diffusionnelle des particules de taille  $L$  est obtenue :

$$Tr_{in}(L) = \frac{1}{1 + \frac{3 \cdot k \cdot \phi_v \cdot G(L)}{\phi_s \cdot k_d(L)}} \cdot Tr \quad (\text{Eq. IV.20})$$

La quantité d'élément trace dans la couche d'épaisseur  $dL$  noté ici  $dn_T$  s'écrit (la seconde égalité est obtenue en utilisant (Eq. IV.19)) :

$$dn_T = Tr_c(L) \cdot dv_p = 3 \cdot \phi_v \cdot L^2 \cdot Tr_c(L) \cdot dL \quad (\text{Eq. IV.21})$$

En intégrant entre  $L_{crit}$  et  $L$  et en utilisant (Eq. IV.15), la quantité de trace dans un cristal de taille  $L$  s'écrit :

$$n_T(L) = 3 \cdot \phi_v \cdot k \cdot \int_{L_{crit}}^L L'^2 \cdot Tr_{in} \cdot dL' \quad (\text{Eq. IV.22})$$

D'autre part, la quantité de trace coprécipitée peut également s'exprimer à l'aide du bilan global sur le réacteur parfaitement agité continu :

$$(Tr_E - Tr) \cdot Q = Q \cdot \int_{L^*}^{\infty} n_T(L) \cdot \psi(L) \cdot dL \quad (\text{Eq. IV.23})$$

En insérant les expressions de  $n_T$  (Eq. IV.22) et de la concentration à l'interface  $Tr_{in}$  (Eq. IV.20) dans l'(Eq. IV.23), et du fait que les concentrations à l'intérieur du réacteur continu sont constantes en régime permanent, l'expression de la concentration en composé trace dans la solution en sortie du réacteur parfaitement agité continu est obtenue :

$$\frac{Tr}{Tr_E} = \frac{1}{1 + 3 \cdot k \cdot \phi_v \int_{L^*}^{\infty} \left[ \int_{L^*}^L \frac{L'^2}{1 + \frac{3 \cdot \phi_v \cdot k \cdot G(L')}{\phi_s \cdot k_d(L')}} \cdot dL' \right] \cdot \psi(L) \cdot dL} \quad (\text{Eq. IV.24})$$

Cette équation permet de calculer la concentration résiduelle en composé trace dans les conditions d'adsorption hors équilibre.

**Remarque :** Le rapport  $Tr_E / Tr$  est le paramètre couramment utilisé industriellement pour quantifier l'efficacité du procédé (IAEA, 1992). Ce paramètre est appelé *facteur de décontamination* (souvent noté FD). Plus le FD est grand et plus l'efficacité du procédé est grande.

Il est à noter que lorsque le coefficient de transfert  $k_d$  devient infini dans la relation (Eq. IV.24), celle-ci devient égale à la relation (Eq. IV.17) établie pour une adsorption à l'équilibre.

## 2.4 Application du modèle au traitement en réacteur fermé en composé trace

De la même manière qu'en réacteur continu (Eq. IV.18), dans l'intervalle de temps  $[t, t+dt]$ , la quantité de composé trace adsorbé sur la surface d'un cristal de taille  $L$  s'exprime de la manière suivante :

$$k_d(L, t) \cdot \phi_s \cdot L^2 \cdot [Tr(t) - Tr_{in}(L, t)] \cdot dt \quad (\text{Eq. IV.25})$$

En intégrant l'équation ci-dessus sur la distribution de taille, la variation de la concentration en composé trace en solution pour un système ne possédant ni entrée ni sortie de composé trace est obtenue :

$$\int_{L_{crit}}^{\infty} k_d(L, t) \cdot \phi_s \cdot L^2 \cdot [Tr(t) - Tr_{in}(L, t)] \cdot \psi(L, t) \cdot dt \cdot dL = -dTr \quad (\text{Eq. IV.26})$$

En substituant  $Tr_{in}$  par son expression (Eq. IV.20), l'équation (Eq. IV.26) devient :

$$\left[ \int_{L_{crit}}^{\infty} k_d(L, t) \cdot \phi_s \cdot L^2 \cdot \left[ 1 - \frac{1}{1 + \frac{3 \cdot k \cdot \phi_v \cdot G(L, t)}{\phi_s \cdot k_d(L, t)}} \right] \cdot \psi(L, t) \cdot dL \right] \cdot dt = -\frac{dTr}{Tr(t)} \quad (\text{Eq. IV.27})$$

En intégrant entre les instants  $t = 0$  et  $t$  chaque membre de l'équation (Eq. IV.27), l'expression de l'évolution de la concentration en composé trace dans le réacteur semi-fermé est obtenue :

$$\ln \frac{Tr(t)}{Tr_0} = -3 \cdot k \cdot \phi_v \cdot \int_0^t \left[ \int_{L_{crit}}^{\infty} L^2 \cdot \left[ \frac{G(L, t)}{1 + \frac{3 \cdot k \cdot \phi_v \cdot G(L, t)}{\phi_s \cdot k_d(L, t)}} \right] \cdot \psi(L, t) \cdot dL \right] \cdot dt \quad (\text{Eq. IV.28})$$

Cette équation est applicable dans tous les systèmes fermés en composé trace.

### 3. STRATEGIE DE RESOLUTION DES MODELES

La résolution du bilan de population passe par la connaissance préalable des cinétiques de nucléation et de croissance. Celles-ci peuvent être calculées à l'aide de lois empiriques fonction de la sursaturation.

#### 3.1 Algorithmes de résolution du bilan de population

Dans la mesure où le suivi en ligne d'une faible concentration de réactifs dans un milieu contenant une concentration importante d'électrolytes est difficile, la sursaturation doit être calculée en résolvant le système formé par les bilans de matières et le bilan de population. Les paragraphes qui suivent détaillent les algorithmes utilisés pour simuler le fonctionnement des réacteurs continu et semi-fermé.

##### 3.1.1 Résolution du bilan de population en réacteur continu

L'objectif de l'algorithme présenté dans ce paragraphe est la détermination des paramètres de fonctionnement du réacteur continu en régime permanent. Comme le paragraphe 1.3 (page 79) l'a montré, dans ce cas, le bilan de population possède une solution analytique. La détermination de la distribution de taille est donc, dans ce cas, particulièrement simple si les cinétiques de nucléation et de croissance sont connues.

La détermination de ces deux paramètres passe par le calcul de la sursaturation. L'algorithme programmé pour calculer ce paramètre est présenté en Figure IV-4.

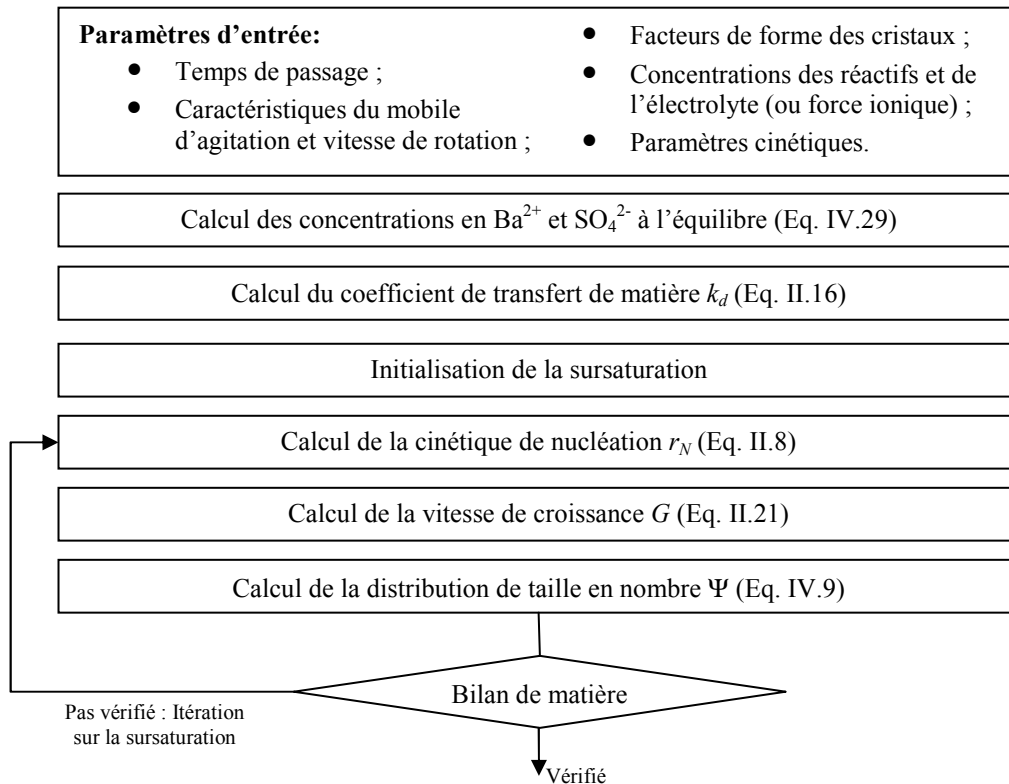


Figure IV-4 : Algorithme de résolution du bilan de population en réacteur continu

La première étape consiste à entrer les paramètres de la simulation, à savoir le temps de passage, les caractéristiques de l'agitation (mobile et vitesse), les facteurs de forme surfacique et volumique expérimentaux des cristaux, les paramètres des lois cinétiques de nucléation et de croissance et les concentrations des réactifs. Ces concentrations sont celles obtenues après mélange car le réacteur est supposé parfaitement mélangé.

Des constantes sont également nécessaires, ce sont le volume du réacteur, la masse molaire et la masse volumique de la phase adsorbante, la masse volumique et la viscosité du milieu prises égales à celle de l'eau, la diffusivité des ions et le produit de solubilité de la phase adsorbante.

Ensuite, le coefficient de transfert de matière et les concentrations à l'équilibre des réactifs sont calculés car ces paramètres sont nécessaires à la détermination de la vitesse de croissance par l'(Eq. II.21). Leurs calculs peuvent être effectués à l'extérieur de la boucle itérative car ces paramètres ne varient pas avec la sursaturation. Par exemple, dans le cas de la précipitation de  $\text{BaSO}_4$ , les concentrations à l'équilibre sont déterminées en résolvant de système suivant :

$$\begin{cases} C_{\text{Ba}^{2+}}^o - C_{\text{Ba}^{2+}}^{eq} = C_{\text{SO}_4^{2-}}^o - C_{\text{SO}_4^{2-}}^{eq} \\ P_S = \gamma_{\mp}^2 \cdot C_{\text{Ba}^{2+}}^{eq} \cdot C_{\text{SO}_4^{2-}}^{eq} \end{cases} \quad (\text{Eq. IV.29})$$

où  $C_{\text{Ba}^{2+}}^o$  et  $C_{\text{SO}_4^{2-}}^o$  sont respectivement les concentrations de  $\text{Ba}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  après mélange dans le réacteur continu ;  $C_{\text{Ba}^{2+}}^{eq}$  et  $C_{\text{SO}_4^{2-}}^{eq}$  sont respectivement les concentrations de  $\text{Ba}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  à l'équilibre dans le réacteur.

Le coefficient de transfert de matière est calculé grâce à la relation d'Armenante et Kirwan (1989) présentée dans le paragraphe Chapitre II.1.3.2.1 (page 18).

L'initialisation de la sursaturation consiste à déterminer un intervalle encadrant la valeur recherchée.

Ensuite, pour une valeur de sursaturation donnée, les cinétiques de nucléation et de croissance peuvent être déterminées. La vitesse de croissance étant fonction de la taille des cristaux, il est nécessaire de résoudre l'(Eq. II.21) pour chaque classe de taille  $L_i$ .

La distribution de taille peut alors être déterminée par (Eq. IV.9) et le bilan de matière sur le réactif limitant, ici le baryum, vérifié. Celui-ci s'exprime de la manière suivante :

$$C_{\text{Ba}^{2+}}^o - C_{\text{Ba}^{2+}} = \frac{\rho_c \cdot \phi_v \cdot m_3}{M_c} \quad (\text{Eq. IV.30})$$

où  $C_{\text{Ba}^{2+}}$  est la concentration en ion baryum en solution.

Si le bilan de matière est vérifié alors l'algorithme est stoppé car la solution est trouvée, sinon une nouvelle valeur de sursaturation est proposée et le cycle reprend.

### 3.1.2 Résolution du bilan de population en réacteur semi-fermé

Dans le cas du réacteur semi-fermé, il n'y a pas de solution analytique au bilan de population. Une méthode numérique est donc nécessaire pour résoudre l'équation aux dérivées partielles (Eq. IV.3) avec ses conditions initiale et limite (Eq. IV.4) et (Eq. IV.5).

### 3.1.2.1 Synthèse des méthodes de résolution

Pour cela, différentes méthodes ont été proposées. Une revue de la littérature montre qu'il en existe au moins six :

- La **méthode des moments** a été d'abord proposée car quand cette méthode est applicable, la résolution du bilan de population est simple et rapide. Cette méthode consiste à approximer la distribution de taille par ses moments (Hulbert et Katz, 1964). Sous certaines conditions, le système d'équations différentielles est fermé c'est-à-dire que les équations permettant de déterminer les moments d'ordre faible ne dépendent pas des moments d'ordre supérieur. Une fois le système d'équations différentielles formé, un algorithme de type Runge-Kutta ou un autre solveur d'équations différentielles ordinaires (ODE) permet de déterminer les moments ;
- La **méthode des caractéristiques** consiste à déterminer des fonctions dans le plan Taille/Temps qui permettent de transformer l'équation aux dérivées partielles (Eq. IV.3) en équation différentielle ordinaire. Cette méthode n'est applicable que sur les systèmes simples. Kumar et Ramkrishna (1997) utilise cette méthode en combinaison avec la méthode des différences finies ;
- La **méthode des résidus pondérés** consiste à d'approximer la distribution de taille par une combinaison linéaire de fonctions de base (Singh et Ramkrishna, 1977). Il en résulte un système d'équations ordinaires. Cette méthode nécessite une adaptation rigoureuse des fonctions choisies pour chaque système ;
- Les **simulations Monte Carlo** permettent un suivi individuel de chaque particule et de prendre en compte leur comportement aléatoire à l'aide d'un modèle probabiliste (Shah et al., 1977 ; Song et Qiu, 1999). Cette méthode est précise mais très coûteuse en temps de calcul ;
- La **méthode des différences finies** ou du bilan de population discrétisé est celle qui a fait l'objet du plus grand nombre de développement. Cette méthode s'appuie sur le schéma des différences finies (Kumar et Ramkrishna, 1996). De nombreuses discrétisations ont été proposées avec différents degrés de précision (Hounslow et al., 1988 ; Marchal et al., 1988, Kumar et Ramkrishna, 1997). Muhr et al. (1996) ont mis en œuvre un schéma avant (upwind) du premier ordre. Litster et al. (1995) et Zauner et al. (2000) ont programmé une discrétisation spatiale du second ordre pour le terme de croissance. Même si aujourd'hui les algorithmes de résolution des équations ordinaires sont très performants en permettant en particulier une adaptation du pas de discrétisation en fonction des variations de la fonction, la méthode du bilan de population discrétisé souffre d'un problème de précision près des discontinuités car sa résolution spatiale est faible (Lim et al., 2002) ;
- Les **algorithmes haute résolution** ont été utilisés par Ma et al. (2002) pour résoudre les bilans de population en précipitation/cristallisation. Ces algorithmes ont été initialement développés pour résoudre les équations relatives à la dynamique des gaz compressibles (Harten, 1983 ; Sweby, 1984 ; LeVeque, 1992 ; LeVeque, 1997). Ces algorithmes ont donc trouvé leur premier champ d'application en aéronautique, astrophysique et plus généralement dans tout domaine où il y a progression d'ondes de choc. Ces algorithmes ont été spécialement développés pour offrir une grande précision en empêchant la diffusion (retard) et la dispersion (oscillation) numérique. Ces algorithmes sont associés à des méthodes de type différences et volumes finis pour résoudre les équations hyperboliques. Par ailleurs, LeVeque (2002) a adapté les algorithmes haute résolution pour résoudre les équations hyperboliques avec

coefficient variable. Ces équations ayant la même structure que le bilan de population avec vitesse de croissance variable, Gunawan et al. (2004) ont utilisé ces algorithmes en précipitation/cristallisation.

Un grand avantage de ces algorithmes est de permettre une résolution directe sans utilisation d'un solveur d'équations ordinaires.

Pour résoudre le bilan de population en réacteur semi-fermé, nous avons choisi les algorithmes haute résolution pour leur simplicité de mise en oeuvre et pour leur précision. L'algorithme utilisé dans la présente étude est maintenant présenté.

### 3.1.2.2 Algorithme haute résolution

L'algorithme haute résolution s'applique au bilan de population pris sous sa forme homogène, c'est-à-dire sans le terme source (second membre de l'équation (Eq. IV.3)), soit :

$$\frac{\partial \psi(L,t)}{\partial t} + \frac{\partial (\psi(L,t) \cdot G(L,t))}{\partial L} = 0 \quad (\text{Eq. IV.31})$$

La résolution de l'équation ci-dessus est réalisée sur un intervalle de taille segmenté linéairement selon un pas noté  $h$ , tandis que le temps est lui aussi discrétisé selon un pas noté  $k$ .

Gunawan et al. (2004) testent trois schémas haute résolution proposés par LeVeque (2002) pour résoudre les équation hyperboliques du type de (Eq. IV.31). Dans le premier, la vitesse de croissance est évaluée à chaque extrémité des intervalles de taille, tandis que dans les second et troisième, l'évaluation est effectuée au centre de chaque intervalle. Gunawan et al. (2004) sélectionne le premier car ce schéma propage le moins l'erreur due à la discontinuité de la distribution de taille pour  $L = L_{crit}$  provoquée par le terme source. La prise en compte de ce terme est précisée dans le paragraphe suivant.

Le schéma retenu s'exprime de la manière suivante :

$$\begin{aligned} \Psi_n^{m+1} = & \Psi_n^m - \frac{k}{h} (G_n \cdot \Psi_n^m - G_{n-1} \cdot \Psi_{n-1}^m) - \\ & \left[ \frac{k \cdot G_n}{2h} \cdot \left( 1 - \frac{k \cdot G_n}{h} \right) \cdot (\Psi_{n+1}^m - \Psi_n^m) \cdot \phi_n - \frac{k \cdot G_{n-1}}{2h} \cdot \left( 1 - \frac{k \cdot G_{n-1}}{h} \right) \cdot (\Psi_n^m - \Psi_{n-1}^m) \cdot \phi_{n-1} \right] \end{aligned} \quad (\text{Eq. IV.32})$$

où :

- $\Psi_n^m$  représente la valeur de la fonction au  $n^{\text{ième}}$  point de l'intervalle de taille ( $1 \leq n \leq N$ ) et au  $m^{\text{ième}}$  point de l'intervalle de temps ( $1 \leq m \leq M$ ) ;
- $G_n$  représente la valeur de la vitesse de croissance au  $n^{\text{ième}}$  point de l'intervalle de taille ;
- $\phi_n$  est une fonction dite limitante de flux (flux limiter function) qui garantit la stabilité et la précision du schéma.

La valeur de la fonction  $\phi$  dépend la « douceur » des variations de la fonction  $\Psi$ . Ces variations sont quantifiées par une fonction désignée par  $\theta$  qui s'exprime de la manière suivante :

$$\theta_n = \frac{\Psi_n^m - \Psi_{n-1}^m}{\Psi_{n+1}^m - \Psi_n^m} \quad (\text{Eq. IV.33})$$

D'après LeVeque (1992), si la fonction vérifie les conditions suivantes, le schéma acquiert une précision du second ordre dans les zones où la fonction est lisse :

- $\phi(\theta)$  est bornée avec  $\phi(1)=1$  et est une fonction continue Lipschitzienne<sup>2</sup> en  $\theta = 1$  ;
- $0 \leq \frac{\phi(\theta_n)}{\theta_n} \leq 2$  pour tout  $n$  ;
- $0 \leq \phi(\theta_n) \leq 2$  pour tout  $n$ .

Beaucoup de fonctions remplissant ces conditions ont été proposées (LeVeque et al., 1998). Comme Gunawan et al. (2004), nous choisissons le limiteur de flux de van Leer (van Leer, 1974) :

$$\phi(\theta_n) = \frac{|\theta_n| + \theta_n}{1 + |\theta_n|} \quad (\text{Eq. IV.34})$$

La méthode décrite dans ce paragraphe est dite « total variation diminishing », ce qui signifie que l'algorithme permet de ne pas introduire de dispersion numérique (LeVeque et al. 1998).

Remarque importante : Bien entendu, le schéma (Eq. IV.32) ne fournit pas la solution exacte de l'équation (Eq. IV.31), mais dans la mesure où la vitesse de croissance est fonction du temps, nous ajoutons une source d'erreur supplémentaire. En effet, une correction de la solution obtenue par (Eq. IV.32) est nécessaire pour tenir compte de la variation temporelle de la vitesse de croissance (LeVeque, 2002).

L'approximation effectuée dans cette étude revient à supposer que la vitesse de croissance est constante dans l'intervalle de temps  $k$ . Comme nous allons le présenter par la suite, nous utilisons une hypothèse encore plus forte en considérant la vitesse de croissance constante sur un intervalle plus grand que  $k$  en raison de contraintes sur le temps de calcul (Cf. 3.1.2.6). C'est pourquoi, nous ne complexifions pas la résolution en ne prenant pas en compte la correction.

Nous rappelons que l'objectif de cette étude est la validation du modèle de coprécipitation et que dans cet optique, nous acceptons de faire une approximation sur la résolution du bilan de population. La résolution précise de ce dernier sous sa forme complète (Eq. IV.31) étant très complexe.

Afin de constater l'erreur induite par cette approximation, le schéma (Eq. IV.32) est mis en oeuvre dans un cas où une solution analytique de l'équation (Eq. IV.31) est connue (Cf. 3.1.2.5 page 90).

### 3.1.2.3 Prise en compte du terme de nucléation et Conditions limites

Le terme de droite du bilan de population en réacteur semi-fermé (Eq. IV.3) à savoir  $r_N(t) \cdot \delta(L - L_{crit})$  constitue un terme non homogène. Après résolution de l'équation homogène selon le schéma décrit dans le paragraphe 3.1.2.2, la valeur du terme  $r_N(t)/G(L_{crit})$  est substitué à  $\Psi(L_{crit})$  à chaque pas de temps. Cette technique est appelée Godunov splitting (LeVeque et al., 1998).

---

<sup>2</sup>  $F : X \rightarrow Y$  est dite lipschitzienne continue en  $x \in X$  s'il existe une constante  $L > 0$ , tel que pour tout  $\varepsilon$  :  $\|F(x + \varepsilon) - F(x)\| \leq L \cdot \|\varepsilon\|$  (Chen et al., 2000)

Par ailleurs, le calcul de  $\psi_1^{m+1}$  par (Eq. IV.32) nécessite la connaissance de  $\psi_0^m$  et  $\psi_{-1}^m$  qui correspondent aux valeurs de la distribution en  $-h$  et  $-2h$  respectivement. Comme Gunawan et al. (2004), nous leur assignons une valeur nulle à tout instant. De la même manière, le calcul de  $\psi_N^{m+1}$  nécessite la connaissance de  $\psi_{N+1}^m$ . L'intervalle de taille étant choisi de façon à encadrer la distribution, nous avons  $\psi_N^m = \psi_{N+1}^m = 0$ .

### 3.1.2.4 Condition de stabilité du schéma

Comme toute méthode de résolution explicite, une condition doit être respectée pour garantir la stabilité du schéma de résolution. Dans le cas des algorithmes haute résolution, il s'agit de la condition de Courant-Friedrichs-Lévy qui s'énonce de la manière suivante :

$$\left( \max_n G_n \right) \cdot \frac{k}{h} \leq 1 \quad (\text{Eq. IV.35})$$

Le pas de l'intervalle de taille  $h$  étant généralement fixé, cette condition permet d'adapter le pas de temps  $k$  pour garantir la stabilité du schéma et optimiser le temps de calcul. En particulier, la valeur maximale de la vitesse de croissance étant liée à la sursaturation : plus la sursaturation est élevée et plus le pas de temps est court.

### 3.1.2.5 Validation du schéma de résolution avec $G(L,t)$

L'un des exemples proposé par Gunawan et al. (2004) pour valider le schéma haute résolution consiste à résoudre l'équation suivante :

$$\frac{\partial \psi(v,t)}{\partial t} + \frac{\partial (\psi(v,t) \cdot G(v))}{\partial v} = 0 \quad (\text{Eq. IV.36})$$

avec  $G(v) = G_0 \cdot v$  et  $\psi(v,0) = \frac{N_0}{v_0} \exp\left(-\frac{v}{v_0}\right)$

où  $v$  est le volume du cristal ;  $G_0$ ,  $N_0$ ,  $v_0$  des constantes. L'équation (Eq. IV.36) possède la solution analytique suivante (Kumar et Ramkrishna, 1997) :

$$\psi(v,t) = \frac{N_0}{v_0} \exp\left(-\frac{v}{v_0} \exp(-G_0 \cdot t) - G_0 \cdot t\right) \quad (\text{Eq. IV.37})$$

A partir de cet exemple, nous choisissons d'ajouter une dépendance temporelle à la vitesse de croissance. L'équation à résoudre devient :

$$\frac{\partial \psi(v,t)}{\partial t} + \frac{\partial (\psi(v,t) \cdot G(v,t))}{\partial v} = 0 \quad (\text{Eq. IV.38})$$

avec  $G(v,t) = G_0 \cdot v \cdot e^t$  et  $\psi(v,0) = \frac{N_0}{v_0} \exp\left(-\frac{v}{v_0} \exp(-G_0)\right)$

qui possède la solution analytique suivante :

$$\psi(v,t) = \frac{N_0}{v_0} \exp\left(-\frac{v}{v_0} \exp(-G_0 \cdot e^t) - G_0 \cdot (e^t - 1)\right) \quad (\text{Eq. IV.39})$$

Appliquons le schéma défini par (Eq. IV.32) à l'équation aux dérivées partielles (Eq. IV.38) avec les paramètres du Tableau IV-1.



Paramètres de l'équation (Eq. IV.38) et paramètres du schéma de résolution (Eq. IV.32)	
$G_0$	$0,1 \text{ s}^{-1}$
$v_0$	$0,01 \text{ }\mu\text{m}^3$
$N_0$	1
$k$	$10^{-4} \text{ s}$
$h$	$10^{-4} \text{ }\mu\text{m}^3$

Tableau IV-1 : Paramètres de l'équation (Eq. IV.38) et paramètres du schéma de résolution (Eq. IV.32).

La Figure IV-5 montre que l'écart entre la solution analytique et la solution obtenue avec l'algorithme haute résolution est très faible (inférieur à 0,17%) à  $t = 4\text{s}$ .

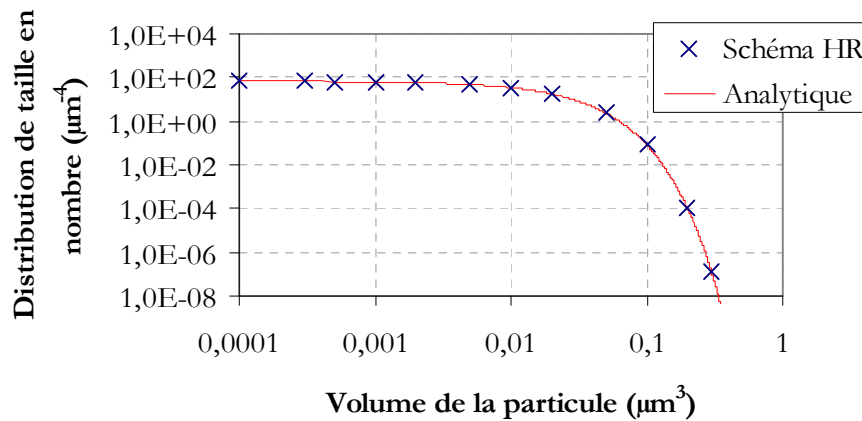


Figure IV-5 : Comparaison de la solution de l'équation (Eq. IV.38) obtenue avec le schéma haute résolution (Eq. IV.32) avec la solution analytique (Eq. IV.39) à  $t = 4\text{s}$ .

L'algorithme haute résolution (Eq. IV.32) est donc validé pour la résolution du bilan de population où la vitesse de croissance est fonction de la taille des cristaux et du temps.

### 3.1.2.6 Stratégie de résolution

Le programme construit pour résoudre le bilan de population en réacteur semi-fermé comporte les étapes présentées dans l'organigramme de la Figure IV-6.

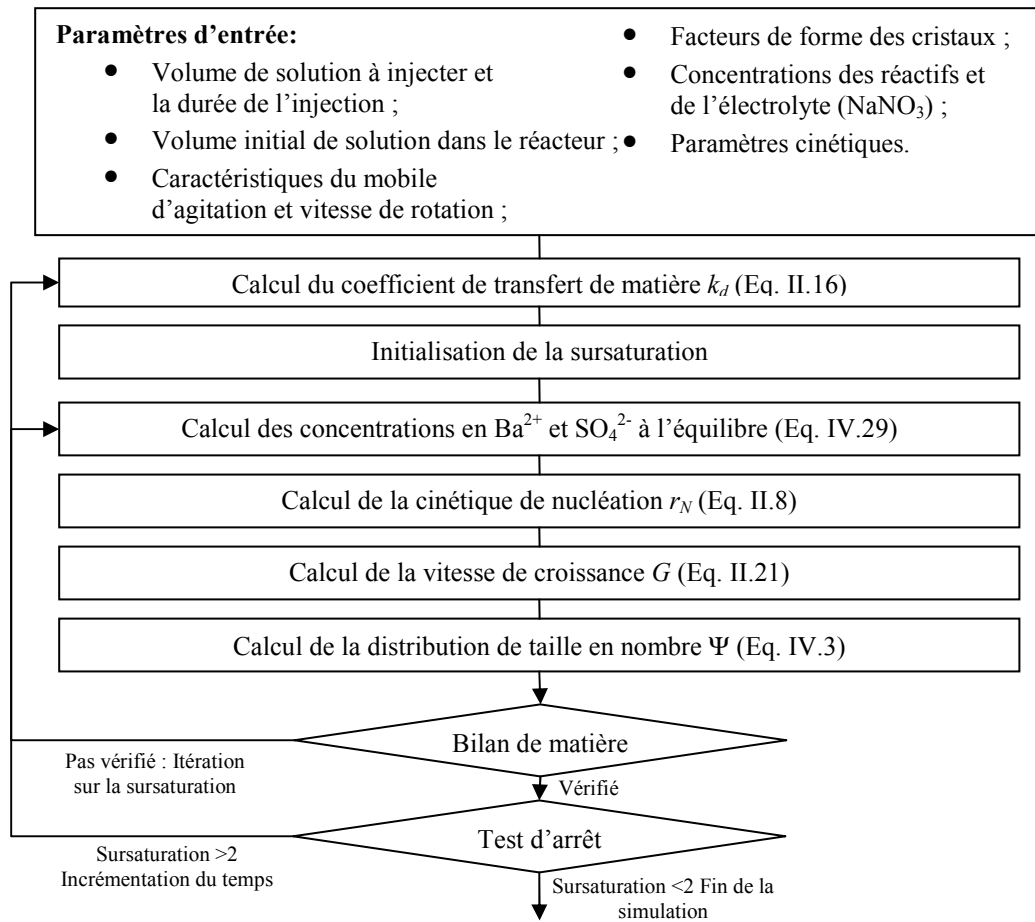


Figure IV-6 : Organigramme du programme de résolution du bilan de population en réacteur semi-fermé.

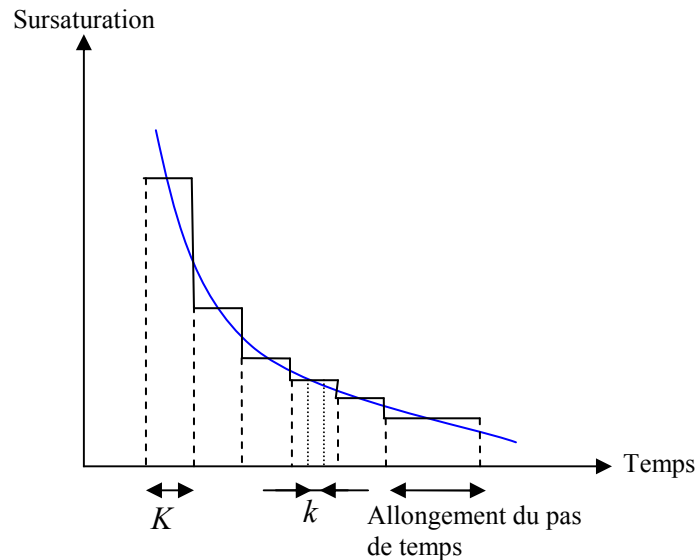
L'initialisation du programme est effectuée avec le volume de la solution de baryum à introduire et avec la durée de l'injection. Dans la mesure où ces deux paramètres sont pris en compte, la concentration de la solution de baryum injectée est aussi spécifiée. Mais comme dans le programme précédent, le réacteur est supposé parfaitement mélangé donc seule la concentration après mélange est considérée dans la simulation.

Une fois les paramètres initialisés, le coefficient de transfert de matière est calculé pour chaque classe de taille  $L_i$ .

Comme dans le programme construit pour le réacteur continu, la sursaturation expérimentale n'étant pas accessible, celle-ci est donc déterminée à l'aide d'une méthode itérative.

Pour initier la recherche, une première valeur de sursaturation est postulée. Cette valeur permet le calcul de la cinétique de croissance pour toutes les tailles de cristaux ainsi que le calcul de la cinétique de nucléation. A partir de ces cinétiques, le bilan de population peut être résolu à l'aide de l'algorithme haute résolution présenté dans le paragraphe 3.1.2.2 (page 88).

Comme signalé dans le paragraphe 3.1.2.4 (page 90), le pas de temps assurant la stabilité du schéma peut être très court quand la sursaturation est importante. Pour éviter d'effectuer une série d'itérations sur la sursaturation à chaque nouveau pas de temps  $k$ , la résolution est effectuée en supposant que la sursaturation est constante dans un intervalle de temps noté  $K$  choisi pour que la sursaturation ne varie pas de plus de 0,5 dans cet intervalle (Cf. Figure IV-7). Le choix de cette valeur est discuté dans le paragraphe 4.2.1.2.



**Figure IV-7 : Schéma présentant les intervalles de temps  $K$  et  $k$  pour la résolution du bilan de population en réacteur semi-fermé.**

$K$  est calculé à l'itération  $i$  en estimant la sursaturation par interpolation linéaire à partir des sursaturations calculées aux itérations  $i-1$  et  $i-2$ . Si l'écart entre l'estimation et la sursaturation à  $i-1$  est supérieure à 0,5, alors  $K$  est réduit pour satisfaire la condition. Quand l'évolution de la sursaturation est lente (variation de moins de 0,1 dans l'intervalle  $K$ ),  $K$  est fixé à 0,2s (Cf. 4.2.1.2 page 106). Enfin quand l'estimation de la sursaturation indique une variation comprise entre 0,1 et 0,5, alors un pas de temps de 0,1s est adopté.

L'ajustement du pas de temps est particulièrement utile dans les premières secondes de l'introduction du réactif où l'augmentation de la sursaturation est très rapide.

Une fois la distribution de taille calculée, la validité de la valeur de sursaturation postulée est testée par vérification du bilan de matière. Pendant la phase d'injection de la solution de baryum, celui-ci s'exprime de la manière suivante :

$$\frac{C_{\text{Ba}^{2+}}^E \cdot q_E \cdot t}{V} - C_{\text{Ba}^{2+}}(t) = \frac{\rho_c \cdot \phi_v \cdot m_3(t)}{M_c} \quad (\text{Eq. IV.40})$$

où  $C_{\text{Ba}^{2+}}^E$  est la concentration de la solution de baryum introduite dans le réacteur ;  $q_E$  est le débit d'introduction de la solution de baryum ;  $t$  le temps et  $V$  le volume du réacteur à l'instant  $t$  ( $V = V_0 + q_E \cdot t$  où  $V_0$  est le volume initial du réacteur).

Une fois l'injection de la solution de baryum terminée, le bilan de matière est le suivant :

$$\frac{C_{\text{Ba}^{2+}}^E \cdot q_E \cdot t_{inj}}{V_f} - C_{\text{Ba}^{2+}}(t) = \frac{\rho_c \cdot \phi_v \cdot m_3(t)}{M_c} \quad (\text{Eq. IV.41})$$

où  $t_{inj}$  désigne le temps d'introduction du réactif et  $V_f$  le volume final du réacteur à la fin de l'injection.

Quand le bilan de matière est vérifié, si la valeur de sursaturation est supérieure à 2 alors le temps est incrémenté et la procédure reconduite avec la détermination du coefficient de transfert de matière en fonction de la taille du cristal. En effet, à chaque introduction de solution, le volume du réacteur est incrémenté, ce qui nécessite le recalcul de la puissance dissipée et donc du coefficient de transfert de matière à la surface des cristaux.

Quand la sursaturation est inférieure à 1,5, la simulation est terminée.

### 3.2 Résolution du modèle de coprécipitation

La résolution du modèle de coprécipitation peut être effectuée indépendamment de la résolution du bilan de population. Comme le montre les équations (Eq. IV.24) et (Eq. IV.28) rappelées ci-dessous, dans le cas du réacteur continu en régime permanent, la distribution de taille et la vitesse de croissance étant des constantes, le calcul de la concentration en composé trace est direct par intégration sur la taille des cristaux.

$$\text{En réacteur continu : } \frac{Tr}{Tr_E} = \frac{1}{1 + 3 \cdot k \cdot \phi_v \int_{L^*}^{\infty} \left[ \int_{L^*}^L \frac{L'^2}{1 + \frac{3 \cdot \phi_v \cdot k \cdot G(L')}{\phi_s \cdot k_d(L')}} \cdot dL' \right] \cdot \psi(L) \cdot dL}$$

En réacteur semi-fermé :

$$\ln \frac{Tr(t)}{Tr_0} = -3 \cdot k \cdot \phi_v \cdot \int_0^t \left[ \int_{L_{crit}}^{\infty} L^2 \cdot \left[ \frac{G(L,t)}{1 + \frac{3 \cdot k \cdot \phi_v \cdot G(L,t)}{\phi_s \cdot k_d(L,t)}} \right] \cdot \psi(L,t) \cdot dL \right] \cdot dt$$

En revanche, dans le cas du réacteur semi-fermé, pour déterminer la concentration en composé trace à un instant  $t$ , il est nécessaire de connaître l'historique de formation de la population de cristaux entre 0 et  $t$ , afin de pouvoir réaliser l'intégration temporelle.

## 4. INFLUENCES SIMULEES DES PARAMETRES OPERATOIRES SUR LE PROCEDURE PAR COPRECIPITATION : APPLICATION A LA COPRECIPITATION DU STRONTIUM PAR LE SULFATE DE BARYUM

Cette section propose d'éprouver le modèle de coprécipitation développé dans la section précédente. Pour cela, le traitement par coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum est simulé dans les conditions de concentration du traitement industriel pratiqué sur la chaîne STE3 de La Hague (Cf. Annexe A.1).

Les cinétiques de nucléation et de croissance utilisées pour réaliser ces simulations sont celles recalculées à partir des résultats d'Aoun (1996) en prenant en compte les coefficients d'activité des espèces en solution ((Eq. III.5) et (Eq. III.6)). Ces relations étant valables pour un excès molaire maximum d'un facteur 10 d'un des réactifs, nous avons choisi de ne pas prendre en compte l'influence du rapport stoechiométrique  $[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}]$  en solution sur les paramètres cinétiques. Les paramètres utilisés sont calculés avec le rapport stoechiométrique total (dans les phases liquide et solide) pour le réacteur continu et total après mélange de la totalité de la solution de baryum en réacteur semi-fermé.

Les simulations sont effectuées sous Matlab 7.2 Release 2006a. Le code utilisé pour réaliser les simulations en réacteur continu est donné en Annexe D.1. Le programme simulant le réacteur semi-fermé est donné en Annexe D.2.

#### 4.1 En réacteur parfaitement agité continu

Les constantes utilisées pour les simulations en réacteur continu sont regroupées dans le Tableau IV-2. Les facteurs de forme ont été déterminés expérimentalement à partir de clichés MEB (Cf. Annexe E3).

Caractéristiques du $\text{BaSO}_4$ et de la phase liquide		Caractéristiques du réacteur et du mobile d'agitation	
Masse molaire	233,39 g/mol	Volume du réacteur	2,5 L
Masse volumique de $\text{BaSO}_4$	4500 kg/m <sup>3</sup>	Nombre de puissance du mobile d'agitation	1,5
Masse volumique de la solution	1000 kg/m <sup>3</sup>	Diamètre du mobile d'agitation	0,076 m
Viscosité de la solution	$0,9 \times 10^{-3}$ Pa.s	Caractéristiques des cristaux	
Diffusivité des ions	$0,94 \times 10^{-9}$ m <sup>2</sup> /s	Facteur de forme volumique $\phi_v$	0,066
Produit de solubilité de $\text{BaSO}_4$	$1,10 \times 10^{-10}$ (mol/L) <sup>2</sup>	Facteur de forme surfacique $\phi_s$	1,06

Tableau IV-2 : Valeurs des paramètres utilisées pour réaliser les simulations en réacteur continu et semi-fermé présentées dans les paragraphes 4.1 et 4.2.

Le Tableau IV-3 présente les concentrations dans le réacteur **après mélange** en nitrate de baryum et en sulfate de sodium utilisées pour réaliser les simulations. Ces concentrations sont celles rencontrées sur l'installation industrielle de traitement de La Hague. Le traitement est pratiqué avec un excès de sulfate (Rapport  $[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}]$  après mélange égal à 0,205).

La concentration en nitrate de sodium est fixée à 0,5 mol/L pour représenter la force ionique des effluents.

Concentrations des réactifs et de l'électrolyte	
Concentration en $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ après mélange	$1,92 \times 10^{-2}$ mol/L
Concentration en $\text{Na}_2\text{SO}_4$ après mélange	$9,34 \times 10^{-2}$ mol/L
Concentration en $\text{NaNO}_3$	0,5 mol/L

Tableau IV-3 : Concentrations en réactifs et en électrolytes après mélange utilisées pour réaliser les simulations en réacteur continu.

Le paramètre  $k$  étant difficilement accessible expérimentalement, celui-ci est fixé à  $10^5$  pour les besoins de la simulation. Néanmoins, une estimation de ce paramètre est donnée dans le chapitre suivant (Cf. Chapitre V.2.1 page 126).

#### 4.1.1 Choix du nombre de classes dans l'intervalle de taille

Le choix du nombre de classes de taille est important pour optimiser le temps de calcul et garantir la précision des résultats. Dans la mesure où une intégration numérique est nécessaire pour déterminer la distribution de taille (Cf. (Eq. IV.9)), le nombre d'intervalles doit être choisi de façon à limiter l'erreur sur le calcul de l'intégrale. Dans cet optique, nous avons choisi un intervalle de taille discrétisé logarithmiquement, c'est-à-dire que chaque décade est divisée en un même nombre d'intervalles. Pour observer l'influence du nombre d'intervalles choisis par décade, 5 simulations sont effectuées pour un temps de passage de 10min et pour une vitesse d'agitation de 300 tours/min. L'évolution de la sursaturation est présentée en fonction du nombre d'intervalles par décade (Cf. Figure IV-8).

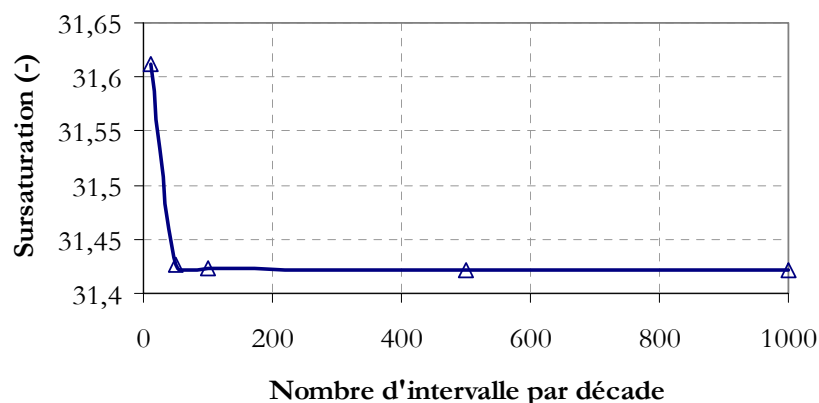


Figure IV-8 : Evolution de la sursaturation en fonction du nombre d'intervalle choisi par décade ( $\tau = 10\text{min}$ ,  $N = 300\text{tours/min}$ ).

Le graphique de la Figure IV-8 montre qu'entre 100 et 1000 intervalles, la sursaturation n'évolue plus significativement. La même évolution est observée pour la taille moyenne des cristaux et la concentration en strontium en solution.

Les expériences présentées par la suite sont réalisées en utilisant 500 classes dans chaque décade de l'intervalle de taille.

#### 4.1.2 Influence du temps de passage

Les simulations présentées en Figure IV-9 montrent que la sursaturation diminue d'un facteur 2 entre 5min et 1h de temps de passage tout paramètres égaux par ailleurs. En effet, quand le temps de passage augmente, i.e. quand le débit de traitement diminue, la conversion de la réaction de précipitation augmente, ce qui provoque une diminution de la sursaturation. Cela a pour conséquence une diminution de la cinétique de nucléation et donc une augmentation de la taille des précipités de 18 à 21,5 $\mu\text{m}$  entre 5min et 1h.

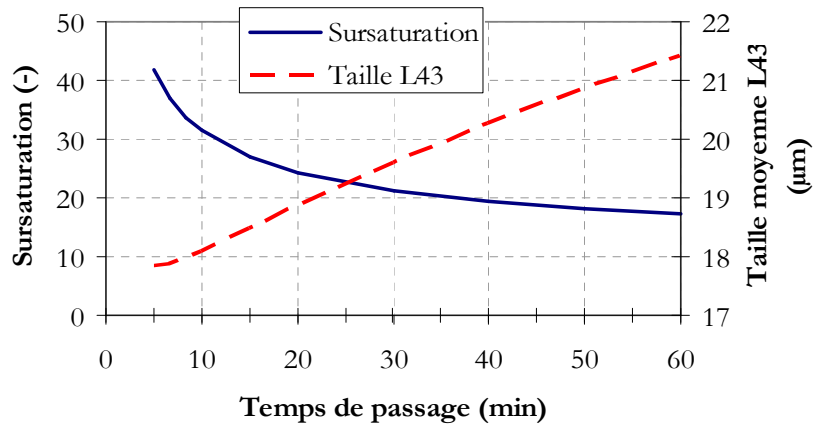


Figure IV-9 : Simulation de l'évolution de la sursaturation et de la taille moyenne en masse des cristaux en fonction du temps de passage (N=300tours/min).

Les distributions de taille en nombre obtenues pour cinq temps de passage sont présentées en Figure IV-10.

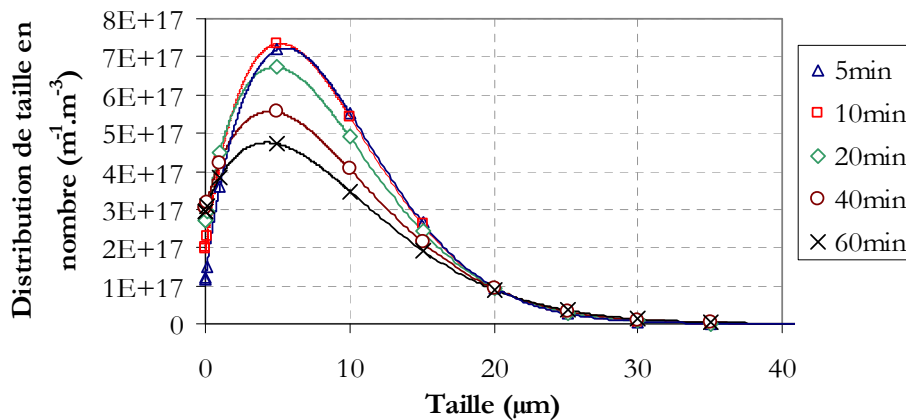


Figure IV-10 : Distributions de taille en nombre simulées en réacteur continu pour différents temps de passage (N=300tours/min).

Cette figure montre que l'augmentation de taille moyenne des cristaux est principalement due à l'élargissement de la distribution de taille des cristaux.

Par ailleurs, la Figure IV-11 montre que la prise en compte de la contribution diffusionnelle de la vitesse de croissance a pour conséquence une chute de la vitesse de croissance avec la taille des cristaux pour un temps de passage donnée.

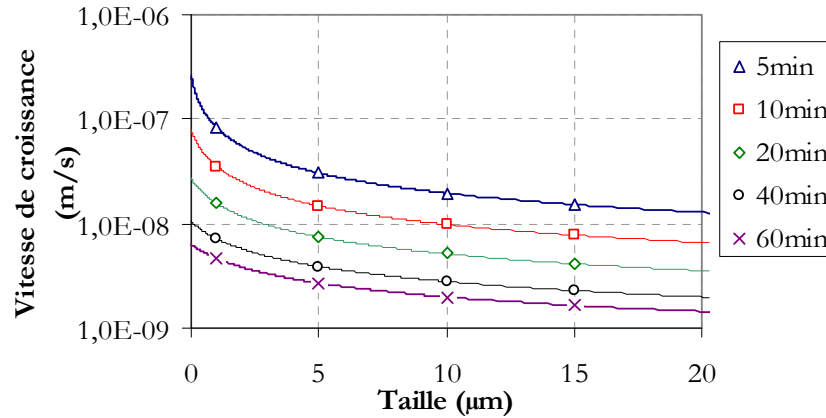


Figure IV-11 : Simulation de l'évolution de la vitesse de croissance en fonction de la taille des cristaux pour 5 temps de passage (N=300tours/min).

A l'origine de cette évolution, il y a la diminution du coefficient de transfert de matière avec l'augmentation de la taille des cristaux. Par ailleurs, la comparaison des courbes de la Figure IV-11 indique que la vitesse de croissance diminue avec le temps de passage sous l'effet de la diminution de la sursaturation.

Afin de révéler cette diminution, il est intéressant de calculer une vitesse de croissance moyenne de la population de cristaux. Pour cela, une moyenne est calculée selon la formule suivante :

$$G_{moy} = \frac{1}{m_0} \cdot \int_{L_{crit}}^{\infty} \psi(L) \cdot G(L) \cdot dL \quad (\text{Eq. IV.42})$$

où  $G_{moy}$  désigne la vitesse de croissance moyenne ;  $m_0$  le moment d'ordre 0 de la distribution de taille en nombre  $\psi$  ;  $\Delta L_i$  la largeur de la classe de taille  $i$ .

Cette moyenne permet de pondérer la vitesse de croissance de chaque classe de taille avec le nombre de cristaux présent de chaque classe. La Figure IV-12 présente l'évolution obtenue en fonction du temps de passage. Cette figure montre la chute d'un facteur 10 de la vitesse de croissance moyenne entre 5min et 1h de temps de passage.

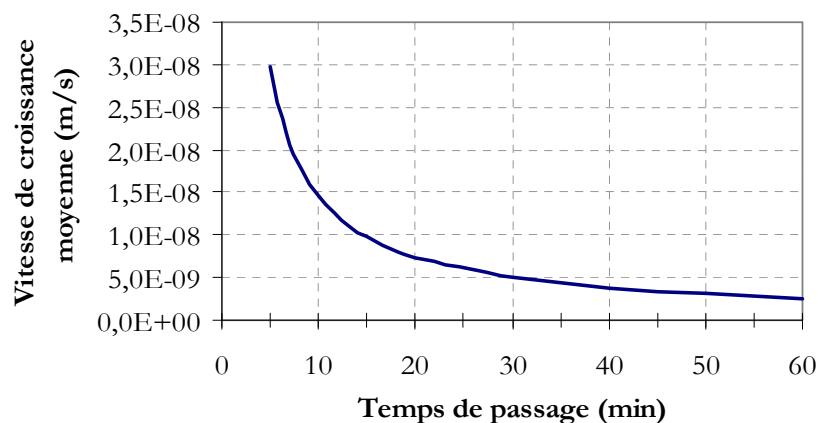


Figure IV-12 : Evolution de la vitesse de croissance moyenne en fonction du temps de passage. La moyenne est calculée avec (Eq. IV.42).



Comme la Figure IV-11 l'a montré, la vitesse de croissance diminue avec la taille des particules. Cela traduit une évolution du régime de fonctionnement du système. Pour déterminer ce dernier, et en particulier quantifier la contribution diffusionnelle, la Figure IV-13 présente l'évolution du facteur d'efficacité en fonction de la taille des cristaux pour 5 temps de passage. Ce paramètre est le rapport de la vitesse de croissance réelle et de la vitesse de croissance maximale (vitesse en l'absence de limitation diffusionnelle) (Cf. Chapitre II.1.3.2.3 page 22).

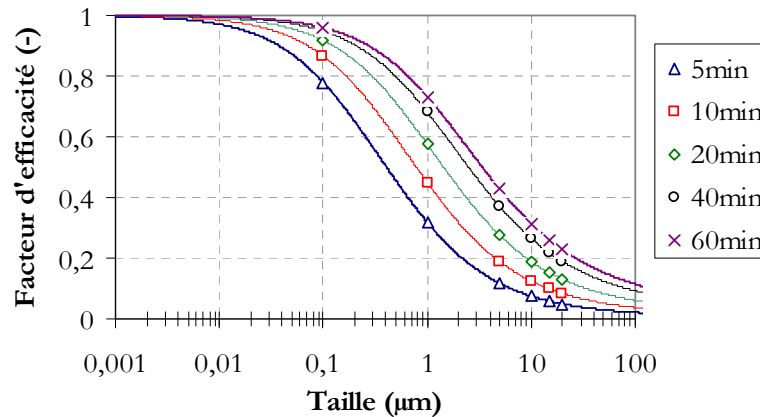


Figure IV-13 : Simulation de l'évolution du facteur d'efficacité en fonction de la taille des particules pour 5 temps de passage (N=300tours/min).

Le facteur d'efficacité associé aux cristaux de taille inférieure à  $0,03\mu\text{m}$  est supérieur à 0,9, ce qui signifie que le système est dominé par le régime d'intégration. Au-delà de  $100\mu\text{m}$ , le facteur d'efficacité devient inférieur à 0,1, le régime diffusionnel devient alors prédominant. Entre  $0,03$  et  $100\mu\text{m}$ , le système fonctionne donc en régime intermédiaire et les régimes d'intégration et de diffusion doivent être pris en compte simultanément dans le calcul de la vitesse de croissance.

La Figure IV-14 montre que d'après le modèle de coprécipitation (Eq. IV.24), le temps de passage influence la décontamination.

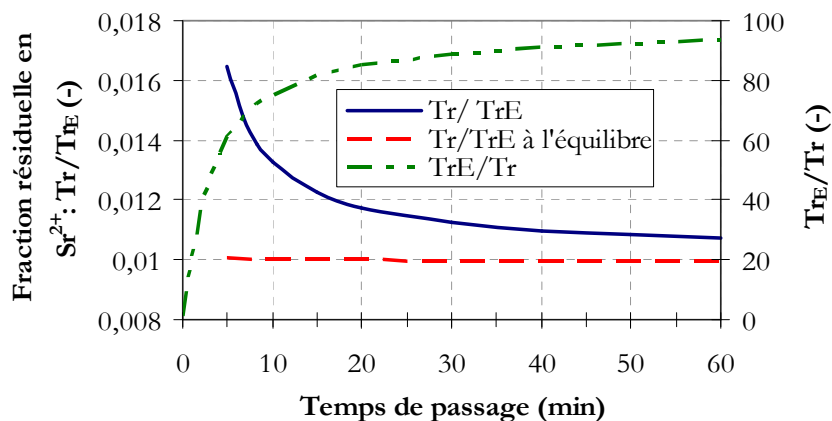


Figure IV-14 : Simulation de l'évolution du rapport des concentrations en strontium de sortie et d'entrée dans le réacteur continu en fonction du temps de passage entre 5min et 1h et comparaison avec la valeur du rapport de concentration calculée dans l'hypothèse de l'équilibre d'adsorption (Eq. IV.17) (N=300tours/min).

Plus le temps de passage est long et plus la quantité de strontium coprécipité est importante. Entre 5min et 1h de temps de passage, le modèle prévoit une chute de la concentration en strontium en solution d'environ 35%.

La diminution de la fraction résiduelle en strontium est parfaitement corrélée avec la diminution de la vitesse de croissance des cristaux (Cf. Figure IV-12). Le modèle met donc en évidence une amélioration de l'efficacité du traitement quand la vitesse de croissance est lente.

Par ailleurs, la Figure IV-14 montre également que l'augmentation du temps de passage permet de s'approcher de l'état d'équilibre défini par la relation (Eq. IV.17). Nous rappelons que cette équation est valable quand l'équilibre d'adsorption du strontium est atteint avant la formation d'une nouvelle couche de  $\text{BaSO}_4$  à la surface du précipité. La valeur de concentration déterminée par (Eq. IV.17) représente donc la quantité maximale de strontium qu'il est possible d'extraire en réacteur continu.

Enfin, la Figure IV-14 indique que l'inverse de la concentration en strontium en solution, i.e. le facteur de décontamination (Cf. 2.3.2 page 83), varie quasi linéairement pour les temps de passage inférieurs à environ 5min, puis tend vers une asymptote défini par la concentration à l'équilibre.

#### 4.1.3 Influence de la puissance dissipée par agitation

De la même manière que pour le temps de passage, il est intéressant d'évaluer l'influence de la puissance dissipée par agitation sur les caractéristiques de la distribution de taille et *in fine* sur la décontamination en strontium. La Figure IV-15 présente les évolutions de la sursaturation et de la taille des cristaux en fonction de la puissance dissipée par agitation pour un temps de passage de 10min.

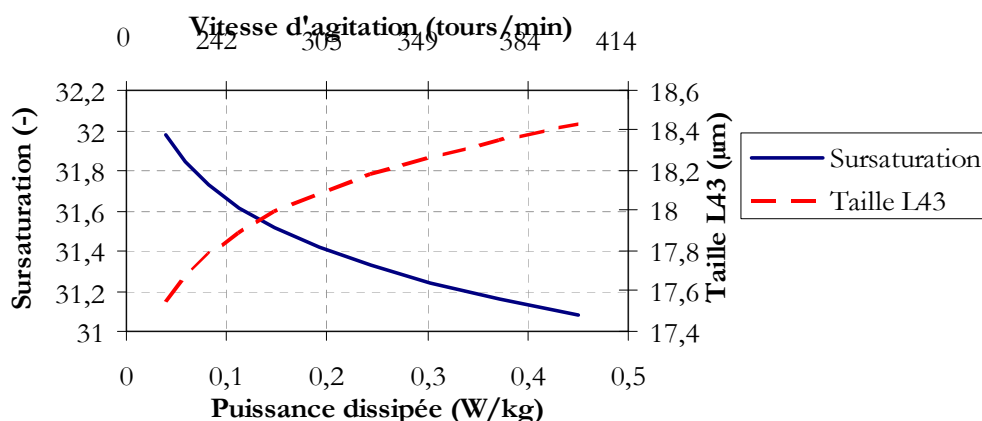


Figure IV-15 : Simulation de l'évolution du rapport de sursaturation et de la taille moyenne en masse des cristaux en fonction de la puissance dissipée par agitation ( $\tau = 10\text{min}$ ).

L'augmentation de la puissance dissipée entre 0,039 et 0,45W/kg provoque une légère diminution de la sursaturation. Cela induit une diminution de la cinétique de nucléation et donc une augmentation de la taille moyenne des cristaux : de 31,2 à 32µm

Néanmoins, l'effet de la puissance dissipée diffère selon la taille des cristaux. D'après le graphique de la Figure IV-16, pour les particules de taille supérieure à 5µm, l'amélioration du transfert de matière à puissance dissipée importante prend le pas sur la diminution de la

sursaturation et conduit à une augmentation de la vitesse de croissance. Pour les particules de taille inférieure à  $5\mu\text{m}$ , la vitesse de croissance diminue avec l'augmentation de la puissance dissipée.

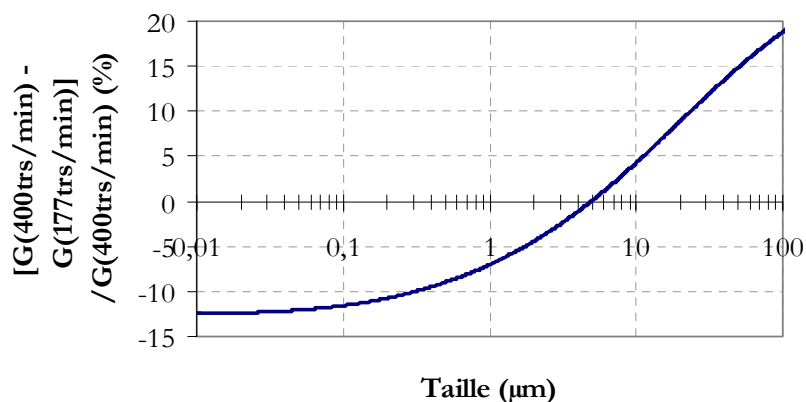


Figure IV-16 : Ecart entre les vitesses de croissance calculées à 177tours/min ( $0,039\text{W/kg}$ ) et 400tours/min ( $0,45\text{W/kg}$ ) ( $\tau = 10\text{min}$ ).

La vitesse de croissance moyenne calculée par (Eq. IV.42) augmente très faiblement dans la gamme de puissance dissipée étudiée : entre  $1,42 \times 10^{-8}$  et  $1,43 \times 10^{-8}$  m/s.

De la variation de la vitesse de croissance et du coefficient de transfert de matière, il résulte une faible diminution de la concentration en strontium en solution (2%) (Cf. Figure IV-17).

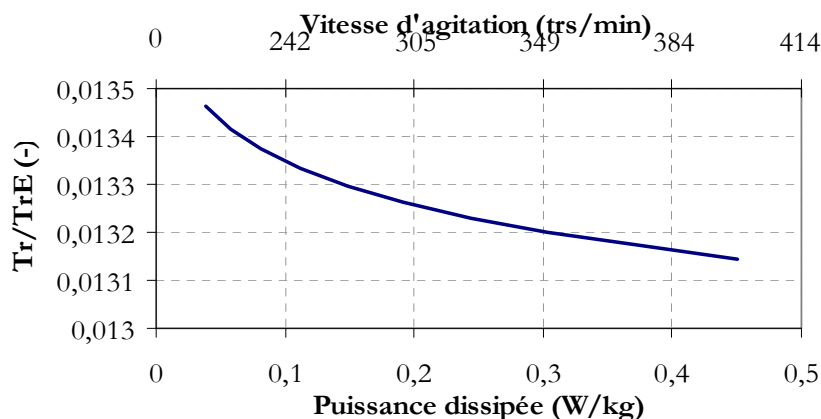


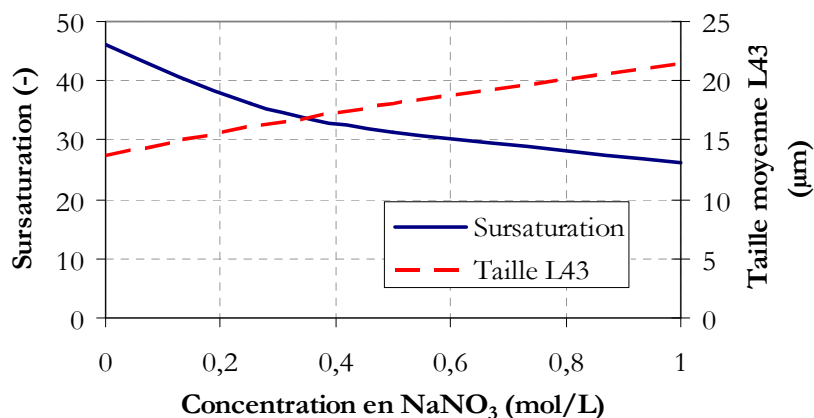
Figure IV-17 : Simulation de l'évolution du rapport des concentrations en strontium à la sortie et à l'entrée du réacteur continu en fonction de la puissance dissipée par agitation ( $\tau = 10\text{min}$ ).

Tous ces résultats de simulations tendent à montrer que pour la population de particules simulées, l'influence de la puissance dissipée sur l'efficacité de décontamination est faible.

#### 4.1.4 Influence de la force ionique du milieu

Dans la mesure où les paramètres cinétiques utilisés dans cette étude ont été déterminés par Aoun (1996) en présence des seuls contre-ions des réactifs, il est important d'identifier l'effet de la présence du nitrate de sodium dans le cadre de la simulation.

La Figure IV-18 indique que la présence d'un électrolyte, en faisant chuter les coefficients d'activité des espèces en solution, réduit la sursaturation. Cela a pour conséquence une augmentation de la taille moyenne des cristaux.



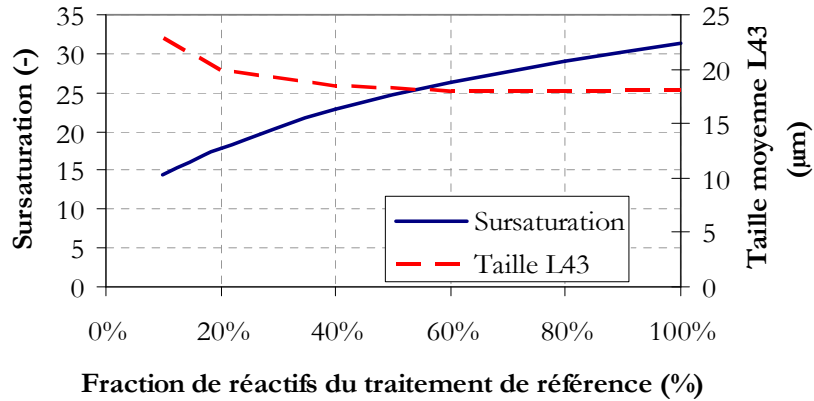
**Figure IV-18 : Simulation de l'évolution de la sursaturation et de la taille moyenne en masse en fonction de la concentration en  $\text{NaNO}_3$  dans le réacteur continu ( $\tau = 10\text{min}$  et  $N = 300\text{trs/min}$ ).**

Cette évolution n'est pas celle qui est observée dans la littérature (Cf. Chapitre III.1.6.2 page 58). En effet, celle-ci rapporte une diminution de la taille des particules en présence d'un électrolyte sodé. L'écart avec l'expérience s'explique par le fait que le modèle ne prend pas en compte l'influence de l'électrolyte sur les paramètres des lois de nucléation et de croissance. En particulier, la présence d'un électrolyte diminue la tension de surface liquide/solide et selon la théorie classique de la nucléation, cela provoque une augmentation de la cinétique de nucléation. Les simulations peuvent donc être comparées entre elles quand elles ont été réalisées avec la même concentration en électrolyte.

#### 4.1.5 Influence de la quantité de $\text{BaSO}_4$ produite

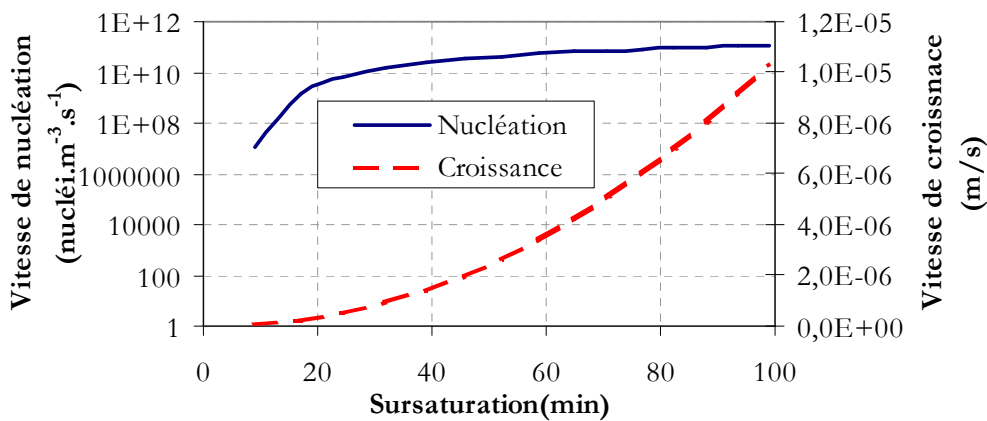
Afin de montrer la relation entre la quantité de  $\text{BaSO}_4$  produit et la décontamination, une série de simulations est réalisée pour différentes fractions de la quantité de réactifs jusqu'alors utilisée. Par exemple, les concentrations d'un traitement à 10% sont  $1,92 \times 10^{-3}$  mol/L en nitrate de baryum et  $9,36 \times 10^{-3}$  mol/L en sulfate de sodium après mélange, soit des concentrations divisées par 10 par rapport aux concentrations de référence présentées dans le Tableau IV-3. Pour ces simulations, tous les autres paramètres sont fixés.

La Figure IV-19 montre que la sursaturation augmente d'un facteur 2 quand la concentration en baryum augmente d'un facteur 10.



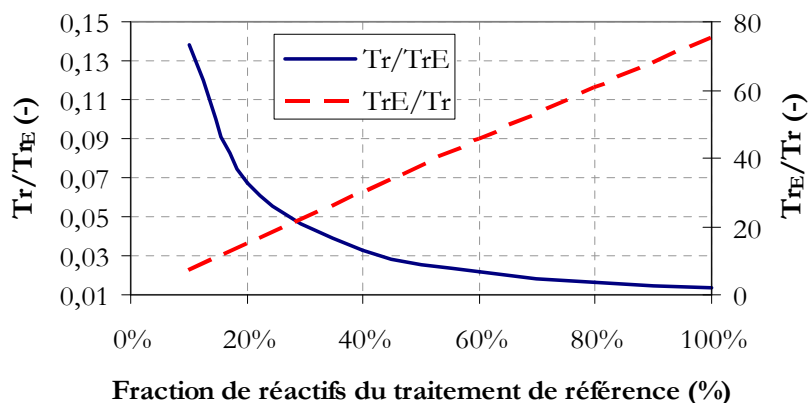
**Figure IV-19 : Evolution simulée de la sursaturation et de la taille moyenne des cristaux en fonction de la fraction en réactifs utilisées dans le réacteur continu. Les concentrations de référence sont celles présentées dans le Tableau IV-3 ( $\tau = 10\text{min}$  et  $N = 300\text{trs/min}$ ).**

Néanmoins, la taille des cristaux n'évolue plus après  $0,01\text{mol/L}$  du fait de la faible variation de la vitesse de nucléation pour les sursaturations supérieures à 25 (Cf. Figure IV-20).



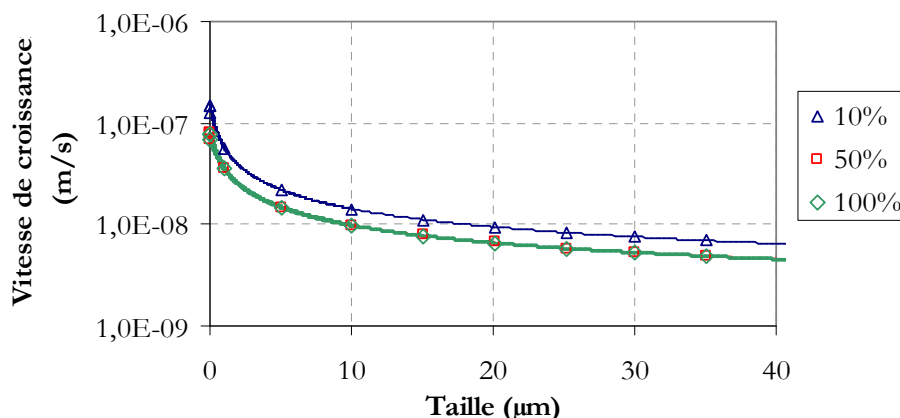
**Figure IV-20 : Cinétique de nucléation et de croissance d'après Aoun (1996) en fonction de la sursaturation pour un rapport stoechiométrique égal à 0,205.**

En outre, la Figure IV-21 montre que la concentration en strontium dans la phase liquide est une fonction inverse de la concentration en  $\text{BaSO}_4$  formé dans le réacteur. En effet, l'inverse de la concentration en strontium, i.e. le facteur de décontamination (Cf. 2.3.2 page 83), évolue linéairement en fonction de la concentration en sulfate de baryum.



**Figure IV-21 : Evolution simulée du rapport des concentrations en strontium de sortie et d'entrée en fonction de la fraction en réactifs utilisée dans le réacteur continu. Les concentrations de référence sont celles présentées dans le Tableau IV-3 ( $\tau = 10\text{min}$  et  $N = 300\text{trs/min}$ ).**

Un écart à la linéarité aurait pu être observé dans le cas d'une variation importante de la vitesse de croissance. Mais comme le montre la Figure IV-22, l'évolution de la vitesse de croissance des précipités avec la quantité de  $\text{BaSO}_4$  est faible.



**Figure IV-22 : Vitesse de croissance en fonction de la taille des précipités pour 3 fractions en réactifs dans le réacteur continu. Les concentrations de référence sont celles présentées dans le Tableau IV-3. ( $\tau = 10\text{min}$  et  $N = 300\text{trs/min}$ ).**

Cette figure montre plus particulièrement que pour une fraction supérieure à 50%, la variation de la vitesse de croissance est très faible. La cinétique d'incorporation du strontium est donc très proche pour des fractions en  $\text{BaSO}_4$  supérieure à 50%.

En conclusion, selon le modèle, la concentration en strontium en solution est inversement proportionnelle à la quantité de  $\text{BaSO}_4$  produit dans le réacteur.

## 4.2 Réacteur semi-fermé

Les paramètres utilisés pour réaliser les simulations en réacteur semi-fermé sont les mêmes que ceux utilisés pour les simulations en réacteur continu (Cf. Tableau IV-2). Les concentrations en réactifs utilisées pour réaliser les simulations en réacteur semi-fermé sont présentées dans le Tableau IV-4. Ces concentrations conduisent à la formation de la même quantité de sulfate de baryum qu'en réacteur continu. Ici, les concentrations sont celles des

solutions avant mélange. Pour la solution de sulfate, il s'agit de la concentration initiale de la solution dans le réacteur et pour la solution de baryum, il s'agit de la concentration de la solution injectée. Malgré cela, le réacteur est toujours supposé être parfaitement mélangé. La concentration de la solution de baryum n'a donc pas d'effet sur le résultat de la simulation, seul le débit molaire d'introduction importe. Par ailleurs, la simulation tient compte de la variation de volume (6,6%) au cours du temps occasionnée par l'introduction de la solution de baryum.

Concentrations des réactifs et en électrolyte en réacteur semi-fermé	
Concentration de la solution de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ injectée	0,291 mol/L
Concentration initiale de la solution de $\text{Na}_2\text{SO}_4$	0,1 mol/L
Concentration initiale en $\text{NaNO}_3$	0,5 mol/L
Volume initial du réacteur	2,335 L
Volume de solution de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ injectée	0,165 L

Tableau IV-4 : Paramètres utilisés pour réaliser les simulations en réacteur semi-fermé.

## 4.2.1 Ajustement du nombre de classes de taille et du pas de temps

### 4.2.1.1 Intervalle de taille

L'influence du choix du pas de discrétisation de l'intervalle de taille  $h$  (Cf. 3.1.2.2) est mis en évidence à l'aide de 3 simulations réalisées avec des pas de 2,5 ; 5 et 10 Angstrom respectivement (tout paramètres égaux par ailleurs). La Figure IV-23 présente l'évolution de la sursaturation en fonction du temps obtenue pour les trois simulations.

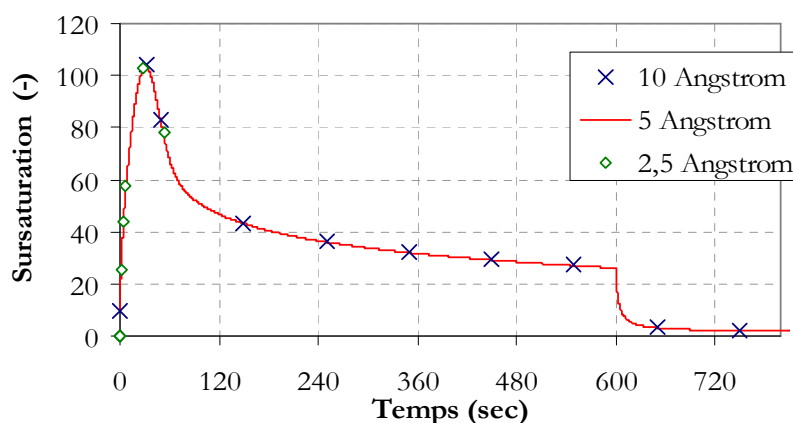


Figure IV-23 : Choix du pas de discrétisation de l'intervalle de taille : comparaison de l'évolution de la sursaturation pour 3 pas : 2,5 ; 5 et 10 Å ( $t_{inj} = 10\text{min}$  ;  $N = 300\text{tours/min}$ ).

Cette figure montre que l'influence du pas  $h$  sur la sursaturation dans gamme comprise entre 2,5 et 10 Angstrom est faible. Le Tableau IV-5 regroupe les différences entre les courbes présentées dans la Figure IV-23 ainsi que la différence de taille moyenne et les temps de calcul correspondant (Pentium IV 3GHz). Ce dernier est particulièrement sensible au pas du vecteur taille. En effet, la simulation réalisée avec un pas de 2,5 Å a dû être stoppée après 135h, tandis qu'un pas de 1nm permet de réduire le temps de calcul d'un facteur 3 par rapport à la simulation réalisée avec un pas de 5 Angstrom.

Par ailleurs, une différence de 12% sur la taille moyenne est observée au maximum de sursaturation quand le pas est réduit de 10 à 2,5 Å.

	2,5 Å	5 Å	10 Å
<b>Temps de calcul</b>	>135h	50h	17h30
<b>Date du maximum de sursaturation</b>	27,8 s	31,3 s	31,5 s
<b>Sursaturation maximum</b>	102,9	103,4	104,2
<b>Taille moyenne <math>L_{43}</math> au maximum de sursaturation</b>	4,13 $\mu\text{m}$	4,69 $\mu\text{m}$	4,72 $\mu\text{m}$
<b>Sursaturation à <math>t = 10\text{min}</math></b>	-	27,19	26,30
<b>Taille moyenne <math>L_{43}</math> à <math>t = 10\text{min}</math></b>	-	11,61 $\mu\text{m}$	11,77 $\mu\text{m}$

Tableau IV-5 : Points caractéristiques des courbes présentées en Figure IV-23.

Cette série de simulation met en avant la forte influence du pas de discrétisation de l'intervalle de taille sur le temps de calcul et sur la précision des résultats.

Dans les simulations effectuées par la suite, nous adoptons un compromis entre temps de calcul et précision des résultats en choisissant des classes de taille de 5 Angstrom de largeur.

#### 4.2.1.2 Pas de temps

Pour mémoire, deux pas de temps sont définis dans l'algorithme de résolution du bilan de population : le pas  $k$  utilisé dans le schéma haute résolution qui est ajusté pour satisfaire la condition de stabilité du schéma et le pas de temps  $K$  pendant lequel la sursaturation est supposée constante (Cf. 3.1.2.6 page 91). Le pas  $k$  est pris égal à 80% de la valeur limite définie par la condition de Courant-Friedrichs-Levy (Eq. IV.35).

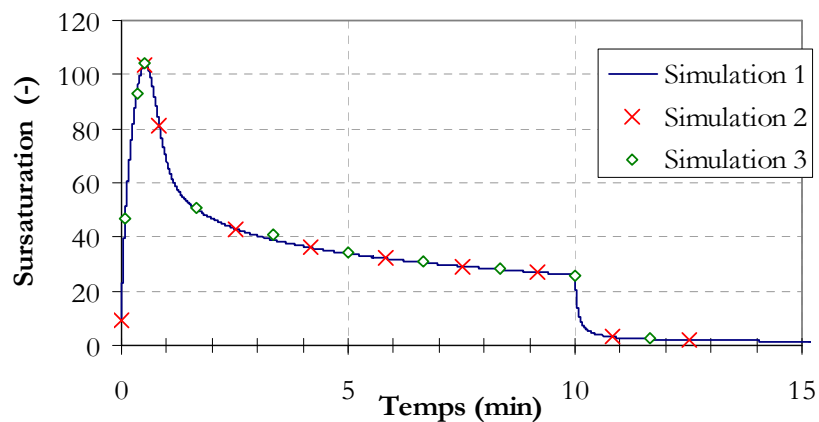
Le pas  $K$  est quant à lui ajusté en fonction de la cinétique de variation de la sursaturation dans le temps. Si la cinétique est rapide, le pas de temps  $K$  est court de façon à rendre compte de l'augmentation rapide du nombre de nucléi produits. Pour cela, un écart de sursaturation maximum est imposé entre deux pas de temps successifs. Pour tester l'influence de cet écart maximum de sursaturation et du pas maximum attribué en cas d'évolution lente de la sursaturation, trois simulations sont effectuées. Les paramètres utilisés dans ces simulations sont présentés dans le Tableau IV-6.



	<b>Ecart de sursaturation maximum entre 2 pas de temps</b>	<b>Pas de temps <math>K</math> maximum</b>
<b>Simulation 1</b>	0,1	0,1
<b>Simulation 2</b>	0,5	0,2
<b>Simulation 3</b>	1	0,5

**Tableau IV-6 : Paramètres des simulations réalisées pour tester l'influence du pas de temps sur la simulation en réacteur semi-fermé.**

La Figure IV-24 montre qu'il a un écart très faible entre les sursaturations calculées lors des trois simulations.



**Figure IV-24 : Choix du pas de temps dans la résolution du bilan de population en réacteur semi-fermé : évolution de la sursaturation en fonction du temps avec le pas de temps défini par les paramètres du Tableau IV-6 ( $t_{inj} = 10\text{min}$  ;  $N = 300\text{tours/min}$ ).**

Le Tableau IV-7 rassemble les caractéristiques des trois courbes présentées en Figure IV-24. Le nombre d'intervalles de temps jusqu'à 10min est multiplié par cinq quand la précision du calcul est affinée entre les simulations 1 et 3. Cette augmentation du nombre d'intervalles de temps provoque un allongement important du temps de calcul. Ainsi, environ 17h sont nécessaires pour réaliser la simulation 3 sur un ordinateur équipé d'un processeur Pentium IV 3GHz, ce temps est porté à 57 heures pour la simulation 1.

	Simulation 1	Simulation 2	Simulation 3
<b>Nombre d'intervalles de temps jusqu'à 10min</b>	6974	3374	1307
<b>Date du maximum</b>	31,25s	31,30s	31,63s
<b>Maximum de sursaturation</b>	103,72	103,45	104,06
<b>Sursaturation à t = 10min</b>	25,73	26,02	25,65
<b>Temps de calcul</b>	57h	50h	17h

Tableau IV-7 : Points caractéristiques des courbes présentées en Figure IV-24.

Néanmoins, les trois simulations décrivent parfaitement l'évolution de la sursaturation. La position du maximum de sursaturation est proche dans les trois simulations. Il en est de même pour le maximum de sursaturation atteint (0,3%). A la fin de l'injection de la solution de baryum, un écart faible (0,3%) est obtenu entre les simulations 1 et 3, cet écart est plus important entre les simulations 1 et 2, environ 1,1%. Les écarts correspondant sur les cinétiques de nucléation et de croissance sont respectivement de 3,9% et de 4,6%.

En conclusion, les trois couples de paramètres testés permettent une description précise de la distribution. Il est ainsi montré que des simulations peuvent être effectuées en un temps court avec une bonne précision. Néanmoins, les simulations présentées par la suite sont réalisées avec les paramètres de la simulation 2

#### 4.2.2 Simulation dans les conditions de référence

La simulation 2 présentée dans le paragraphe précédent est maintenant détaillée. La Figure IV-24 présente l'évolution de la sursaturation dans le réacteur semi-fermé en fonction du temps. Il apparaît que la sursaturation augmente tout d'abord rapidement pour atteindre un maximum à environ 30 secondes. (La limite de validité des relations d'Aoun (1996), à savoir une sursaturation de 100, n'est que très peu dépassée). Ensuite, la sursaturation chute rapidement jusque 2min puis évolue lentement jusqu'à la fin de l'injection du baryum. La forte augmentation de la sursaturation dans les premiers instants est favorisée par le fort excès de sulfate. Cette phase est à l'origine de la production d'un grand nombre de nucléi. Ceci est confirmé par la Figure IV-25 qui présente l'évolution de la taille moyenne et du nombre de précipité en fonction du temps.

Ensuite, une fois une population de cristaux établies, les surfaces en croissance consomment l'essentiel de la matière, ce qui fait chuter la sursaturation et ralentir l'augmentation du nombre de cristaux.

A la fin de l'injection, la sursaturation chute très rapidement : elle est inférieure à 3 une minute après la fin de l'injection. Par conséquent, le nombre de cristaux et leur taille moyenne n'évolue plus (Cf. Figure IV-25).

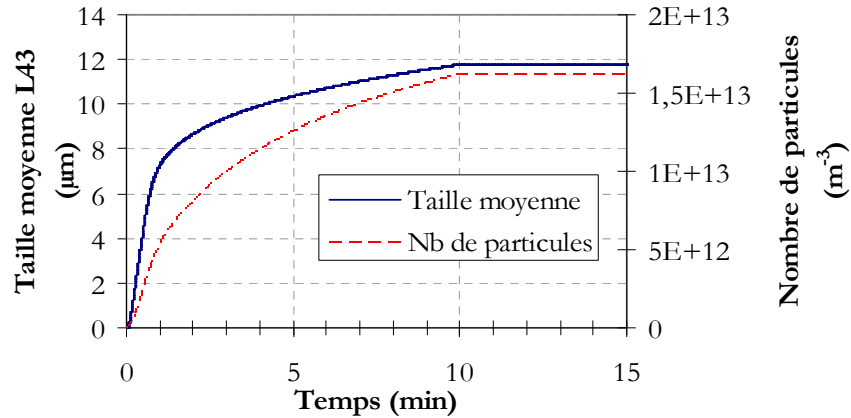


Figure IV-25 : Evolution simulée de la taille moyenne et du nombre de particules dans le réacteur semi-fermé ( $t_{inj} = 10\text{min}$  ;  $N = 300\text{tours/min}$ ).

L'évolution de la distribution de taille est présentée en Figure IV-26.

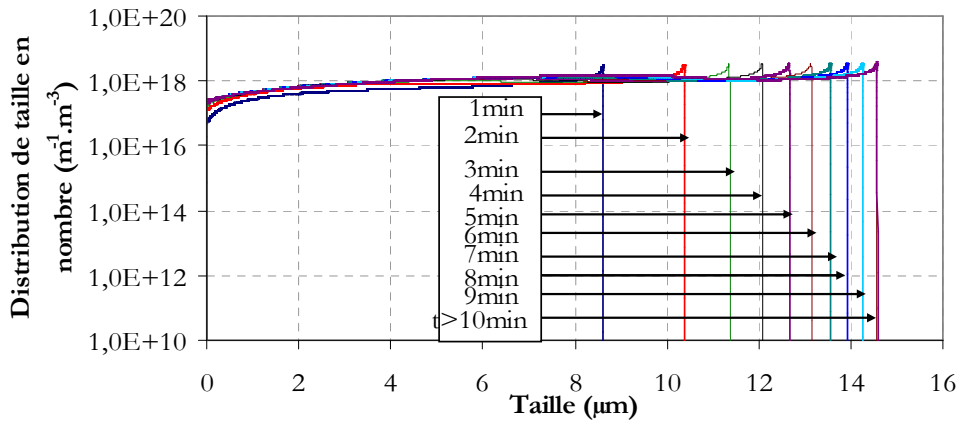


Figure IV-26 : Distributions de taille en nombre en fonction du temps en réacteur semi-fermé ( $t_{inj} = 10\text{min}$  ;  $N = 300\text{tours/min}$ ).

Cette figure met en évidence une croissance très rapide des particules au cours de la première minute. Cette observation est confirmée par la Figure IV-27, qui présente l'évolution de la vitesse de croissance moyenne calculée selon à la formule (Eq. IV.42). Une chute d'un facteur 10 de la vitesse de croissance est observée entre la première minute et la fin de l'injection. A la fin de l'injection, la vitesse de croissance chute très rapidement : 2min après la fin de l'injection, la vitesse de croissance moyenne est égale à  $5 \times 10^{-13}$  m/s.

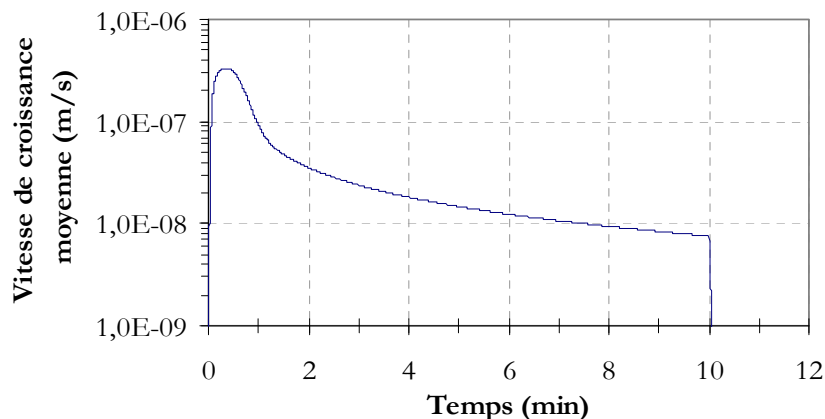


Figure IV-27 : Evolution de la vitesse de croissance moyenne en fonction du temps pendant la phase d'injection dans le réacteur semi-fermé. La moyenne est calculée avec (Eq. IV.42) ( $t_{inj} = 10\text{min}$  ;  $N = 300\text{tours/min}$ ).

La Figure IV-28 présente l'évolution de la concentration en strontium dans le réacteur rapportée à la concentration initiale ainsi que l'évolution de la fraction de strontium coprécipité correspondante en fonction du temps. Cette figure montre que 99,5% du strontium est coprécipité après 1min30. Ensuite la concentration en strontium chute encore pour atteindre une valeur très faible en fin d'injection. Après la fin de l'injection du baryum, la concentration en strontium n'évolue plus.

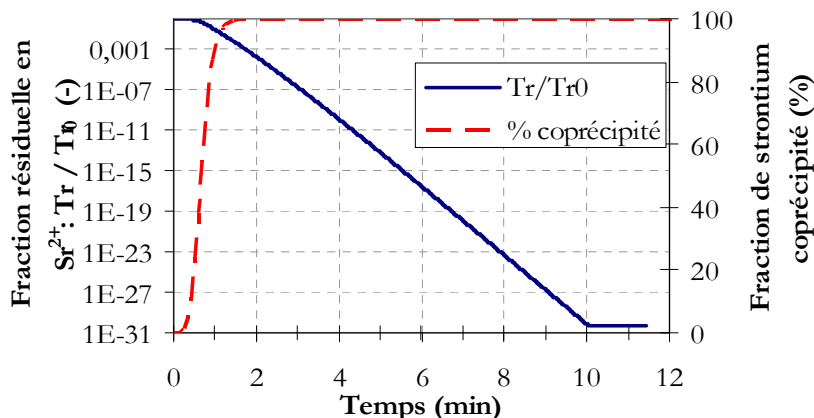


Figure IV-28 : Evolution du rapport des concentrations en strontium dans le réacteur et initiale en fonction du temps et évolution de la fraction de strontium coprécipité en fonction du temps ( $t_{inj} = 10\text{min}$  ;  $N = 300\text{tours/min}$ ).

La Figure IV-29 indique que la rapide augmentation de la quantité de strontium coprécipité coïncide avec l'augmentation du moment d'ordre 2 de la distribution (Cf. Figure IV-29). Ce moment quantifie la surface développée par les cristaux en solution.

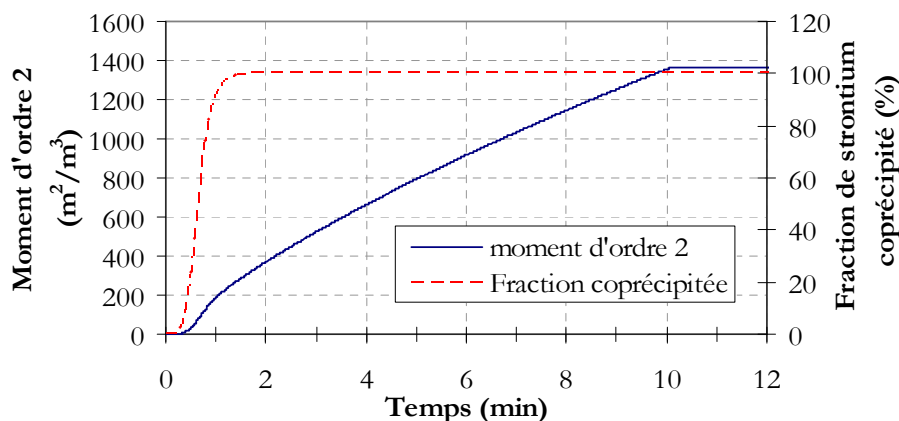


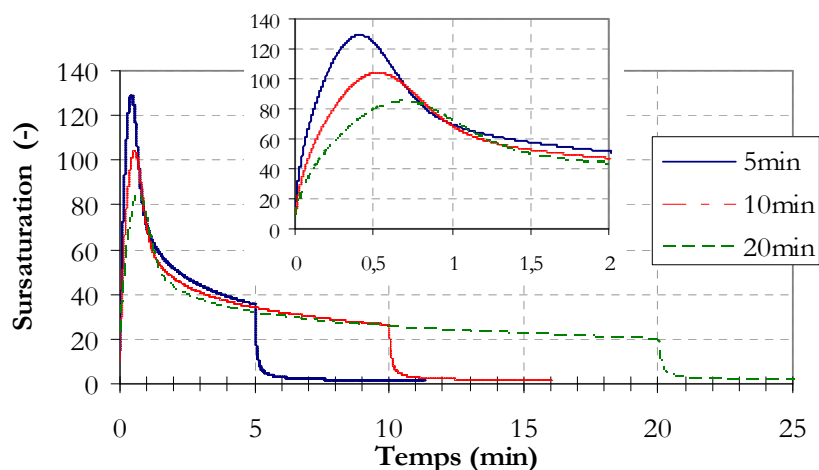
Figure IV-29 : Comparaison des évolutions temporelles du moment d'ordre 2 de la distribution de taille et de la fraction en strontium coprécipité.

En conclusion, pour les mêmes paramètres, les simulations de la décontamination en réacteur continu et semi-fermé mettent en évidence des efficacités très différentes dans les deux configurations. Pour mémoire, la fraction résiduelle de strontium en solution calculée pour le réacteur continu est de 0,0107. La mise en œuvre semi-fermé se révèle être beaucoup plus performante avec un fraction résiduelle égale à  $10^{-31}$ . Cette différence d'efficacité est intrinsèque au fonctionnement des réacteurs (Villermaux, 1995). En effet, dans le réacteur continu, la réaction a lieu sur un mélange ayant la composition de sortie, donc très appauvri en strontium, alors qu'en réacteur semi-fermé, la concentration initialement importante en strontium permet une cinétique de réaction (d'incorporation) rapide.

#### 4.2.3 Influence du temps d'injection de la solution de nitrate de baryum

La Figure IV-30 met en évidence l'influence du temps d'injection sur l'évolution de la force motrice de la précipitation. L'évolution générale de la sursaturation pour des temps d'injection de 5, 20 et 60min reste la même que celle présentée pour l'expérience de référence (Temps d'injection de 10min). Le maximum de sursaturation atteint pendant la phase d'injection décroît avec le temps d'injection : de 128,6 pour une injection en 5min à 84,7 pour une injection en 20min (Cf. Figure IV-30).

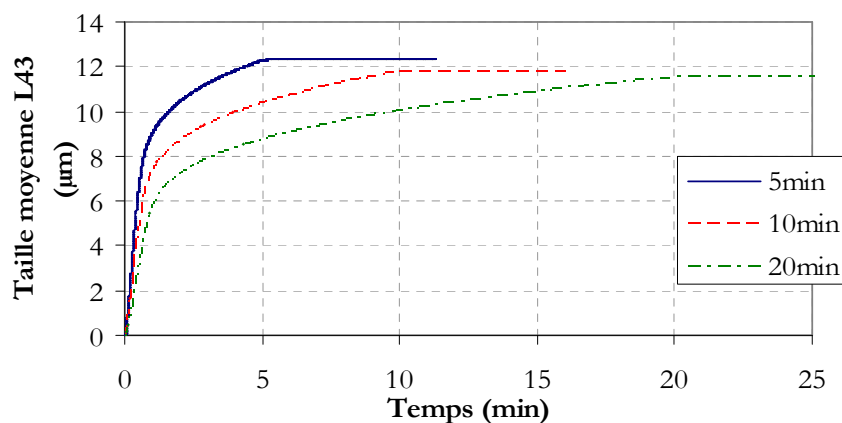
Avec une sursaturation d'environ 130, la simulation de l'injection en 5min nécessite l'extension de la loi d'Aoun (1996) hors de son intervalle de validité.



**Figure IV-30 : Evolution simulée de la sursaturation en fonction du temps dans le réacteur semi-fermé pour 3 temps d'injection : 5min, 10min et 20min. Le volume de solution de baryum injecté est le même, seul le débit d'introduction est ajusté. Un agrandissement de la zone comprise entre 0 et 100 s est proposé en encart ( $N = 300\text{tours/min}$ ).**

De plus, le maximum de sursaturation est atteint plus tôt quand la durée de l'injection est courte : à 24,3s pour une injection en 5min et à 41,1s pour une injection en 20min. Cela s'explique par le fait que le débit molaire de baryum introduit dans le milieu est plus important quand la durée d'injection est courte.

Au-delà du maximum, après une chute importante, la variation de la sursaturation devient plus faible. Dans le cas de l'injection en 20min, entre 2 et 20min, la sursaturation décroît de 43 à 20.



**Figure IV-31 : Evolution simulée du diamètre moyen des cristaux de  $\text{BaSO}_4$  formés en réacteur semi-fermé pour 3 temps d'injection de la solution contenant  $\text{Ba}^{2+}$  ( $N = 300\text{tours/min}$ ).**

En outre, la différence entre les maxima de sursaturation atteints pendant la phase d'injection n'est pas à l'origine d'une augmentation importante de la cinétique de nucléation. Par conséquent, la durée de l'injection a une influence décisive sur le nombre de particules produites car ce dernier est obtenu en intégrant sur le temps le produit de la vitesse de nucléation et du temps. Par ailleurs, comme le montre la Figure IV-32, la vitesse moyenne de croissance est très proche pour les trois temps d'injection. Il en résulte que la taille moyenne des cristaux est légèrement décroissante : de  $12,1\mu\text{m}$  pour un temps d'injection de 5min à  $11,3\mu\text{m}$  pour une injection en 20min (Cf. Figure IV-31).

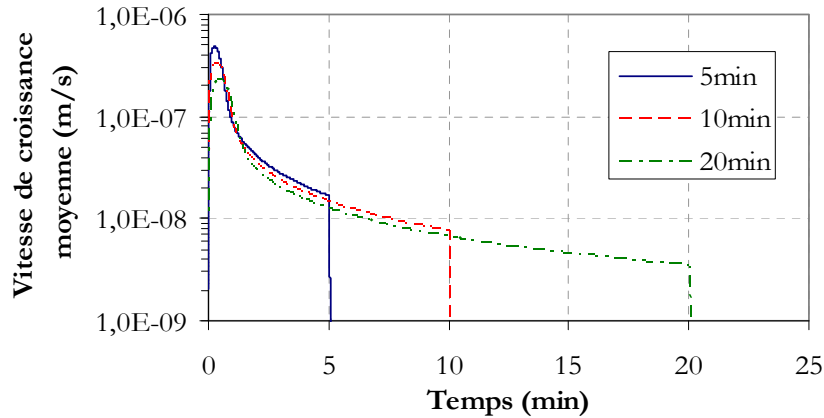


Figure IV-32 : Evolution simulée de la vitesse moyenne de croissance pendant la phase d'injection pour 3 temps d'injection : 5, 10 et 20min. La moyenne est calculée avec (Eq. IV.42) ( $N = 300$ tours/min).

La Figure IV-33 présente l'évolution de la concentration en strontium dans le réacteur semi-fermé en fonction du temps pour les 3 temps d'injection étudiés. Ce graphique montre que la décontamination est plus importante quand le temps d'injection est augmenté. En allongeant le temps de formation de la population de particules, l'équilibre d'adsorption est approché, ce qui favorise l'augmentation de la quantité incorporée.

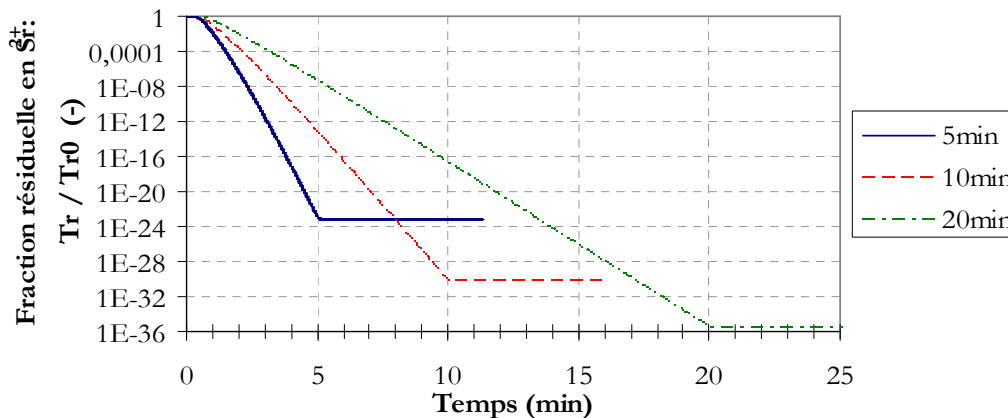


Figure IV-33 : Evolution simulée du rapport du concentration en strontium dans le réacteur et initiale en fonction du rapport temps / Temps d'injection pour 4 temps d'injection de la solution de baryum : 5, 10, 20 et 3600s ( $N = 300$ tours/min).

#### 4.2.4 Influence de la puissance dissipée par agitation

L'influence de la puissance dissipée par agitation est également simulée grâce au modèle. La Figure IV-34 montre qu'il y a un écart très faible entre les profils de sursaturation obtenu pour des puissances dissipées par agitation comprises entre 0,04 et 0,45W/kg. Au maximum, la sursaturation vaut 104,4 à 0,039W/kg et 103,1 à 0,45W/kg, soit un écart relatif de 1,3. A la fin de l'injection, la différence relative est plus faible, avec un écart de 0,7 (de 26,5 à 0,039W/kg et 25,8 à 0,45W/kg).

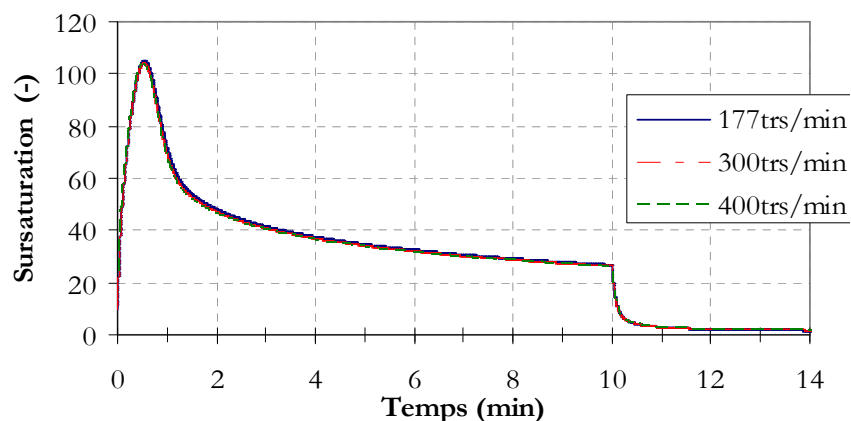


Figure IV-34 : Evolution simulée de la sursaturation en fonction du temps pour 3 puissances dissipées par agitation : 0,039W/kg (177trs/min), 0,17W/kg (300trs/min) et 0,45W/kg (400trs/min) ( $t_{inj} = 10\text{min}$ ).

Ce faible écart de sursaturation induit un faible écart sur la taille moyenne des cristaux formés (11,4 $\mu\text{m}$  à 0,039W/kg et 11,7 $\mu\text{m}$  à 0,45W/kg), sur les vitesses de croissance et *in fine* un très faible écart entre les profils de concentration en strontium (Cf. Figure IV-35).

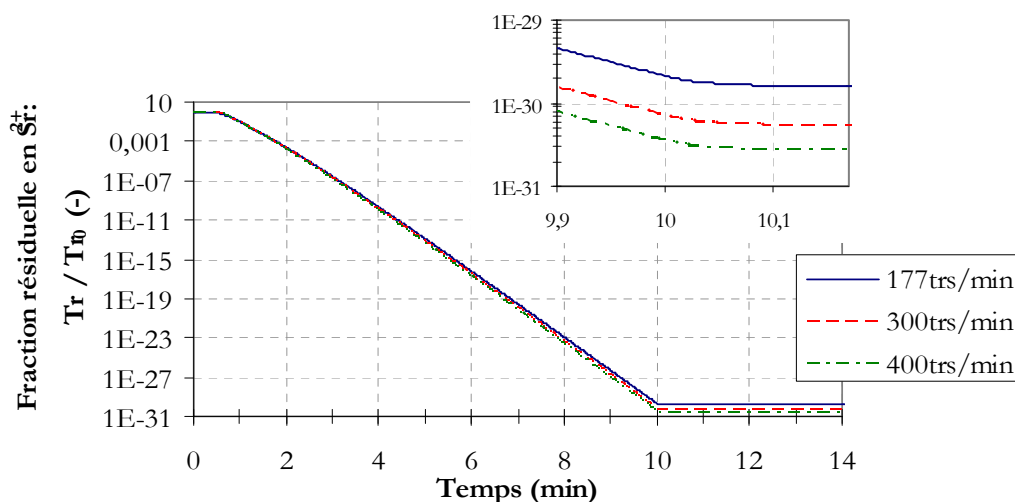


Figure IV-35 : Evolution simulée du rapport des concentrations en strontium en solution et initiale en fonction du temps pour 3 puissances dissipées par agitation : 0,039W/kg (177trs/min), 0,17W/kg (300trs/min) et 0,45W/kg (400trs/min). L'encart présente un zoom sur la partie des courbes comprises entre 595 et 610s ( $t_{inj} = 10\text{min}$ ).

Toutes ces observations résultent de la faible influence de la vitesse d'agitation sur le coefficient de transfert de matière. En revanche, une influence marquée de la puissance dissipée est observée sur la concentration résiduelle en strontium en réacteur semi-fermé avec une différence d'un facteur 6 entre 0,039 et 0,45W/kg : de  $1,5 \times 10^{-30}$  à  $2,6 \times 10^{-31}$ . En réacteur continu (Cf. 4.1.3 page 100), une différence de seulement 2% est calculée.

#### 4.2.5 Influence de la quantité de $\text{BaSO}_4$ produite

Une série de simulations est effectuée pour différentes fractions de réactifs en conservant un temps d'injection de la solution de baryum de 10min. Pour cela, la concentration en sulfate de sodium initiale dans le réacteur et la concentration de la solution de nitrate de baryum sont ajustées. Ces conditions de concentrations induisent la formation d'une quantité plus faible de



$\text{BaSO}_4$  au cours de l'expérience. La Figure IV-36 présente l'évolution de la sursaturation pour trois fractions de la quantité de réactifs de référence (Cf. Tableau IV-4) : 10%, 50% et 100%. Les courbes représentant les évolutions de la sursaturation à 50 et 100% présentent des allures similaires avec un maximum marqué. En revanche, le profil de sursaturation à 10% présente des variations moins importantes.

Le débit molaire d'introduction de  $\text{Ba}^{2+}$  allant croissant avec la fraction, la sursaturation augmente elle aussi.

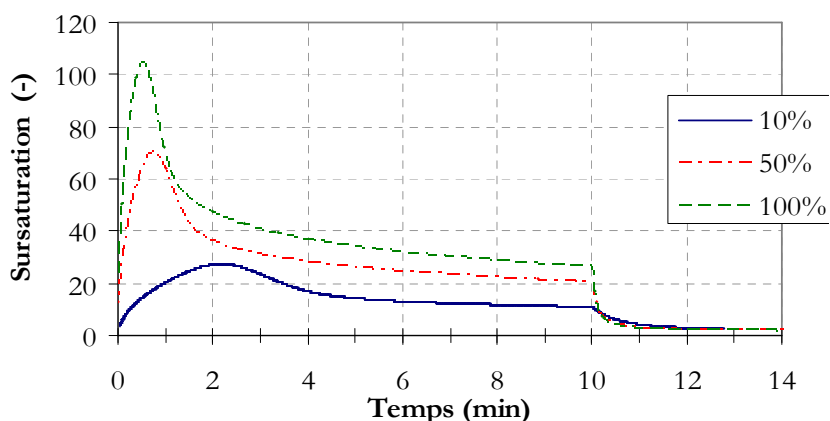


Figure IV-36 : Evolution simulée de la sursaturation en fonction du temps pour 3 fractions de la quantité de  $\text{BaSO}_4$  de référence (Cf. : 10%, 50% et 100% ( $t_{inj} = 10\text{min}$  ;  $N = 300\text{tr/min}$ )).

La Figure IV-37 montre que les cristaux formés ont des tailles similaires pour les trois fractions étudiées, mais leur nombre va croissant avec la fraction de réactifs.

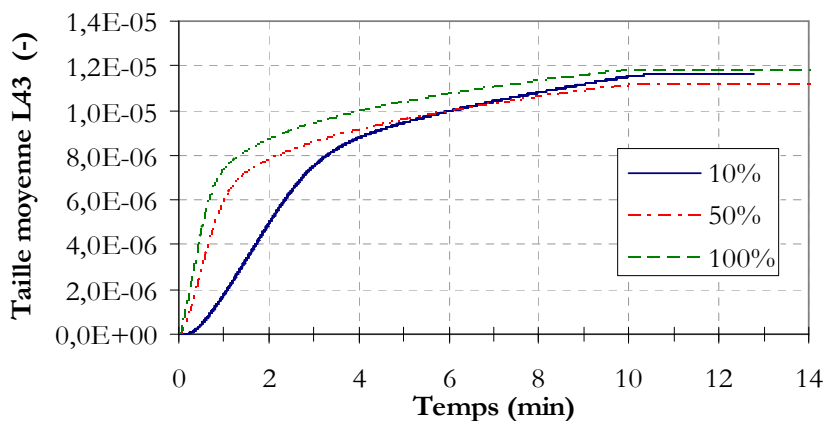


Figure IV-37 : Evolution simulée de la taille moyenne des cristaux en fonction du temps pour 3 fractions de la quantité de  $\text{BaSO}_4$  de référence : 10%, 50% et 100% ( $t_{inj} = 10\text{min}$  ;  $N = 300\text{tr/min}$ ).

L'évolution de la vitesse de croissance moyenne présentée en Figure IV-38 montre d'ailleurs que celle-ci est la même à partir de 5min.

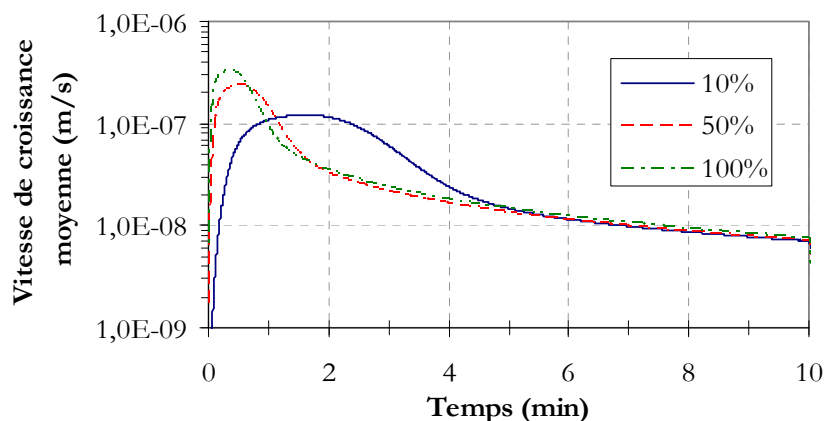


Figure IV-38 : Evolution simulée de la vitesse de croissance moyenne des cristaux en fonction du temps pour 3 fractions de la quantité de  $\text{BaSO}_4$  de référence : 10%, 50% et 100%. La moyenne est calculée avec (Eq. IV.42) ( $t_{inj} = 10\text{min}$  ;  $N = 300\text{tr/min}$ ).

En revanche, l'influence de la quantité de  $\text{BaSO}_4$  est très significative (Cf. Figure IV-39). De plus, la Figure IV-40 montre que l'évolution de la concentration en strontium avec la quantité de  $\text{BaSO}_4$  produit n'est pas linéaire comme en réacteur continu (Cf. 4.1.5 page 102). En réacteur semi-fermé, la concentration chute très rapidement avec la quantité de sulfate de baryum formé dans le réacteur. Conformément à la relation (Eq. IV.28), la concentration en strontium suit qualitativement une loi exponentielle inverse en fonction de la surface développée par la population de cristaux.

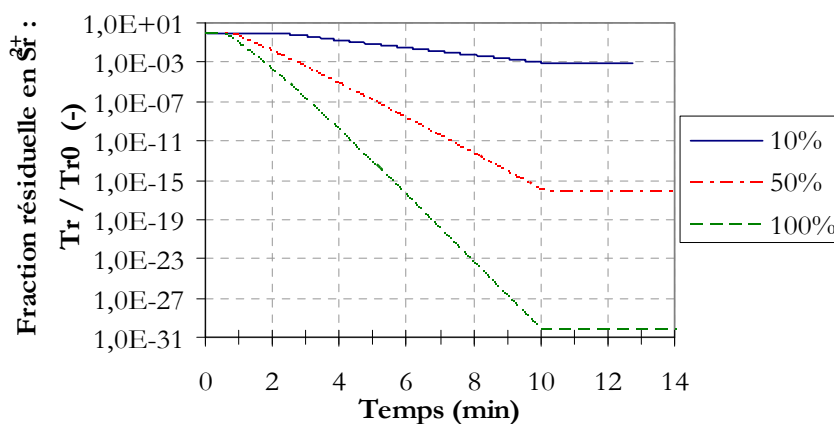
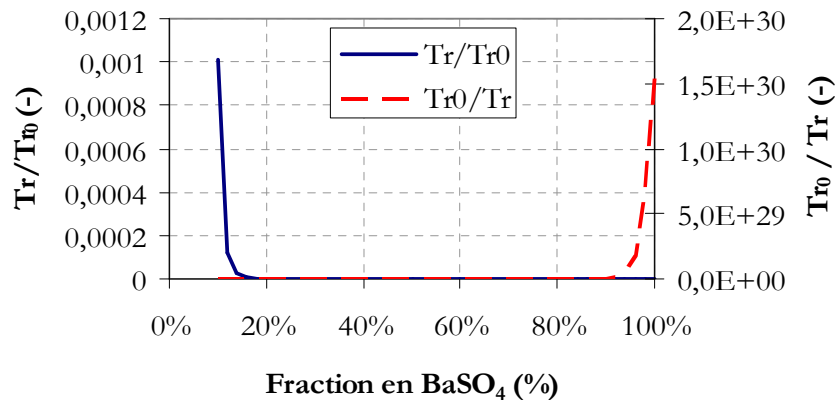


Figure IV-39 : Evolution simulée du rapport des concentrations en strontium en solution et initiale en fonction du temps pour 3 fractions de la quantité de  $\text{BaSO}_4$  de référence : 10%, 50% et 100% ( $t_{inj} = 10\text{min}$  ;  $N = 300\text{tr/min}$ ).



**Figure IV-40 : Evolution simulée du rapport des concentrations en strontium en solution et initiale en fonction de la fraction de réactifs utilisés. Les concentrations de référence sont celles présentées dans le Tableau IV-4 ( $t_{inj} = 10\text{min}$  ;  $N = 300\text{tr/min}$ ).**

## 5. CONCLUSIONS

Une modélisation des phénomènes de coprécipitation prenant en compte les caractéristiques de formation de la population de cristaux est conçue à partir du formalisme du bilan de population. Ce modèle suppose que le radioélément est attiré vers la surface du cristal par un phénomène d'adsorption, puis qu'une fois à l'interface solide/liquide, le radioélément est incorporé par les apports de matière successifs à l'interface du cristal en croissance.

La modélisation complète du procédé comporte deux étapes successives : tout d'abord, le bilan des espèces en solution et le bilan de population sont résolus afin de déterminer la distribution de taille des particules et leur vitesse de croissance. La concentration du radioélément en solution peut alors être calculée à l'aide de la modélisation élaborée dans cette étude.

Afin d'éprouver cette modélisation, celle-ci est appliquée à la coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum dans les conditions de concentration industrielle utilisées sur la chaîne STE3 de La Hague. Deux modes de traitement sont testés : les traitements en réacteur continu et semi-fermé. Les résultats obtenus montrent que la modélisation permet de mettre en évidence l'influence des paramètres de procédé sur la quantité de radioélément coprécipité.

En réacteur continu, le modèle montre que l'efficacité de décontamination est améliorée quand le temps de passage augmente dans le réacteur du fait de la diminution de la vitesse de croissance des précipités. Par ailleurs, l'amélioration du transfert de matière par augmentation de la puissance dissipée par agitation conduit également à une diminution de la vitesse de croissance des cristaux et donc à une légère amélioration de l'efficacité du traitement. L'amplitude de cette amélioration est modulée par le régime de fonctionnement du système. En effet, si le régime de fonctionnement est dominé par le processus d'intégration, alors l'amélioration est faible, au contraire, si le régime est dominé par le processus diffusionnel, alors l'amélioration de l'efficacité est importante. Enfin, le modèle prévoit une relation linéaire entre la quantité de  $\text{BaSO}_4$  produit lors du traitement et l'inverse de la concentration en strontium, i.e. le facteur de décontamination.

Tous paramètres égaux, le modèle permet de vérifier que le réacteur semi-fermé permet une décontamination beaucoup plus importante que le réacteur continu. Cela s'explique par le fait que la vitesse de réaction est plus rapide en réacteur semi-fermé à cause de la plus forte

concentration en strontium initiale. En réacteur continu, les concentrations en strontium et en réactifs étant plus faibles, la vitesse de réaction est plus lente.

En réacteur semi-fermé, les simulations mettent en évidence une amélioration de la décontamination quand la solution de baryum est introduite lentement. Une amélioration est également obtenue en augmentant la puissance dissipée par agitation. Dans les deux cas, une diminution de la vitesse de croissance des particules est à l'origine de ces résultats. Par ailleurs, la variation de la concentration en strontium avec la quantité de  $\text{BaSO}_4$  n'est pas linéaire en fonction de la quantité de  $\text{BaSO}_4$  formée. En effet, le modèle prévoit une augmentation importante de l'efficacité avec la concentration de  $\text{BaSO}_4$  au-delà d'un seuil donné.

Afin de vérifier ces assertions, le chapitre suivant propose de confronter ces résultats avec les observations expérimentales obtenues dans les mêmes conditions.

## 6. REFERENCES

- Armenante, P.M., Kirwan, D.J., 1989. Mass transfer to microparticles in agited systems - *Chemical Engineering Science* 44, 2781-2796.
- Aoun, M., 1996. Etude cinétique par une nouvelle méthode de la précipitation du sulfate de baryum à partir de différentes solutions réactives et à stœchiométrie variable. Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, France.
- Aoun, M., Plasari, E., David, R., Villiermaux, J., 1996. Are barium sulphate kinetic sufficiently known for testing precipitation reactor models?. *Chemical Engineering Science* 51(10), 2449-2458.
- Chen, X., Nashed, Z., Qi, L., 2000. Smoothing Methods and Semismooth Methods for Nondifferentiable Operator Equations. *SIAM Journal on Numerical Analysis* 38(4), 1200-1216.
- Gunawan, R., Fusman, I., Braatz, R.D., 2004. High resolution algorithms for multidimensional population balance equations. *Particle AIChE Journal* 50(11), 2738-2749.
- Harten, A., 1983. High-resolution schemes for hyperbolic conservation laws. *Journal of Computational Physics* 49, 357-393.
- Hounslow, M.J., Ryall, R.L., Marshall, V.R., 1988. A discretized population balance for nucleation, growth and aggregation. *AIChE Journal* 34, 1821-1832.
- Hulbert, H.M., Katz, S., 1964. Some problems in particle technology. *Chemical Engineering Science* 19, 555-574.
- Kumar, S., Ramkrishna, D., 1996. On the solution of population balance equation by discretization – I A fixed pivot technique. *Chemical Engineering Science* 51, 1311-1332.
- Kumar, S., Ramkrishna, D., 1997. On the solution of population balance equation by discretization – III Nucleation, growth and aggregation of particles. *Chemical Engineering Science* 52, 4659-4679.
- Leer van, B., 1974. Toward the ultimate conservation difference scheme – II Monotonicity and conservation combined in a second-order scheme. *Journal of Computational Physics* 14, 361-370.

- LeVeque, R.J., 1992. Numerical methods for conservation laws. Birkhäuser Verlag, Basel, Germany.
- LeVeque, R.J., 1997. Wave propagation algorithms for multidimensional hyperbolic systems. *Journal of Computational Physics* 131, 327-353.
- LeVeque, R.J., Mihalas, D., Dorfi, E.A., Muller, E., 1998. Computational methods for astrophysical fluid flow. Springer-Verlag, Berlin.
- LeVeque, R.J., 2002. Finite volume methods for hyperbolic problems. New York, NY: Cambridge Univ. Press.
- Lim, Y.I., Le Lann, J.M., Meyer, X.M., Joulia, X., Lee, G., Yoon, E.S., 2002. On the solution of population balance equations (PBE) with accurate front tracking methods in practical crystallization processes. *Chemical Engineering Science* 57(17), 3715-3732.
- Litster, J.D., Smit, D.J., Hounslow, M.J., 1995. Adjustable discretized population balance for growth and aggregation. *AIChE Journal* 41, 591-603.
- Ma, D. L., Tafti, D. K., Braatz, R. D., 2002. High resolution simulation of multidimensional crystallization. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002.
- Marchal, P., David, R., Klein, J. P., Villiermaux, J., 1988. Crystallization and precipitation engineering - An efficient method for solving population balance in crystallization with agglomeration. *Chemical Engineering Science* 43(1), 59-67.
- Muhr, H., David, R., Villiermaux, J., Jezequel, P. H., 1996. Crystallization and precipitation engineering - VI Solving population balance in the case of the precipitation of silver bromide crystals with high primary nucleation rates by using the first order upwind differentiation. *Chemical Engineering Science* 51(2), 309-319.
- Nernst, W., 1891. Distribution of a substance between two solvents and between solvent and vapour. *Zeitschrift fur Physikalische Chemie* 8, 4<sup>th</sup> Ser, 110-139.
- Randolph, A. D., Larson, M. A., 1962. Transient and steady-state size distributions in continuous mixed suspension crystallizers. *AIChE Journal* 8(5), 639-645.
- Randolph, A. D., Larson, M. A., 1971. Theory of particulate processes. Academic Press, New York.
- Shah, B. H., Ramkrishna, D., Borwanker, J. D., 1977. Simulation of Particulate Systems Using Concept of Interval of Quiescence. *AIChE Journal*, 23(6), 897-904.
- Singh, P. N., Ramkrishna, D., 1977. Solution of Population Balance Equations. *Computers & Chemical Engineering*, 1(1), 23-31.
- Song, M., Qiu, X.J., 1999. An alternative to the concept of the interval of quiescence (IQ) in the Monte Carlo simulation of population balances. *Chemical Engineering Science* 54(23), 5711-5715
- Sweby, P. K., 1984. High-resolution schemes using flux limiters for hyperbolic conservation-laws., *Siam Journal on Numerical Analysis* 21, 995-1011.
- Villiermaux, 1995. Génie de la réaction chimique (2<sup>nd</sup> edition). Tec & Doc –Lavoisier, Paris, 162.
- Zauner, R., Jones, A.G., 2000. Determination of nucleation, growth, agglomeration and disruption kinetics from experimental precipitation data: the calcium oxalate system. *Chemical Engineering Science* 55(19), 4219-4232.



## CHAPITRE V. ETUDE EXPERIMENTALE DE LA COPRECIPITATION DU STRONTIUM PAR LE SULFATE DE BARYUM

Des expériences de coprécipitation en réacteur continu et semi-fermé sont réalisées afin de mettre en évidence l'influence des paramètres opératoires sur l'efficacité du procédé de décontamination. Ces résultats expérimentaux sont confrontés avec les informations issues de la modélisation afin de progresser sur la compréhension des phénomènes. Dans cet optique, l'analyse du précipité par diffraction X et des essais de lixiviation sont également discutés dans ce chapitre.

### 1. MONTAGE ET PROCEDURE EXPERIMENTAL

#### 1.1 Dispositif expérimental

Les réacteurs utilisés pour réaliser les expériences en mode continu et semi-fermé ont des dimensions identiques. Une photo du dispositif expérimental utilisé pour les expériences en réacteur semi-fermé est proposée en Figure V-1.

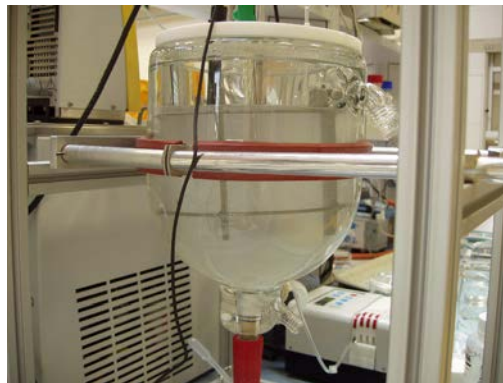


Figure V-1 : Photo du dispositif expérimental utilisé pour réaliser les expériences en réacteur semi-fermé.

Le dispositif expérimental est constitué d'un réacteur en verre d'un volume utile de 2,5 litres possédant une double enveloppe thermostatée à 25°C. Ce réacteur est équipé d'une hélice de type A200 à 4 pâles inclinées à 45°C et de 4 chicanes en acier 316L. La Figure V-2 présente les dimensions du réacteur et de l'hélice d'agitation.

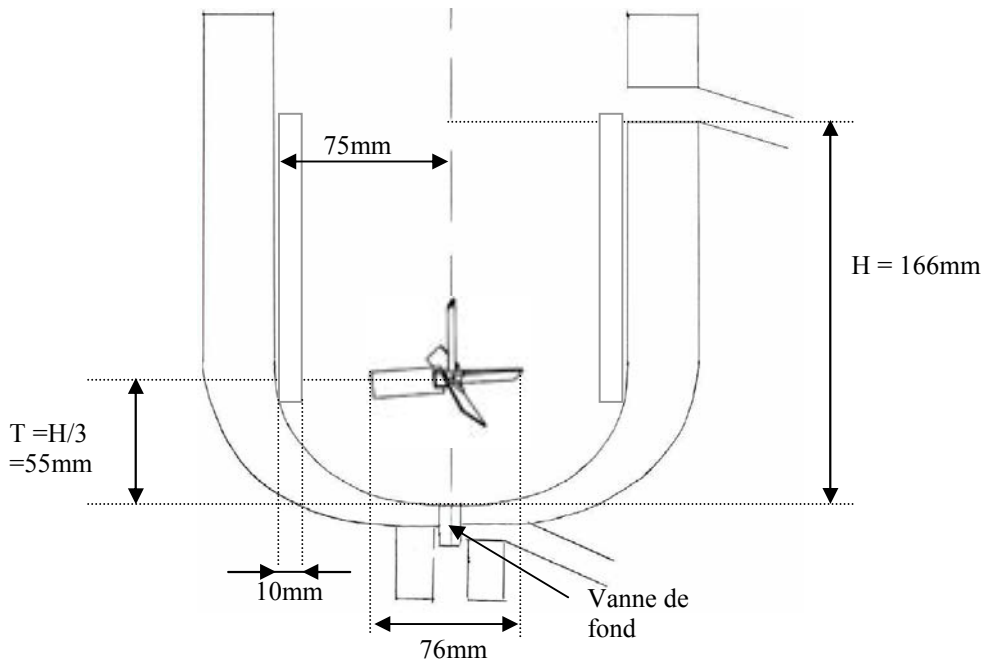


Figure V-2 : Schéma du réacteur et de l'hélice d'agitation utilisés

Une sonde conductimétrique et une sonde de pH sont immergées dans le milieu réactionnel. La sonde conductimétrique de type WTW TetraCon 325 permet de suivre l'évolution de la conversion de la réaction. La sonde de pH de type Hanna HI331 est présente pour contrôler l'écart au pH initial.

La pompe péristaltique utilisée pour transporter la solution de nitrate de baryum dans les modes de fonctionnement continu et semi-fermé est de type Ismatec IPC. La solution est introduite via un tube en verre de 1,5mm de diamètre interne. En mode continu, l'effluent simulé est acheminé par une pompe de type de Heidolph PD5101 et introduit via un tube en verre de 5mm de diamètre interne.

Pour suivre l'évolution de la distribution de taille des cristaux, des échantillons sont prélevés par la vanne de fond du réacteur. Ceux-ci sont ensuite transférés dans la cuve d'analyse d'un granulomètre à diffraction laser de type Malvern Mastersizer (Cf. Annexe E.1). La suspension issue du réacteur étant trop chargée en solide pour être analysée directement, l'échantillon est dilué dans une solution de même force ionique que l'échantillon et saturée en  $BaSO_4$  afin d'éviter la dissolution des cristaux. L'analyse de l'échantillon est effectuée dans l'heure suivant le prélèvement. Par ailleurs, un protocole d'analyse a été mis au point pour analyser l'échantillon. En effet, les cristaux étant agglomérés, une première série de mesure est effectuée pour déterminer la taille des agglomérats. Celle-ci varie très faiblement au cours de l'analyse. A l'issue de cette série, 5ml d'une solution d'hexamétaphosphate de sodium à 0,1mol/L sont ajoutés aux 800ml contenus dans la cuve d'analyse pour favoriser la dispersion des cristaux. Il s'agit du dispersant recommandé par Malvern pour l'analyse du  $BaSO_4$ . Puis le générateur d'ultrasons de la cuve d'analyse est activé et après 10 à 15min à 40kHz et 50W, la taille des particules ne varie plus. La valeur ainsi obtenue est attribuée à la taille des monocristaux.

Afin de contrôler directement la taille des cristaux, des échantillons de suspension sont prélevés dans le réacteur et préparés en vue de leur observation au microscope électronique à balayage (LEO 435Vpi). L'échantillon de suspension est filtré sous vide sur une membrane de type Millipore HA de seuil de coupure 0,22 $\mu$ m, puis rincé avec une solution saturée en



BaSO<sub>4</sub>. Quelques milligrammes de solide humide sont remis en suspension puis une goutte de cette suspension est déposée sur un plot recouvert d'un scotch double face en carbone destiné à l'analyse MEB. Avant analyse, l'échantillon est métallisé à l'or/paladium.

Des seringues équipées de filtres de type Millipore Millex-GS de seuil de coupure à 0,22µm sont utilisées pour filtrer immédiatement après prélèvement des échantillons de suspension. Les concentrations en baryum et strontium sont ensuite déterminées par Inductively Coupled Plasma couplée à une spectrométrie de masse (ICP-MS) de type ThermoFischer PQ EXCELL (Cf. Annexe E.2).

## 1.2 Procédures expérimentales

### 1.2.1 Préparation des solutions

Les solutions réactives sont préparées au minimum 12h à l'avance dans de l'eau déminéralisée. Une variation importante des résultats a été observée quand les réactifs sont préparés le jour de l'expérience. Les réactifs utilisés sont des produits Prolabo de titre 99% minimum.

### 1.2.2 Déroulement d'une expérience en réacteur continu

La Figure V-3 présente les flux entrant et sortant du réacteur fonctionnant en mode continu.

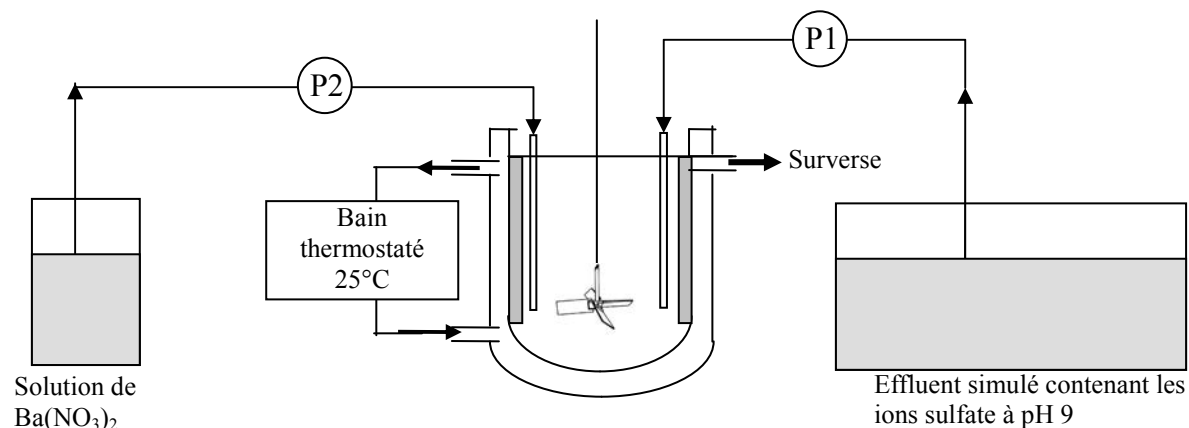


Figure V-3 : Schéma représentant les flux entrant et sortant du réacteur en mode continu.

Dans un premier temps, le réacteur est rempli avec l'effluent simulé jusqu'au débordement du réacteur par la surverse. Ensuite, les pompes d'alimentation P1 et P2 sont réglées aux débits de consigne. La pompe P1 est activée puis la pompe P2. L'instant initial de l'expérience correspond au début de l'injection de la solution de baryum dans le réacteur. Dès l'instant initial, un débit de sortie est observé au niveau de la surverse du réacteur.

La température dans le réacteur est suivie à l'aide d'une sonde Platine 100.

Des échantillons de suspension sont prélevés à la surverse pour être analysés au granulomètre. D'autres sont immédiatement filtrés avec une seringue équipée d'un filtre et le filtrat est recueilli pour être analysé par ICP-MS. Enfin, des échantillons sont régulièrement filtrés sous vide en vue de l'analyse au microscope électronique à balayage (MEB) (Cf. 1.1 page 121).

L'expérience est conduite durant 10 temps de passage.

### 1.2.3 Déroulement d'une expérience en réacteur semi-fermé

La Figure V-4 présente un schéma du réacteur fonctionnant en mode semi-fermé. Dans cette configuration, le réacteur agité contient initialement 2,335 Litres d'effluent simulé.

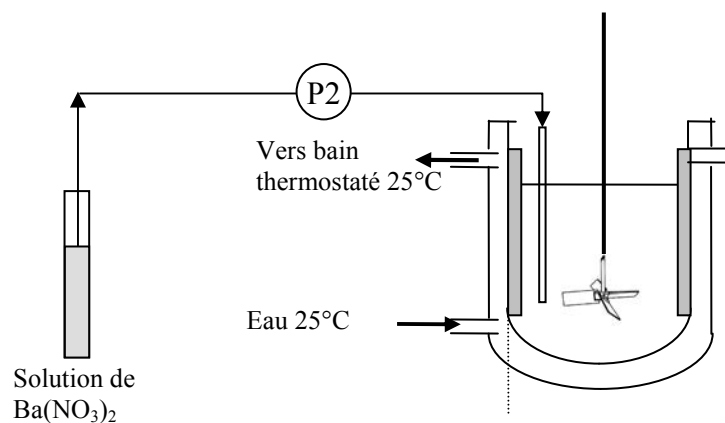


Figure V-4 : Schéma du réacteur fonctionnant en mode semi-fermé.

L'expérience consiste à injecter à débit constant un volume fixé de solution de nitrate de baryum. Une fois l'injection terminée, le réacteur est abandonné sous agitation.

Des prélèvements sont régulièrement effectués par la vanne de fond du réacteur avec les mêmes objectifs que pour le réacteur continu (Cf. 1.2.2 page 123).

### 1.2.4 Déroulement d'une expérience d'adsorption

La première étape consiste à produire les cristaux. Ceux-ci sont formés en réacteur semi-fermé suivant la procédure décrite dans le paragraphe précédent. Dans le cas d'une expérience d'adsorption, l'effluent simulé ne contient pas de strontium.

30min après la fin de l'injection de la solution de nitrate de baryum, différents volumes de suspension sont prélevés dans le réacteur et répartis dans des béchers de 500mL. Ces béchers sont complétés à 500mL avec une solution ayant la même composition que celle dans laquelle baignent les cristaux dans le réacteur (nitrate de sodium, excès de sulfate et saturée en  $\text{BaSO}_4$ ). Enfin, une quantité déterminée de strontium est introduite dans chaque bécher. Cet ajout constitue l'instant initial de l'expérience d'adsorption.

Des prélèvements sont ensuite réalisés à différents instants pour suivre la concentration en strontium dans la phase liquide.

## 1.3 Conditions opératoires

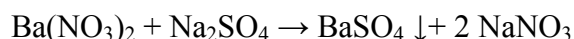
Les expériences de coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum sont réalisées dans les conditions suivantes :

- La **concentration après mélange en baryum** varie de  $1,92 \times 10^{-3}$  à  $1,92 \times 10^{-2}$  mol/L. La concentrations en sulfate est ajustée de façon obtenir un ratio  $\text{Ba}/\text{SO}_4=0,205$

comme exposé dans le Chapitre III.2.4.2 (page 67). L'expérience de référence correspond aux conditions de traitement de La Hague avec une concentration après mélange de  $1,92 \times 10^{-2}$  mol/L en baryum et de  $9,36 \times 10^{-2}$  mol/L en sulfate. Pour atteindre ces concentrations, une solution contenant 0,291mol/L de baryum et un effluent simulé contenant 0,1mol/L de sulfate sont utilisés. Dans toutes les expériences, la **concentration en nitrate de sodium** de l'effluent simulé est fixée à 0,5 mol/L sauf indication contraire ;

- La **concentration en strontium** retenue résulte d'un choix entre une borne supérieure imposée par la solubilité du  $\text{SrSO}_4$  dans une solution contenant 0,1mol/L de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et 0,5mol/L de  $\text{NaNO}_3$  soit  $1,8 \times 10^{-4}$  mol/L ( $=10^{-6,63}/(0,113^2 \cdot 0,1)$ ) et une borne inférieure fixée par la limite de détection par ICP-MS, à savoir  $2,3 \times 10^{-7}$  mol/L. Notre choix s'est porté sur  $1,14 \times 10^{-4}$  mol/L (10mg/L). Afin de vérifier dans chaque cas qu'il n'y pas eu précipitation de  $\text{SrSO}_4$ , un dosage par ICP-MS de la solution avant réaction est systématiquement effectué. Aucun cas de précipitation de  $\text{SrSO}_4$  n'a été observé.

- Comme sur les installations industrielles de traitement de La Hague et sur le site du Commissariat à l'Energie Atomique de Marcoule, le nitrate de baryum est utilisé comme source de baryum. Ce composé est nocif par inhalation et ingestion. Sur le site de La Hague, la source de sulfate est l'acide sulfurique. Mais dans la mesure où celui-ci est ensuite neutralisé à la soude, nous préférons utiliser, comme sur le site CEA de Marcoule, directement le sulfate de sodium qui ne présente pas de risque. La réaction de formation du  $\text{BaSO}_4$  est donc la suivante :



- La **vitesse d'agitation** varie de 177 à 400tours/min. La vitesse minimale est choisie pour garantir la mise en suspension des cristaux et la vitesse maximale pour éviter l'entraînement de bulles d'air dans le milieu réactionnel. Une vitesse de 300tours/min est choisie comme vitesse de référence pour la majorité des expériences ;

- La **température** du milieu réactionnel est fixée à 25,0°C par une circulation d'eau dans la double enveloppe du réacteur. Cette valeur est facilement respectée en mode semi-fermé où le volume de solution initialement présent dans le réacteur est introduit au minimum une heure à l'avance de façon à obtenir la température désirée. L'ajout de la solution de nitrate de baryum ne provoque pas d'écart de température dans le volume global. En revanche, en mode continu, les volumes de réactifs n'étant pas thermostatés et introduits à température ambiante, un écart de température est parfois observé (maximum 4°C) ;

- Le **pH** de l'effluent simulé est initialement ajusté à 9 avec une solution de soude à 0,1mol/L. Bien que n'ayant pas d'influence sur la quantité de strontium copécipité (Cf. Chapitre III.2.4.3 page 68), il s'agit du pH retenu sur la chaîne de traitement de la Hague dans le réacteur n°R25 (Cf. Annexe A1);

- Les **débites** des solutions de référence (se reporter au premier point) en mode continu sont ajustés de façon à obtenir des temps de passage compris entre 5min et 1heure. La référence pour la majorité des expériences est prise à 10min comme sur la chaîne de La Hague dans le réacteur R22. En mode semi-fermé, la durée de l'injection de la solution de baryum est comprise entre 5min et 20min, avec une référence à 10min.

Afin de vérifier l'hypothèse du réacteur parfaitement agité utilisée dans le Chapitre IV, le temps de recirculation est calculé. Celui-ci s'exprime de la manière suivante :

$$\tau_c = \frac{V}{C_1 \cdot N \cdot d_{imp}^3} \quad (\text{Eq. V.1})$$

où  $V$  est le volume du réacteur ;  $C_1$ ,  $N$  et  $d_{imp}$  sont respectivement le nombre de pompage caractéristique, la vitesse de rotation et le diamètre du mobile d'agitation. Pour une hélice à 4 pâles inclinées à 45°C, le nombre de pompage vaut 0,75. Le temps de recirculation est donc égal à 1,52s. Ce temps caractéristique étant très inférieur au temps de passage du réacteur en mode continu, celui-ci peut être considéré comme parfaitement agité (Villermaux, 1995 p65).

## 2. RESULTATS EXPERIMENTAUX

### 2.1 Isotherme d'adsorption du strontium sur le sulfate de baryum

Afin de valider le choix de l'isotherme d'adsorption de Langmuir pour construire la modélisation de la coprécipitation au Chapitre IV, une expérience d'adsorption est réalisée selon le protocole présenté dans le paragraphe 1.2.4 (page 124).

La formation des cristaux se fait en réacteur semi-fermé dans les conditions de référence (Cf. 1.3 page 124), mais en l'absence de strontium. Ces conditions sont rappelées dans le Tableau V-1.

Effluent simulé		Solution de nitrate de baryum	
Concentration en Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,1 mol/L	Concentration en nitrate de baryum	0,291 mol/L
Concentration en NaNO <sub>3</sub>	0,5 mol/L	Débit d'introduction	16,5 mL/min (1,0 L/h)
Volume initial	2,335 L	<b>Débit d'introduction</b>	16,5 ml/min (1,0 L/h)
pH	9	<b>Durée d'introduction</b>	10 min

**Tableau V-1 : Conditions opératoires de la formation des cristaux pour l'expérience d'adsorption en réacteur semi-fermé.**

Des volumes différents de suspension sont ensuite répartis dans 4 béchers puis dilués jusque 500mL avec une solution filtrée à 0,22µm contenant 0,5mol/L de NaNO<sub>3</sub> ;  $7,42 \times 10^{-2}$  mol/L de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et saturée en BaSO<sub>4</sub> pour éviter la dissolution des cristaux.

Le contenu des 4 béchers est détaillé dans le Tableau V-2. L'adsorption n'est pas réalisée dans de la suspension issue du réacteur « pure » car la concentration en strontium chute rapidement est devient proche ou inférieure à la limite de détection du strontium par ICP.

	Becher 1	Becher 2	Becher 3	Becher 4
Volume de suspension	50mL	150mL	250mL	350mL
Masse de cristaux de BaSO <sub>4</sub>	0,22g	0,67g	1,12g	1,57g

Tableau V-2 : Composition des béchers lors de l'expérience d'adsorption du strontium par le sulfate de baryum.

Dans chacun des béchers mis sous agitation à l'aide d'un barreau aimanté, une solution contenant  $5,7 \times 10^{-5}$  mol/L de nitrate de strontium est ajoutée. Après 20 heures sous agitation, un prélèvement de suspension est effectué dans chacun des béchers et immédiatement filtré à  $0,22\mu\text{m}$ . La concentration en strontium dans le filtrat est ensuite mesurée par ICP-MS. L'isotherme d'adsorption obtenue à partir de ces expériences est présentée en Figure V-5.

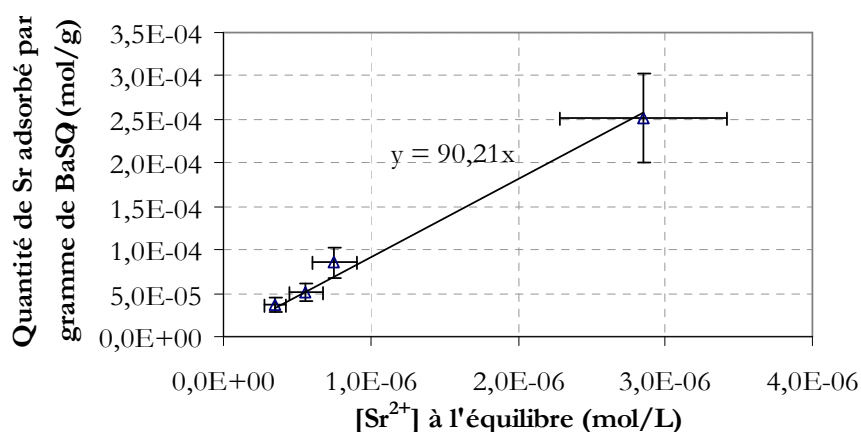


Figure V-5 : Evolution de la quantité de strontium extrait de la solution rapportée à la masse de cristaux en fonction de la concentration en strontium en solution après 20h d'expérience.

L'isotherme présente une variation linéaire de la quantité de strontium adsorbée (et/ou coprécipitée) en fonction de la concentration en strontium à l'équilibre. L'hypothèse émise pour construire le modèle de coprécipitation dans le Chapitre IV est donc validée.

La distribution granulométrique permet de calculer la surface développée (i.e. le moment d'ordre 2 Cf. Chapitre IV.1.1 page 77) par les cristaux en solution, celle-ci est de  $2,36 \times 10^4$  m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>. En utilisant cette valeur, une constante de Langmuir égale à  $k' = 1,7 \times 10^{-2}$  m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> est obtenue.

Le paramètre de coprécipitation  $k$  défini dans le Chapitre IV.2.2.1 (page 81) (Eq. IV.14) peut maintenant être calculé. L'expression de ce paramètre est la suivante :

$$k = k' \tau_s \left( N_A \frac{\rho_c}{M_c} \right)^{1/3} \quad (\text{Eq. V.2})$$

Le paramètre  $k$  vaut alors  $4 \times 10^7$  en considérant la tortuosité de surface  $\tau_s$  est égale à 1 (surface lisse). Si la surface du cristal est rugueuse,  $k$  est supérieur à cette valeur.

## 2.2 Décontamination en réacteur continu

### 2.2.1 Expérience de référence : conditions de la chaîne STE3 de La Hague

Cet exemple d'importance est détaillé dans le double objectif de montrer la reproductibilité des résultats et de présenter l'ensemble des observations réalisées au cours d'une expérience.

Les conditions opératoires de l'expérience de référence sont détaillées dans le Tableau V-3.

Effluent simulé		Solution de nitrate de baryum	
Concentration en $\text{Na}_2\text{SO}_4$	0,1 mol/L	Concentration en nitrate de baryum	0,291 mol/L
Concentration en $\text{NaNO}_3$	0,5 mol/L	Débit d'introduction	16,5 mL/min (1,0 L/h)
Concentration en $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	$1,14 \pm 0,06 \times 10^{-4}$ mol/L (10 $\pm$ 0,5mg/L)	Temps de passage	10 min
Débit d'introduction	233,5 mL/min (14,0 L/h)	Vitesse d'agitation	300 tours/min

Tableau V-3 : Paramètres opératoires de l'expérience de référence en réacteur continu.

La quantité maximale de sulfate de baryum formée dans le réacteur continu dans les conditions de référence est de 4,48g/L.

La Figure V-6 présente les évolutions de la conductivité et du pH au cours de l'expérience de référence. Dans un premier temps, ces deux grandeurs diminuent dans le temps avant de se stabiliser pour ne plus évoluer. Dans la mesure où le réacteur est initialement plein d'effluent, la première phase de l'évolution est un régime transitoire. Une fois les variables stabilisées, le régime permanent du réacteur est atteint.

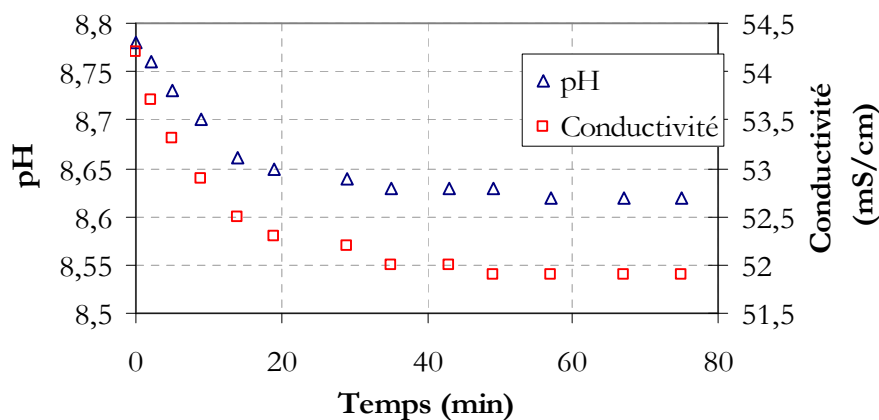


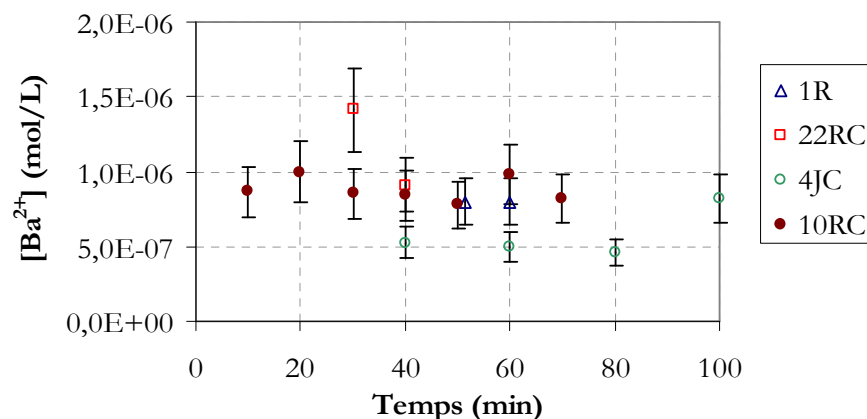
Figure V-6 : Evolution du pH et de la conductivité en fonction du temps au cours de l'expérience de référence en réacteur continu (10RC).

La chute de la conductivité est causée par la consommation d'ions sulfate et baryum par formation de sulfate de baryum. Tandis que la chute du pH est due à l'introduction d'une solution de baryum de pH faiblement acide. Dans toutes les expériences présentées dans cette étude, la chute de pH est faible : inférieure à 0,25 unité.

La mesure de la conductivité dans un milieu contenant une forte concentration en électrolyte est peu précise (0,1 mS/cm), ce qui rend impossible le suivi en ligne de la concentration en baryum. En effet, une diminution de 0,1mS/cm de la conductivité correspond à la consommation de  $8,7 \times 10^{-4}$  mol/L d'ions  $Ba^{2+}$  et  $SO_4^{2-}$  (valeur déterminée à partir du suivi de la conductivité pendant la phase d'injection en réacteur semi-fermé Cf. 2.3.1 page 141). Cette valeur est trop importante pour réaliser le suivi de la concentration en baryum par conductivité.

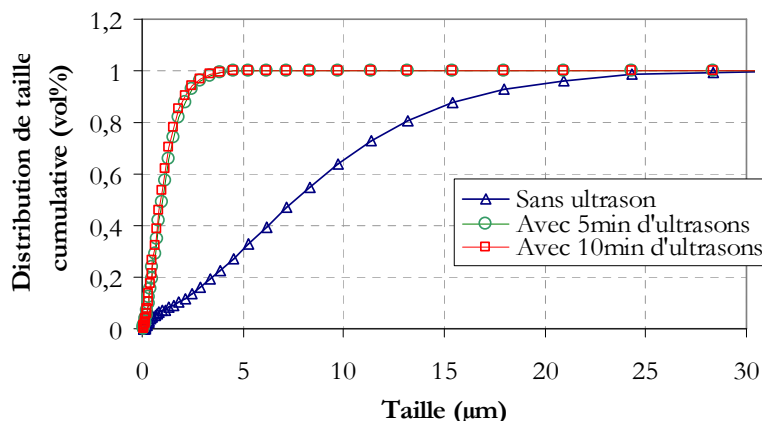
Par ailleurs, les mesures de la concentration en baryum dans la phase liquide par ICP-MS doivent être interprétées avec précaution car une fois filtrée, la précipitation peut avoir lieu si l'écart à l'équilibre est important. Néanmoins, aucun précipité n'est observé dans les échantillons même après un très long stockage (2 ans). De plus, l'échantillon n'étant pas filtré avant analyse par ICP-MS, le baryum « total » est dosé car même sous forme solide, l'ionisation des fines particules solides dans le plasma est totale.

Le graphique de la Figure V-7 montre que la concentration en baryum mesurée par ICP-MS varie peu en fonction du temps malgré le régime transitoire mis en évidence avec l'évolution du pH et de la conductivité (Cf. Figure V-6). Ces concentrations permettent de calculer un rapport de sursaturation compris entre 2 et 4 selon les expériences (en tenant compte du coefficient d'activité, si celui-ci n'est pas pris en compte le rapport de sursaturation est compris entre 20 et 30).



**Figure V-7 : Evolution de la concentration en  $Ba^{2+}$  mesurée par ICP-MS après filtration immédiate de la suspension en fonction du temps pour 4 expériences réalisées dans les conditions de référence (Cf. Tableau V-3). Ces expériences sont référencées 1R, 22RC, 4JC et 10RC respectivement.**

Examinons maintenant les cristaux obtenus grâce aux analyses granulométriques pratiquées sur la suspension en sortie de réacteur. D'après la faible concentration en baryum dans la phase liquide (Cf. Figure V-7), l'échantillon de suspension ne varie pas de manière significative entre son prélèvement et son analyse (1 heure maximum). La Figure V-8 montre la distribution de taille cumulée obtenue lors de l'analyse brute de la suspension. Une taille moyenne en masse ( $L_{43}$ ) de 9,2 $\mu$ m est ainsi mesurée pour des particules sphériques.



**Figure V-8 : Distribution de taille cumulative mesurée avec et sans ultrasons pour l'expérience de référence en réacteur continu (Tableau V-3).**

Si cette population de cristaux est soumise aux ultrasons, la Figure V-8 montre que la distribution évolue rapidement puis se stabilise après 10min de traitement aux ultrasons. La taille caractéristique moyenne obtenue est alors de 1,2μm.

Il est à noter que la modélisation prévoit la formation de cristaux d'environ 20μm. Un écart important avec l'expérimentation est donc observé. Celui-ci peut être expliqué par le fait que les cinétiques de nucléation et de croissance utilisées dans les simulations ne tiennent pas compte de la force ionique et de la forte non stoechiométrie dans le réacteur. En effet, dans le Chapitre III.1.6.2 (page 58), il est indiqué que la présence d'électrolytes modifie les cinétiques de nucléation et de croissance. Une diminution de la taille des cristaux est alors observée. De plus, la non stoechiométrie entre  $Ba^{2+}$  et  $SO_4^{2-}$  dans le réacteur est très grande (>100), ce qui oriente également le système vers la réduction de la taille des cristaux formés.

Trois clichés MEB réalisés sur cette population de cristaux sont présentés en Figure V-9. Le cliché a) qui présente une vue de l'échantillon à faible grossissement montre que les cristaux sont globalement de taille homogène. De plus, les clichés b) et c) qui ont été obtenus à plus fort grossissement montrent que les cristaux ne sont pas agrégés (ils ne sont pas liés entre eux par des ponts cristallins). La confrontation de cette observation directe et de l'influence des ultrasons sur la distribution de taille observée par granulométrie laser (Cf. Figure V-8) permet de dire que les cristaux sont organisés en agglomérats (cristaux organisés par des liaisons de faible intensité) en solution.

Par ailleurs, les photos présentées en Figure V-9 permettent le calcul des facteurs de forme volumique et surfacique en faisant l'hypothèse que les cristaux ont une forme voisine d'un ellipsoïde scalène (ellipsoïde dont les trois dimensions caractéristiques sont différentes). Cette hypothèse fournit les facteurs de forme suivant :  $\phi_v = 0,066$  et  $\phi_s = 1,06$ . Le détail du calcul des facteurs de forme est proposé en Annexe E.3.

Comme montré dans le Chapitre III.1.6.2 (page 58), la force ionique du milieu favorise l'agglomération en affaiblissant les interactions électrostatiques entre les cristaux. Par ailleurs, l'échelle du mélange de Kolmogorov (50μm pour une puissance dissipée de 0,19W/kg) étant supérieure à la taille des agglomérats, l'agitation leur permet d'exister.



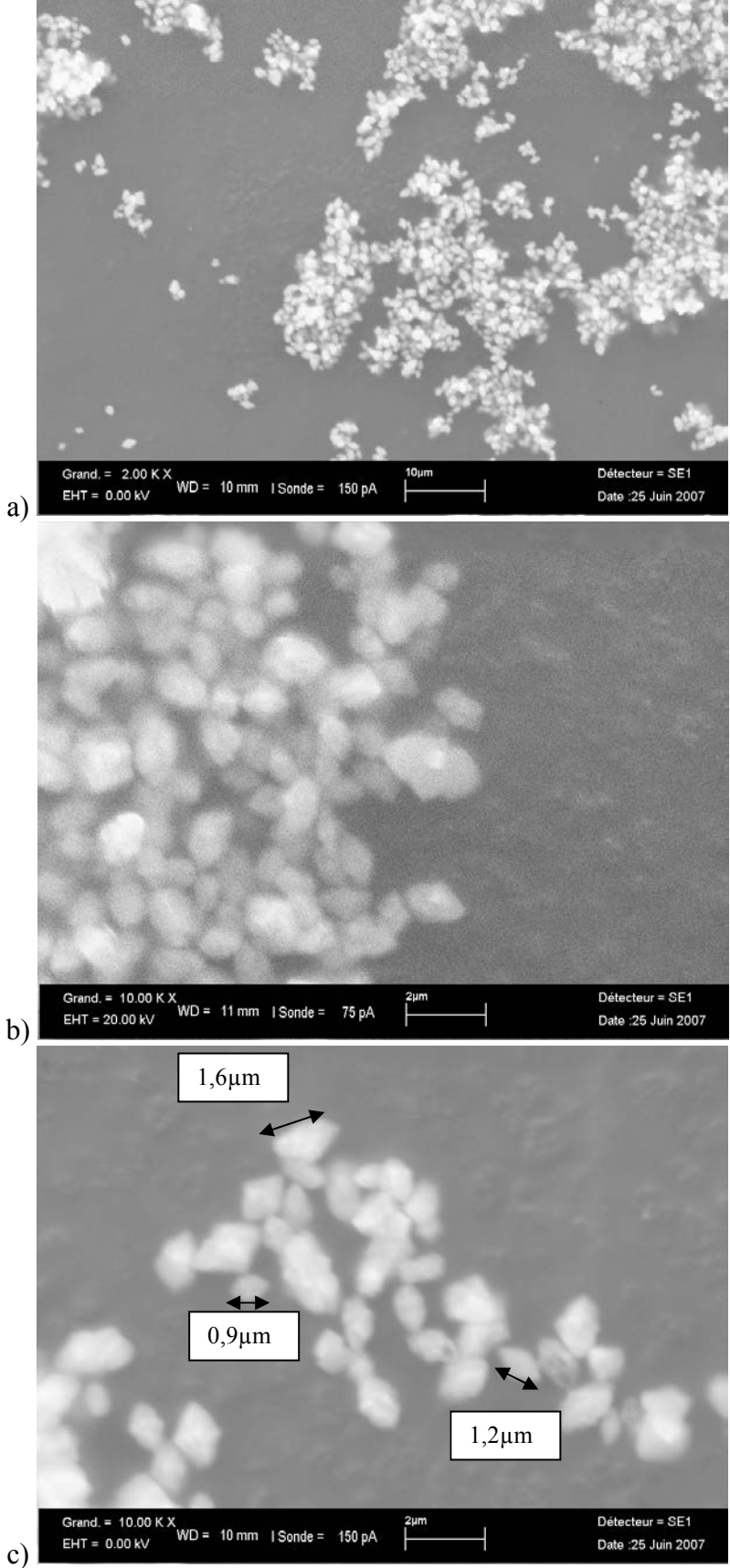


Figure V-9 : Clichés MEB des particules obtenues en réacteur contenu dans les conditions de référence (Cf. Tableau V-3).

Le graphique de la Figure V-10 présente les tailles moyennes des cristaux obtenues lors de 4 expériences réalisées dans les conditions de référence.

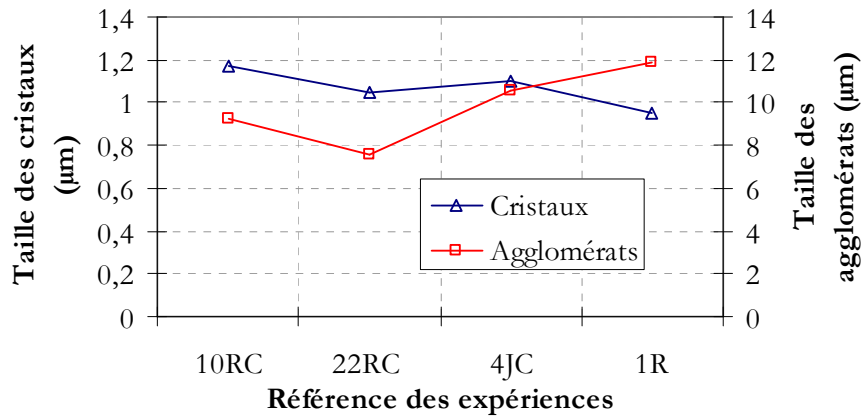


Figure V-10 : Comparaison des tailles caractéristiques moyennes mesurées lors de 4 expériences réalisées dans les conditions de référence (Cf. Tableau V-3).

Au cours de ces 4 expériences réalisées avec des lots de solutions distincts, la taille des agglomérats varie entre 8 et 12µm, tandis que la taille des cristaux varie de 0,95 à 1,2µm. La réaction de précipitation étant particulièrement sensible (condition de préparation des réactifs, impuretés...), ces résultats font la preuve d'une reproductibilité tout à fait satisfaisante.

Enfin, le graphique de la Figure V-11 présente l'évolution de la concentration en strontium pour les quatre expériences réalisées dans les conditions de référence.

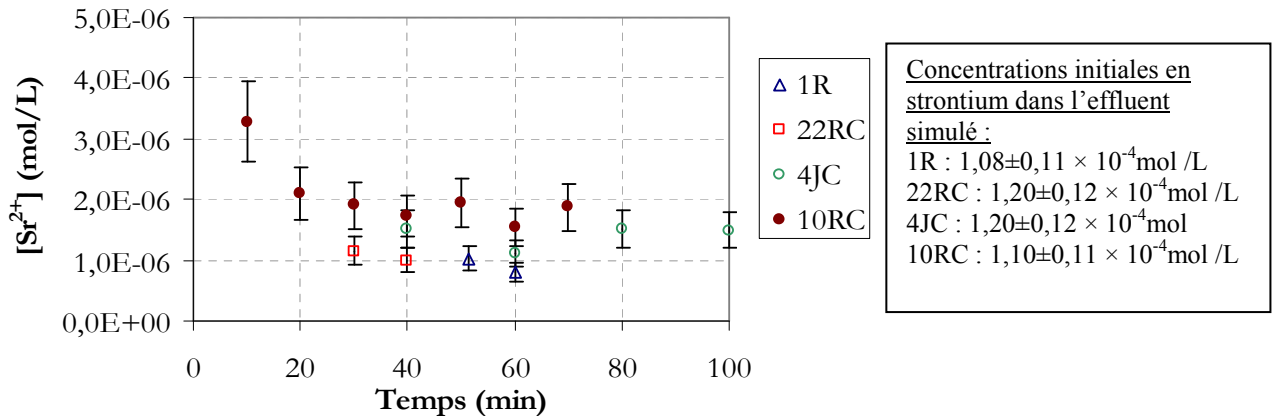


Figure V-11 : Comparaison des concentrations en strontium mesurées en fonction du temps dans la phase liquide lors de 4 expériences réalisées dans les conditions de référence (Cf. Tableau V-3).

L'expérience 10RC indique que la quantité de strontium copécipité est peu sensible à une faible variation de la quantité de BaSO<sub>4</sub> formé dans le réacteur. En effet, la concentration en strontium diminue au cours du régime transitoire pour ne plus évoluer après 40min (98% du BaSO<sub>4</sub> formé). Cela montre qu'une faible variation de la quantité de solide influence peu la décontamination.

Par ailleurs, la comparaison des quatre expériences réalisées dans les mêmes conditions montre une certaine variabilité de la concentration en strontium en régime permanent avec des concentrations en strontium comprises entre  $10^{-6}$  et  $2 \times 10^{-6}$  mol/L.

Dans ces conditions, afin de minimiser l'influence de la composition des solutions sur les résultats, les séries d'expériences visant à montrer l'impact d'un paramètre opératoire sont, dans la mesure du possible, réalisées à partir des mêmes lots d'effluent simulé et de solution de baryum.

Dans la suite de l'étude, seules la taille moyenne des cristaux, les évolutions de la concentration en baryum et en strontium sont présentées car les évolutions du pH et de la conductivité ainsi que les distributions de taille sont similaires.

### 2.2.2 Influence du temps de passage

Une série d'expériences a été réalisée dans les conditions de concentration du Tableau V-3, mais en faisant varier le temps de passage dans chaque expérience. Pour cela, les débits de l'effluent et de la solution de  $Ba(NO_3)_2$  sont ajustés. De cette façon, la quantité de sulfate de baryum maximale pouvant se former dans le réacteur est la même dans chacune des expériences.

Cinq expériences ont été réalisées pour des temps de passage de 5, 10, 20, 40 et 60min respectivement. Les solutions utilisées dans les trois premières expériences proviennent d'un même volume tandis que les deux dernières expériences ont été réalisées avec un autre lot de solutions.

Le graphique de la Figure V-12 montre que, d'une part, il n'y a pas de variation significative de la concentration en baryum en sortie de réacteur dans le temps lors de chaque expérience. D'autre part, la variation de cette concentration en fonction du temps de passage est faible. La différence de concentration moyenne entre les expériences réalisées à 5min et 60min de temps de passage est d'environ  $4 \times 10^{-7}$  mol/L, soit un écart de sursaturation d'environ 0,7 (de 3,2 à 2,5).

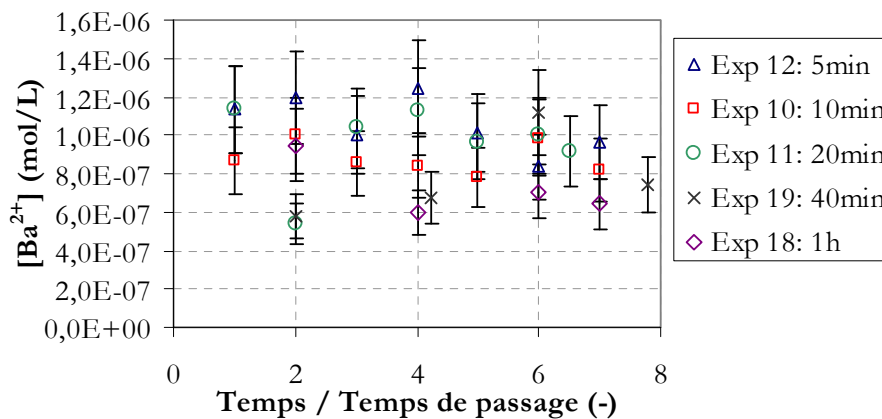


Figure V-12 : Evolution de la concentration en baryum dans la phase liquide en fonction du rapport temps / Temps de passage pour 5 temps de passage : 5, 10, 20, 40 et 60min.

La Figure V-13 présente l'évolution de la taille moyenne des agglomérats et des cristaux obtenus en fonction du temps de passage.

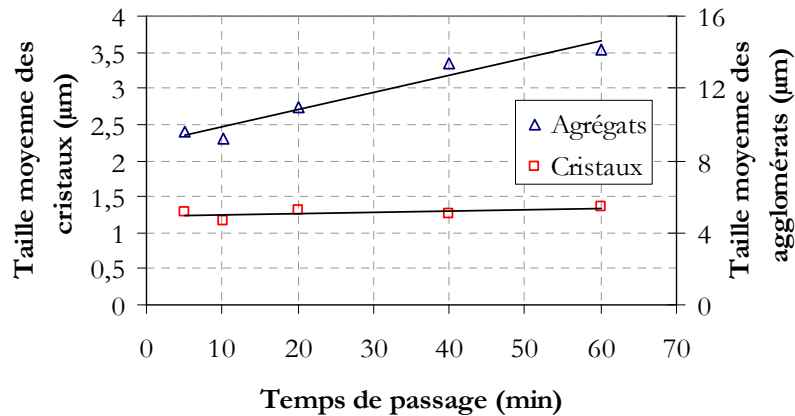


Figure V-13 : Evolution de la taille des agglomérats et des cristaux obtenus en réacteur continu en fonction du temps de passage (les droites présentent les tendances).

La taille des agglomérats augmente quasi linéairement avec le temps de passage entre 5 et 60min de 9 à 14µm. En revanche, comme le laissait penser la faible variation de la sursaturation avec le temps de passage, la taille des cristaux n'augmente que faiblement d'environ 1,2 à 1,35µm. La taille des cristaux produits se révèle donc peu sensible au temps de passage sur une large gamme. L'augmentation de la taille des cristaux en allongeant le temps de passage est observée par Fitchett et Tarbell (1990).

Examinons maintenant l'influence du temps de passage sur la quantité de strontium copécipitée. A partir de trois temps de passage, la concentration en strontium dans le réacteur est stable dans chacune des expériences (Cf. Figure V-14). De plus, la quantité de strontium copécipité est croissante avec le temps de passage.

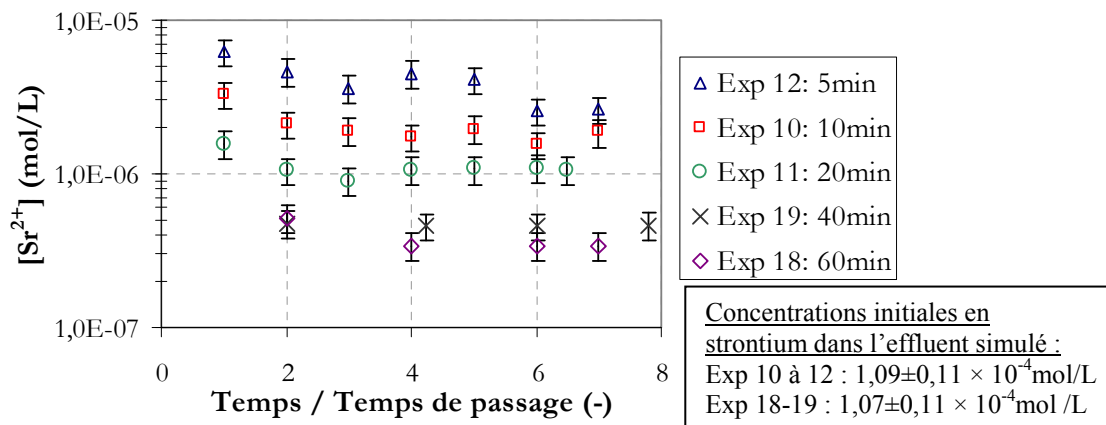
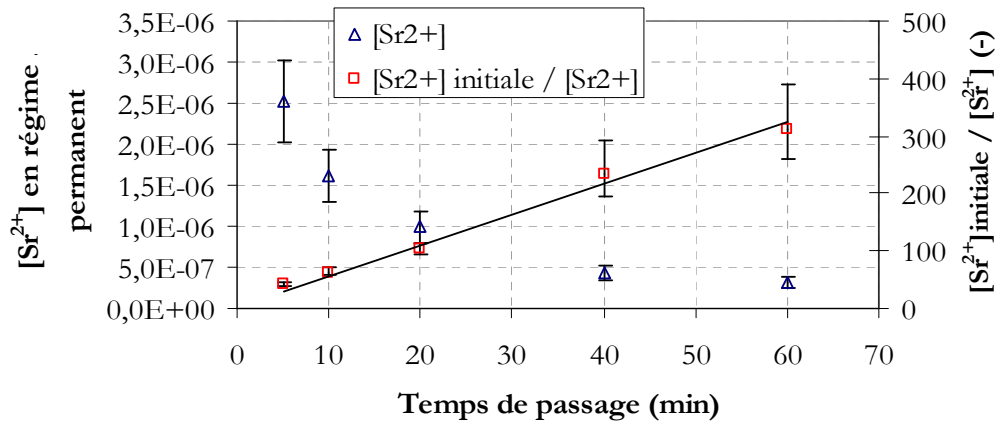


Figure V-14 : Comparaison de l'évolution de la concentration en strontium dans la phase liquide en sortie du réacteur continu pour 5 temps de passage : 5, 10, 20, 40 et 60min.

La valeur moyenne de la concentration en strontium mesurée à partir de 3 temps de passage est reportée en fonction du temps de passage en Figure V-15.



**Figure V-15 : Evolution de la concentration en strontium moyenne en sortie du réacteur continu calculée à partir de 3 temps de passage et du rapport des concentrations initiale et moyenne en sortie de réacteur en fonction du temps de passage.**

Cette figure montre que la concentration en strontium atteinte en régime permanent chute de manière importante quand le temps de passage augmente. Par ailleurs, comme le montre le tracé du rapport des concentrations initiale et atteinte en régime permanent en fonction du temps de passage, la concentration en strontium est une fonction inverse du temps de passage entre 5 et 60min. Nous retrouvons ici une caractéristique de la coprécipitation en réacteur continu mise en évidence par le modèle de coprécipitation. Ce type d'évolution signifie que le système est éloigné de l'équilibre d'adsorption à l'interface solide/liquide car l'asymptote d'efficacité mise en évidence par le modèle n'est pas approchée (Cf. Chapitre IV.4.1.2 page 96).

Pour expliquer la diminution de la concentration résiduelle en strontium, les vitesses de croissance sont par la suite calculées (Cf. 3.1 page 160). Celles-ci confirment que la vitesse de croissance chute avec le temps de passage. Les observations expérimentales confirment donc l'évolution obtenue avec le modèle.

### 2.2.3 Influence de la puissance dissipée par agitation

De la même manière que pour le temps de passage, une série d'expériences a été réalisée dans les conditions de concentration spécifiées dans le Tableau V-3, mais en faisant varier la vitesse d'agitation. Ainsi, en plus de l'expérience de référence effectuée avec une agitation de 300tours/min, deux expériences ont été réalisées avec des vitesses d'agitation de 177 et 400tours/min.

La Figure V-16 montre que la taille des agglomérats augmente avec la puissance dissipée par agitation de  $7,6$  à  $9,4\mu\text{m}$ . Malgré la diminution de l'échelle du mélange (de  $70$  à  $39\mu\text{m}$ ), l'agitation favorise la formation des agglomérats en augmentant les collisions entre cristaux. Parallèlement, la taille moyenne des cristaux formant ces agglomérats diminue de  $1,7$  à  $1,1\mu\text{m}$  quand la puissance dissipée augmente de  $0,039$  à  $0,45\text{W/kg}$ . La même tendance sur la taille des cristaux a été observée par Pohorecki et Baldyga (1983).

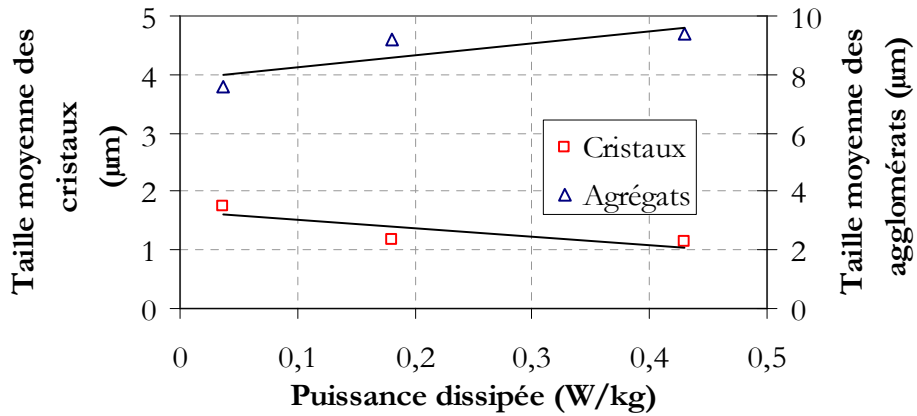


Figure V-16 : Evolution de la taille des agglomérats et des cristaux en fonction de la puissance dissipée par agitation pour des vitesses d'agitation de 177 tours/min (0,039W/kg), 300 tours/min (0,19W/kg) et 400 tours/min (0,45W/kg) (Les traits pleins ne mettent en évidence qu'une tendance).

La Figure V-17 présente l'évolution de la concentration en strontium dans le temps pour ces trois expériences.

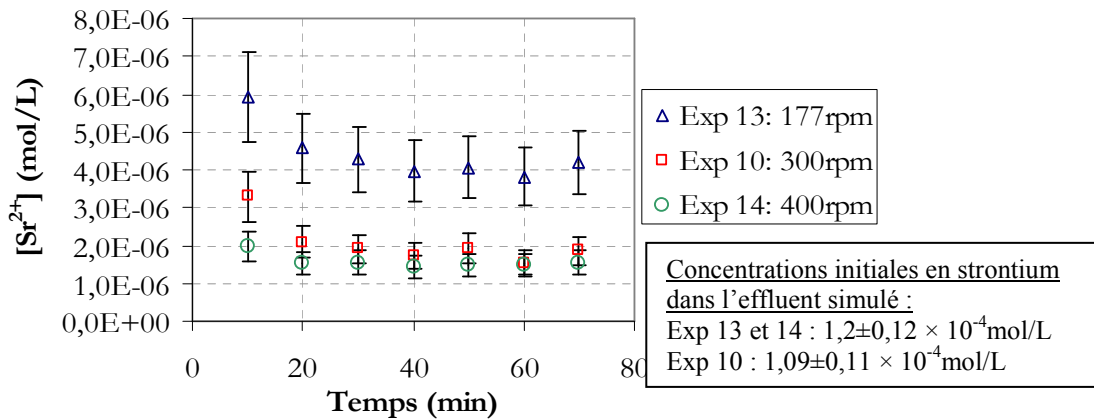


Figure V-17 : Comparaison des concentrations en strontium en sortie du réacteur continu en fonction du temps pour 3 vitesses d'agitation : 177, 300 et 400tours/min.

Cette figure montre que la concentration en strontium en régime permanent est atteinte plus rapidement quand la puissance dissipée par agitation est grande. En outre, la concentration atteinte en régime permanent est plus faible à forte vitesse d'agitation. Pour observer cette variation, les concentrations des trois expériences sont reportées dans la Figure V-18 en fonction de la puissance dissipée par agitation.

Le graphique de la Figure V-18 met en évidence la diminution de la concentration en strontium en solution avec l'augmentation de la puissance dissipée par agitation : de  $4,1 \times 10^{-6}$  mol/L à  $1,5 \times 10^{-6}$  mol/L entre 0,039 et 0,45W/kg.

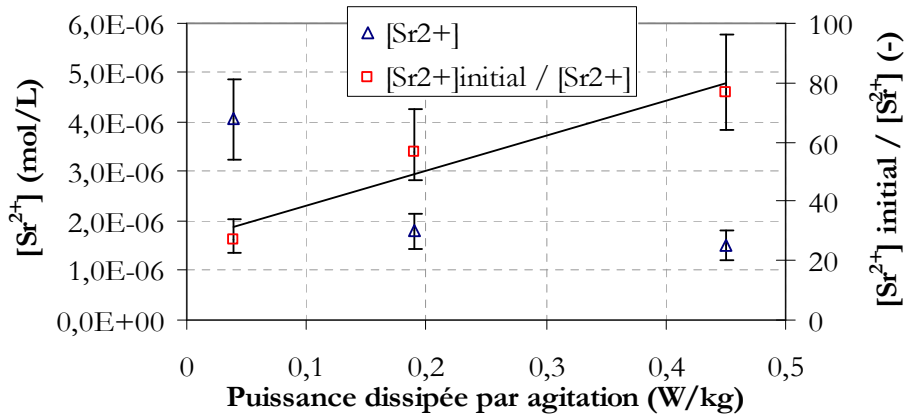


Figure V-18 : Evolution des concentrations en strontium atteintes en régime permanent en fonction de la puissance dissipée pour 3 vitesses d'agitation : 177 trs/min (0,039W/kg), 300 trs/min (0,19W/kg) et 400 trs/min (0,45W/kg) (Le trait plein ne met en évidence qu'une tendance).

La diminution de la concentration résiduelle en strontium avec l'augmentation de la puissance dissipée par agitation est plus importante que celle prévue par le modèle. En effet, dans la mesure où l'influence de la vitesse d'agitation sur le transfert de matière et *in fine* la vitesse de croissance est faible, le modèle ne prévoit qu'une très légère diminution de la concentration en strontium en solution. A l'heure actuelle, ces observations expérimentales ne sont pas interprétées.

#### 2.2.4 Influence de la force ionique : expériences sans ajout de $NaNO_3$

Afin d'identifier l'influence de la force ionique de l'effluent sur la quantité de strontium copécipité, une série d'expériences a été réalisée dans les conditions de concentration du Tableau V-3, mais sans ajout de nitrate de sodium. Au cours de cette série, cinq temps de passage sont étudiés : 5, 10, 20, 40 et 60min.

Comme le montre la Figure V-19, la taille des cristaux et des agglomérats augmente avec le temps de passage. La taille moyenne des agglomérats passe de 3,3 à 6,9 $\mu m$  entre 5 et 60min de temps de passage. Parallèlement, la taille moyenne des cristaux augmente de 1,2 à 1,6 $\mu m$  entre 10 et 60min (La taille des cristaux n'a pas pu être mesurée à 5 et 10min de temps de passage).

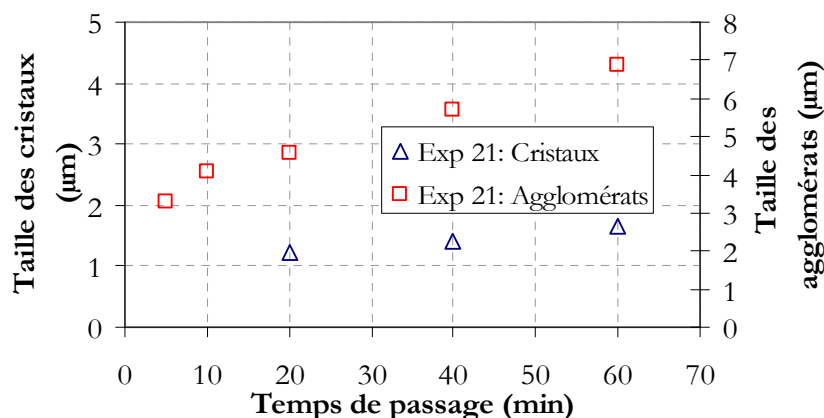


Figure V-19 : Evolution de la taille des cristaux et des agglomérats en fonction du temps de passage entre 5 et 60min dans le cas d'un effluent exempt de nitrate de sodium.

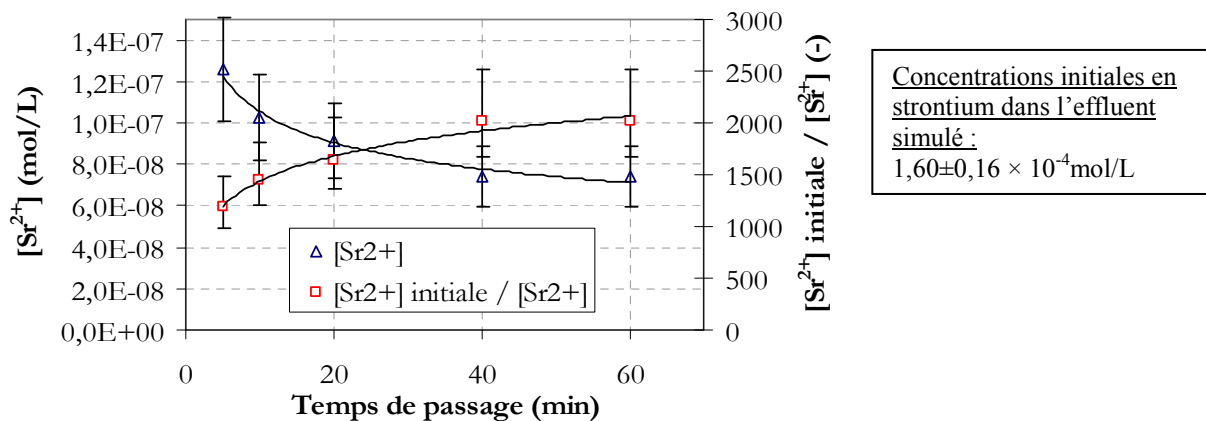
La comparaison de cette figure avec la Figure V-13 montre que la présence de nitrate de sodium dans l'effluent induit une augmentation importante de la taille des agglomérats : d'un facteur 3 pour un temps de passage de 5min et d'un facteur 2 à 60min. En revanche, la taille des cristaux semble peu impactée pour les temps de passage inférieurs à 20min. Au delà, la différence devient significative : à 60min, une taille de 1,35 $\mu$ m est mesurée avec un effluent contenant 0,5mol/L de nitrate de sodium et 1,65 $\mu$ m sans ajout de NaNO<sub>3</sub>.

Cette observation trouve son origine dans le fait que la force ionique du milieu favorise l'expression d'un potentiel  $\zeta$  plus important qu'en milieu salin (Chapitre III.2.4.3 page 68).

L'analyse ICP de la concentration en baryum dans la phase liquide montre que cette concentration est peu impactée par le temps de passage. Une concentration moyenne de  $2,14 \times 10^{-7}$  mol/L est mesurée. Cette valeur est plus faible qu'en présence d'électrolyte car la solubilité du BaSO<sub>4</sub> augmente avec la force ionique. Celle-ci correspond à une sursaturation d'environ 2,6 (12,5 sans le coefficient d'activité).

La Figure V-20 présente l'évolution de la concentration en strontium en solution en fonction du temps de passage mesurée en régime permanent. Une chute de la concentration en strontium en solution est observée quand le temps de passage augmente : de  $1,2 \times 10^{-7}$  à  $0,74 \times 10^{-7}$  mol/L entre 5 et 60min. Par ailleurs, aucune différence de concentration n'est mesurée pour les temps de passage 40 et 60min, ce qui tend à montrer qu'une asymptote d'efficacité est atteinte contrairement au cas où l'effluent possède une force ionique importante.

Par ailleurs, l'efficacité du traitement est améliorée quand l'effluent contient peu d'électrolytes en solution. En effet, une concentration minimum de strontium de  $3,2 \times 10^{-7}$  mol/L est obtenue quand l'effluent contient 0,5mol/L de NaNO<sub>3</sub> alors qu'en l'absence de NaNO<sub>3</sub>, la concentration minimum chute à  $7,4 \times 10^{-8}$  mol/L soit une diminution d'un facteur 4.



**Figure V-20 : Evolution de la concentration en strontium atteinte en régime permanent en sortie du réacteur continu en fonction du temps de passage avec un effluent simulé dépourvu de nitrate de sodium (Les courbes en trait plein ne mettent en évidence que les tendances).**

En l'absence de nitrate de sodium, la variation linéaire de l'inverse de la concentration n'est plus observée (Cf. Figure V-15), cette fois la concentration en strontium tend vers une asymptote. Une telle évolution a été mise en évidence par la modélisation (Chapitre IV.4.1.2 page 96) lorsque le système est proche de l'équilibre d'adsorption. Cela signifie que le maximum d'efficacité du procédé continu est atteint plus rapidement en l'absence d'électrolytes.



Ces observations peuvent être interprétées de la manière suivante : en l'absence d'électrolytes, la vitesse de croissance des précipités est plus faible (Cf. Chapitre III.1.6.2 page 58), selon le modèle et les observations précédentes, cela provoque une amélioration de la quantité de strontium copécipité. De plus, les charges de surface des précipités étant plus importantes et se propageant à plus grande distance, le transfert des ions strontium vers la surface des précipités est favorisé.

### 2.2.5 Influence de la quantité de sulfate de baryum formée

Afin de mettre en évidence la dépendance de la décontamination vis-à-vis de la quantité de BaSO<sub>4</sub> formée dans le réacteur continu, une série d'expérience a été réalisée en introduisant différentes fractions du débit nominal de solution de nitrate de baryum défini dans le Tableau V-3. Les concentrations et compositions des deux solutions réactives sont inchangées. Le Tableau V-4 rassemble les conditions opératoires de ces expériences.

Expériences	Fraction de la quantité de BaSO <sub>4</sub> nominale	Débit de la solution de nitrate de baryum	Débit de l'effluent simulé	Temps de passage
1	20% (0,9 g/L)	3,3 mL/min	233,5 ml/min	10min34sec
2	33% (1,5 g/L)	5,5 mL/min	233,5 ml/min	10min28sec
3	67% (3 g/L)	11,0 mL/min	233,5 ml/min	10min13sec
4	100% (4,5g/L)	16,5 mL/min	233,5 ml/min	10min

**Tableau V-4 : Conditions expérimentales de la série d'expériences réalisées en réacteur continu pour différentes quantités de BaSO<sub>4</sub> produit dans le réacteur.**

Le Tableau V-4 montre que le temps de passage augmente de 5% par rapport à la référence au maximum dans le cas de l'expérience n°1. La graphique de la Figure V-15 (page 135) montre que dans les conditions de référence, une variation de 5% du temps de passage provoque une variation de la concentration en strontium de 4%. Nous pouvons donc comparer les expériences 1 à 4 entre elles.

Le graphique de la Figure V-21 indique que la taille des cristaux augmente faiblement avec la concentration de sulfate de baryum produit dans le réacteur. En revanche, dans la mesure où le nombre de cristaux augmente fortement avec la concentration en BaSO<sub>4</sub>, la taille des agglomérats augmente de 6 à 9,2µm entre 0,9 et 4,5g/L.

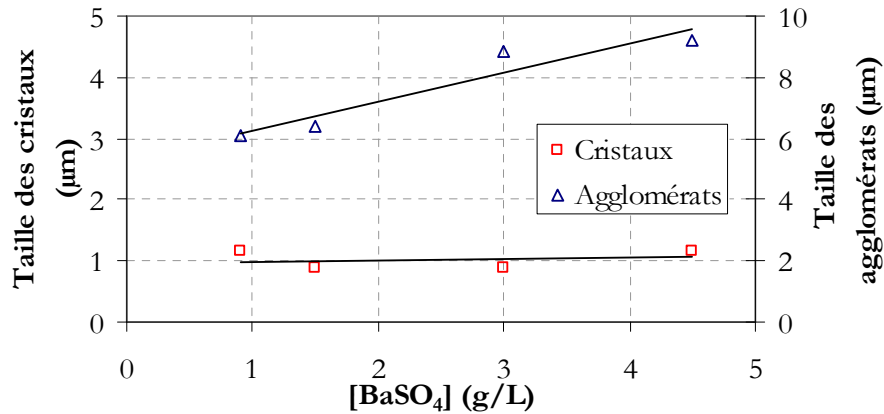


Figure V-21 : Evolution de la taille des cristaux et des agglomérats en fonction de la concentration en sulfate de baryum dans le réacteur continu en régime permanent (après 5 temps de passage) (Les traits plein ne rendent compte que de la tendance générale).

La Figure V-22 présente l'évolution de la concentration en strontium mesurée en régime permanent pour les expériences du Tableau V-4.

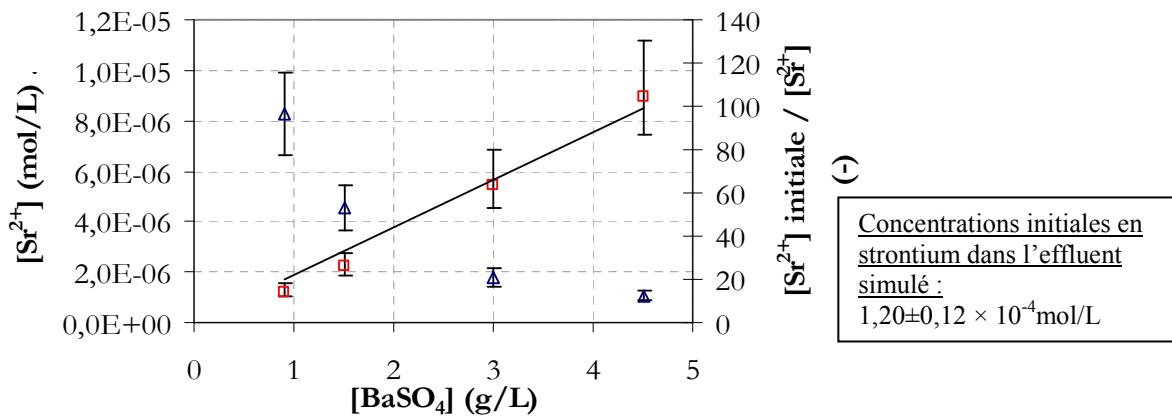


Figure V-22 : Evolution de la concentration en strontium en fonction de la quantité de sulfate de baryum produite dans le réacteur continu (Le trait plein ne rend compte que de la tendance générale).

Cette figure montre que la concentration en strontium évolue selon une fonction inverse en fonction de la quantité de  $BaSO_4$  produite dans le réacteur. En effet, le rapport des concentrations initiales et en solution en strontium suit une évolution linéaire en fonction de la concentration en  $BaSO_4$ .

Cette observation est conforme avec les prédictions du modèle de coprécipitation (Cf. Chapitre IV.4.1.5 page 102) et montre la prédominance de la quantité de matière sur la variation de la vitesse de croissance des particules. En effet, un écart important de vitesse de croissance produirait un écart à la linéarité.

## 2.2.6 Conclusions sur la coprécipitation en réacteur continu

Plusieurs comportements du système ont été mis en évidence : d'un part, la variation selon une loi inverse de la concentration résiduelle en strontium en solution en fonction du temps de

passage entre 5 et 60min dans les conditions de concentrations de référence. Dans cet intervalle, la concentration en strontium chute d'un facteur 7.

D'autre part, si l'effluent ne contient pas de nitrate de sodium, la taille des cristaux est augmentée et la concentration en strontium résiduelle est 4 fois plus faible.

En outre, une diminution de la concentration résiduelle en strontium d'un facteur 3 est également observée lorsque la puissance dissipée par agitation est augmentée de 0,039 à 0,45W/kg.

Enfin, une variation linéaire de l'inverse de la concentration en strontium en fonction de la quantité de BaSO<sub>4</sub> produit dans le réacteur continu est observée entre 0,9 et 4,5g/L.

Le modèle de génie chimique décrit dans le chapitre IV permet d'interpréter ces observations. La variation selon une loi inverse de la quantité de strontium résiduelle en fonction du temps de passage est attribuée à une diminution de la vitesse de croissance des cristaux. De plus, l'asymptote d'efficacité mise en évidence par le modèle n'est approchée qu'en l'absence de nitrate de sodium dans l'effluent. En effet, la présence de cet électrolyte a pour conséquence d'augmenter la vitesse de croissance du précipité et d'atténuer les charges de surface qui permettent le transfert du strontium vers l'interface liquide/solide.

Par ailleurs, l'influence de la quantité de BaSO<sub>4</sub> sur la décontamination est également décrite par le modèle. Celui-ci montre que, dans les mêmes conditions opératoires, le volume de BaSO<sub>4</sub> produit prend le pas sur les paramètres de formation des cristaux et fixe la décontamination.

En revanche, l'influence importante de la puissance dissipée par agitation n'est pas prévue par le modèle. Pour l'heure, aucune explication n'est avancée pour interpréter cette observation.

## 2.3 Décontamination en réacteur semi-fermé

### 2.3.1 Expérience de référence

Les solutions utilisées en réacteur semi-fermé ont la même composition que celles utilisées pour réaliser les expériences en réacteur continu. Mais en réacteur semi-fermé, la mise en œuvre consiste à traiter un volume d'effluent initialement présent dans le réacteur. La décontamination est réalisée par injection à débit constant d'un volume défini de solution de nitrate de baryum.

Les conditions opératoires de l'expérience de référence sont détaillées dans le Tableau V-5.

Effluent simulé		Solution de nitrate de baryum	
Concentration en Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,1 mol/L	Concentration en nitrate de baryum	0,291 mol/L
Concentration en NaNO <sub>3</sub>	0,5 mol/L	Volume	0,165L
Concentration en Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,14 × 10 <sup>-4</sup> mol/L (10mg/L)	<b>Débit d'introduction</b>	16,5 ml/min (1,0 L/h)
Volume initial	2,335 L (pH 9)	<b>Durée d'introduction</b>	10 min

Tableau V-5 : Paramètres opératoires de l'expérience de référence en réacteur semi-fermé.

La quantité maximale de sulfate de baryum formée dans le réacteur semi-fermé est la même qu'en réacteur continu dans les conditions de référence, soit 4,48g/L.

La Figure V-23 présente les évolutions du pH et de la conductivité au cours de l'expérience de référence en réacteur semi-fermé. Pendant la phase d'injection de la solution de nitrate de baryum (entre 0 et 10min), les deux grandeurs décroissent linéairement dans le temps avant de se stabiliser. En effet, le pH chute de 9 à 8,76 pendant la phase d'injection puis n'évolue plus significativement par la suite. La conductivité chute linéairement lors de l'introduction de ions baryum car la réaction de formation de  $BaSO_4$  est très rapide.

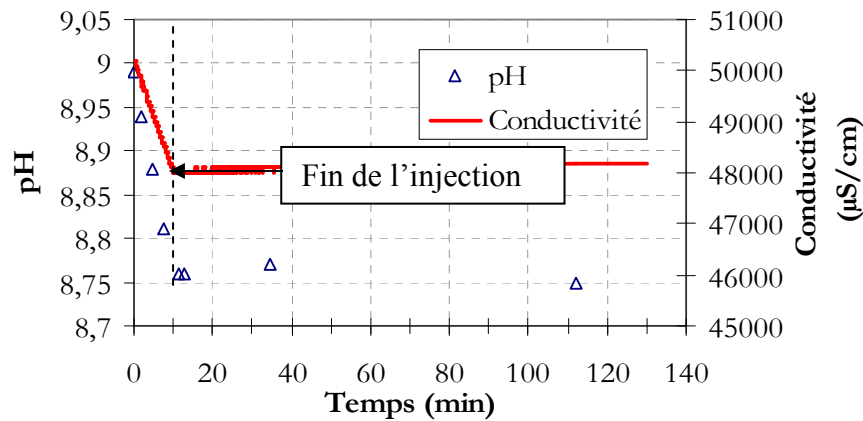


Figure V-23 : Evolution du pH et de la conductivité en fonction du temps au cours de l'expérience de référence en réacteur semi-fermé (6B).

L'évolution de la concentration en baryum mesurée lors des deux expériences réalisées dans les conditions de référence est présentée en Figure V-24.

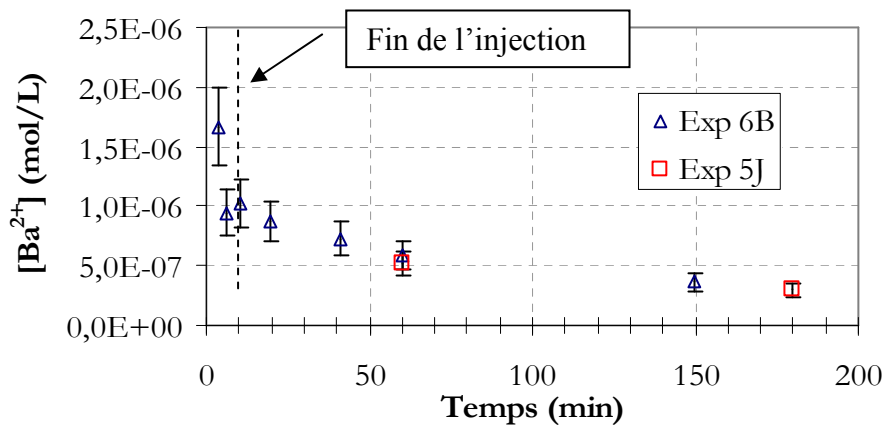


Figure V-24 : Evolution de la concentration en  $Ba^{2+}$  mesurée par ICP-MS après filtration immédiate de la suspension en fonction du temps pour 2 expériences réalisées dans les conditions de référence (Cf. Tableau V-3).

Deux phases sont distinctes : la phase d'injection de la solution de baryum puis la phase de décroissance de la concentration.

Les concentrations en baryum mesurées ici correspondent à des sursaturations très faibles de l'ordre de 3 (27 sans le coefficient d'activité).

Le même protocole d'analyse granulométrique que pour l'analyse des cristaux issus du réacteur continu est appliqué ici. La Figure V-25 montre que la distribution de taille cumulée obtenue lors de l'analyse brute de la suspension et après 10min d'ultrasons sont distinctes. Une taille moyenne en masse ( $L_{43}$ ) de  $9,75\mu\text{m}$  est ainsi mesurée pour des particules sphériques sur la suspension brute et de  $1,06\mu\text{m}$  après 10min d'ultrasons dans la cuve d'analyse en présence de dispersant.

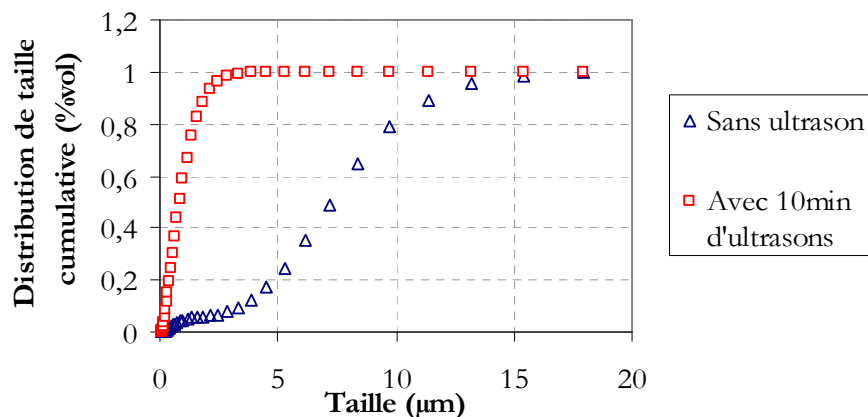


Figure V-25 : Distributions de taille cumulatives mesurées avec et sans ultrasons pour l'expérience de référence en réacteur continu (Tableau V-3).

Trois clichés MEB réalisés sur cette population de cristaux sont présentés en Figure V-26. Le cliché a) qui présente une vue de l'échantillon à faible grossissement montre que les cristaux sont globalement de taille homogène. De plus, le cliché b) qui a été obtenu à plus fort grossissement montrent que les cristaux ne sont pas agrégés (il n'y a pas de ponts cristallins entre les cristaux). La confrontation de cette observation directe des cristaux avec l'influence des ultrasons sur la distribution de taille (Cf. Figure V-8) permet de dire que les cristaux sont organisés en agglomérats comme dans le réacteur continu (cristaux reliés par des liaisons de faible intensité) en solution.

Par ailleurs, les cristaux ayant la même forme que ceux formés en réacteur continu, les facteurs de formes sont également les mêmes, soit  $\phi_v = 0,066$  et  $\phi_s = 1,06$  (Cf. 2.2.1 page 128).

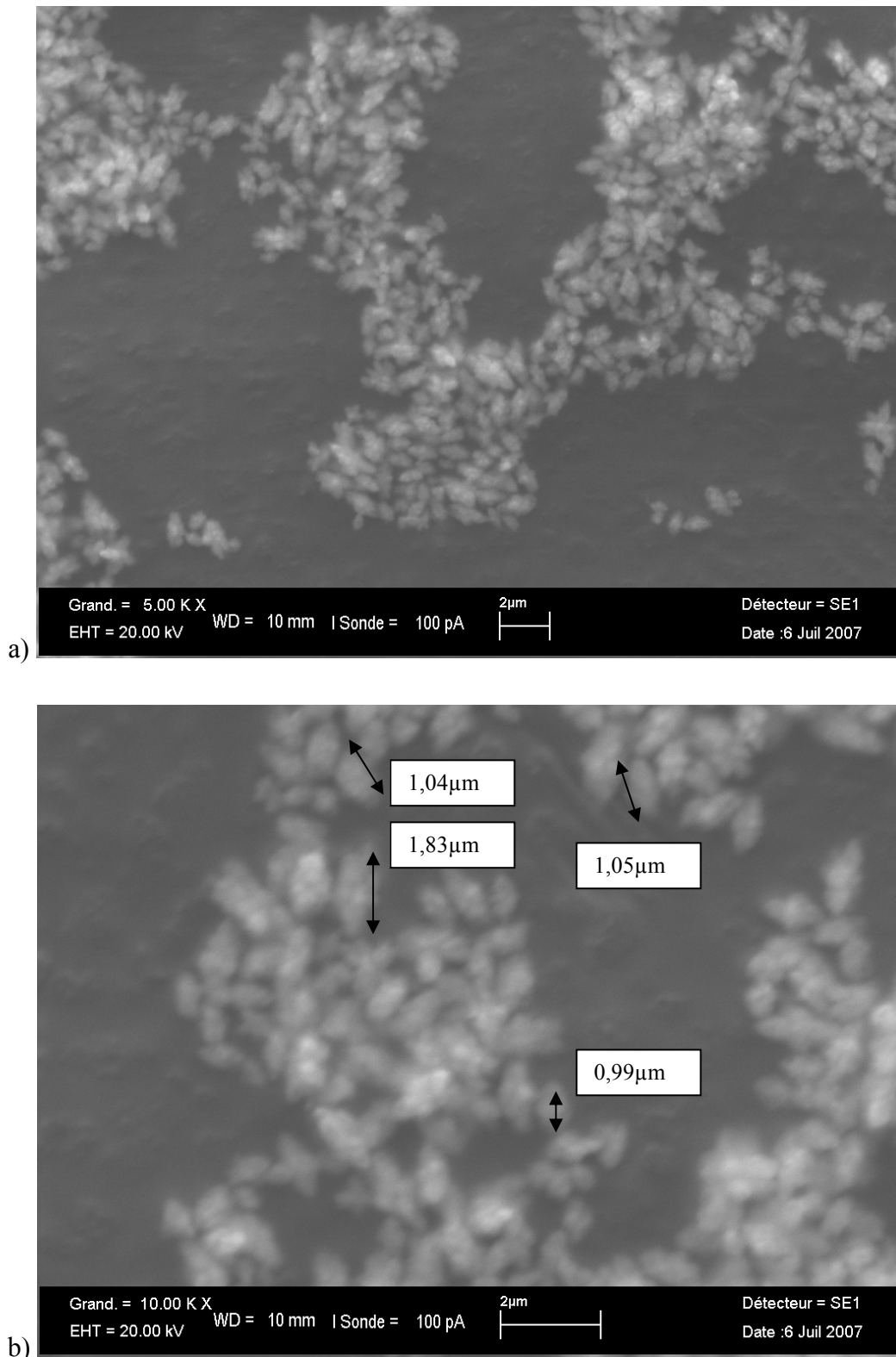


Figure V-26 : Clichés MEB des particules obtenues en réacteur contenu dans les conditions de référence (Cf. Tableau V-3).

Deux expériences dans les conditions de référence ont été réalisées. Les tailles moyennes des agglomérats et des cristaux obtenues sont présentées dans le Tableau V-6.

Expérience	Taille moyenne des agglomérats	Taille moyenne des cristaux
Exp 6B	7,95 $\mu$ m	1,05 $\mu$ m
Exp 5J	7,93 $\mu$ m	1,00 $\mu$ m

Tableau V-6 : Tailles moyennes des agglomérats et des cristaux obtenues lors de deux expériences réalisées dans les conditions de référence en réacteur semi-fermé.

Les résultats du Tableau V-6 montrent que la reproductibilité des expériences est satisfaisante en réacteur semi-fermé.

Enfin, le graphique de la Figure V-27 présente l'évolution de la concentration en strontium pour les deux expériences réalisées dans les conditions de référence.

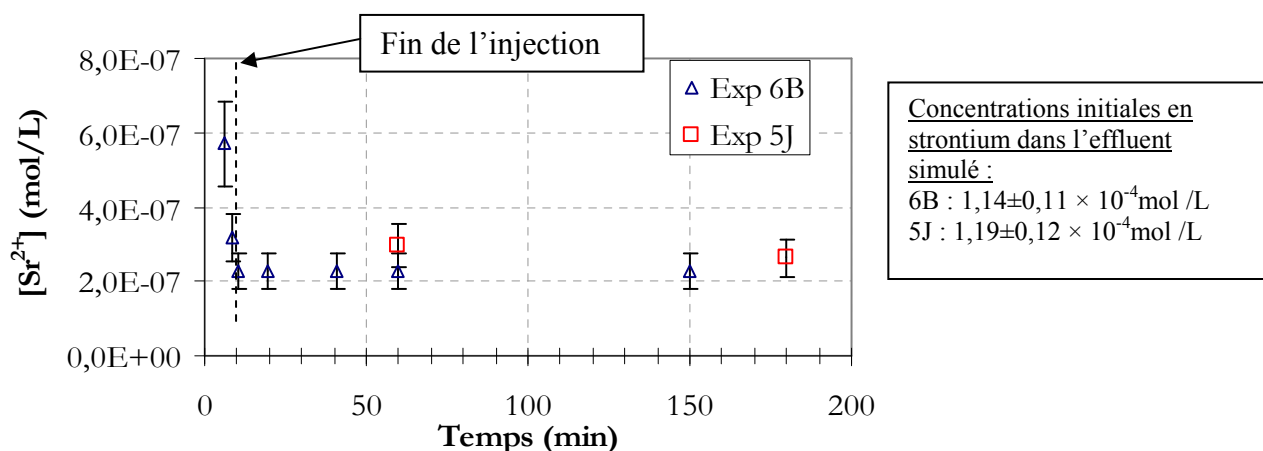


Figure V-27 : Comparaison des concentrations en strontium mesurées en fonction du temps dans la phase liquide lors de 4 expériences réalisées dans les conditions de référence (Cf. Tableau V-3).

L'expérience 6B indique que pendant la phase d'injection, la décroissance de la concentration en strontium semble linéaire, puis une fois l'injection terminée, la concentration en strontium reste inchangée et égale à  $2,3 \times 10^{-7}$  mol/L. Cette concentration reste stable pendant 24h (non représenté sur le graphique). La décontamination a donc lieu pendant la phase d'injection de la solution de nitrate de baryum. L'accord entre les résultats des expériences 6B et 5J est satisfaisant.

La Figure V-28 montre qu'après 3min 30s, soit avec 35% du sulfate de baryum total, 96,3% du strontium est extrait de la solution. De la même manière, 99,5% du strontium est extrait avec 60% du BaSO<sub>4</sub> total.

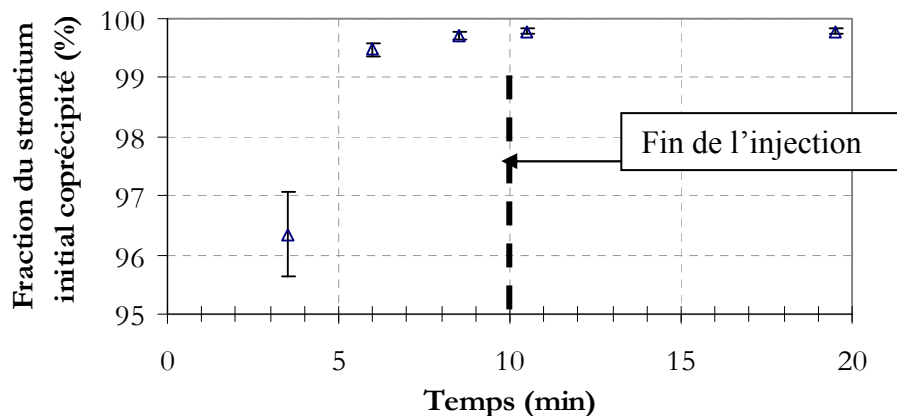


Figure V-28 : Evolution de la fraction de strontium coprécipité en fonction du temps lors de l'expérience de référence en réacteur semi-fermé.

La modélisation du chapitre IV (Cf. Chapitre IV.4.2.2) prévoit les comportements observés : l'augmentation très rapide de la quantité de strontium coprécipité pendant la phase d'injection ainsi que la très faible variation de cette quantité une fois l'injection terminée. En effet, l'augmentation de la surface développée par les cristaux provoque une augmentation rapide de la quantité de strontium coprécipité en dépit d'une vitesse de croissance maximale dans les premières 30 secondes. A la fin de l'injection, la vitesse de croissance chute très rapidement, ce qui annihile la précipitation et *in fine* la coprécipitation.

Dans la suite de l'étude, seules la taille moyenne des cristaux, les évolutions des concentrations en baryum et en strontium sont présentées car les évolutions du pH et de la conductivité ainsi que les distributions de taille sont similaires.

En outre, afin de minimiser l'influence de la composition des solutions sur les résultats, les séries d'expériences visant à montrer l'impact d'un paramètre opératoire sont, dans la mesure du possible, réalisées à partir des mêmes lots d'effluent simulé et de solution de baryum.

### 2.3.2 Influence du temps d'injection de la solution de nitrate de baryum

Les concentrations des solutions réactives sont celles du Tableau V-5, mais la durée d'injection de la solution de baryum est modifiée. Le volume total introduit restant le même dans chaque expérience, le débit d'introduction est ajusté dans chaque expérience.

En plus de l'expérience de référence, deux expériences sont réalisées pour des durées d'injection de 5 et 20 min respectivement.

La Figure V-29 met en évidence que pendant la phase d'injection, les concentrations en baryum mesurées dans les trois expériences sont très proches. De plus, le graphique en encart où le temps est rapporté au temps d'injection montre que la concentration en baryum pendant la phase de désursaturation est plus élevée quand le temps d'injection est court. Cela indique que la sursaturation atteinte en fin d'injection est plus élevée quand le temps d'injection est court. Ce résultat est conforme aux prédictions du modèle de précipitation présenté dans le chapitre IV (Cf. Chapitre IV.4.2.3 page 111) et avec les observations de Taguchi et al. (1999) et Uehara-Nagamine et Armenante (2001) (Cf. Chapitre III.1.4.2 page 54).



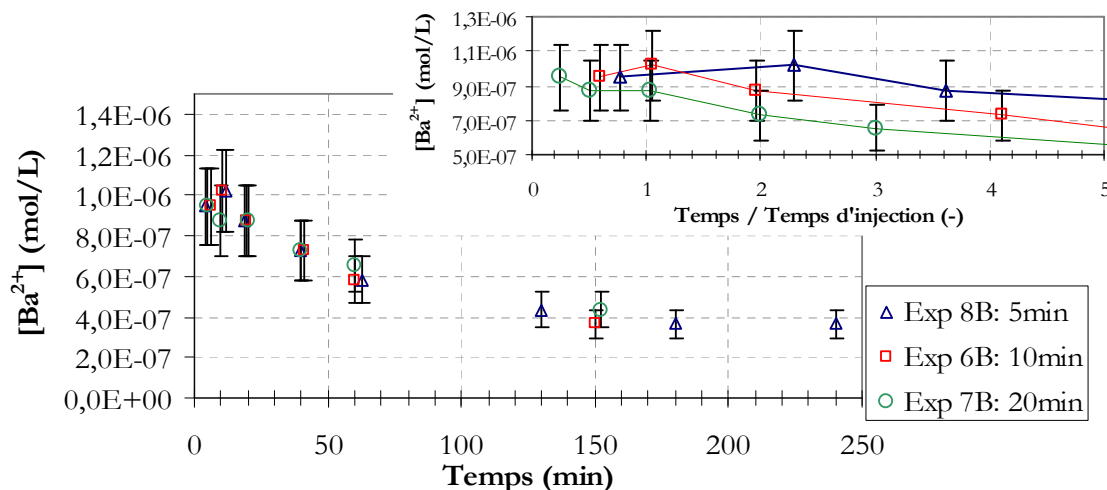


Figure V-29 : Evolution de la concentration en baryum en fonction du temps lors de 3 expériences où un même volume de solution de nitrate de baryum est introduit en 5, 10 et 20min respectivement. L'encart reprend les mêmes points expérimentaux en fonction du rapport temps / temps d'injection.

Comme le montre la Figure V-30, la taille des cristaux augmente en allongeant le temps d'injection : de 1 $\mu$ m pour une injection en 5min à 1,1 $\mu$ m pour 20min. L'augmentation de la taille des cristaux avec le temps d'injection en réacteur semi-fermé est observée entre autres par Phillips et al. (1999) et Uehara-Nagamine & Armenante (2001) (Cf. Chapitre III.1.4.2 page 54). Parallèlement, la taille des agglomérats augmente également de 7,4 à 8,3 $\mu$ m.

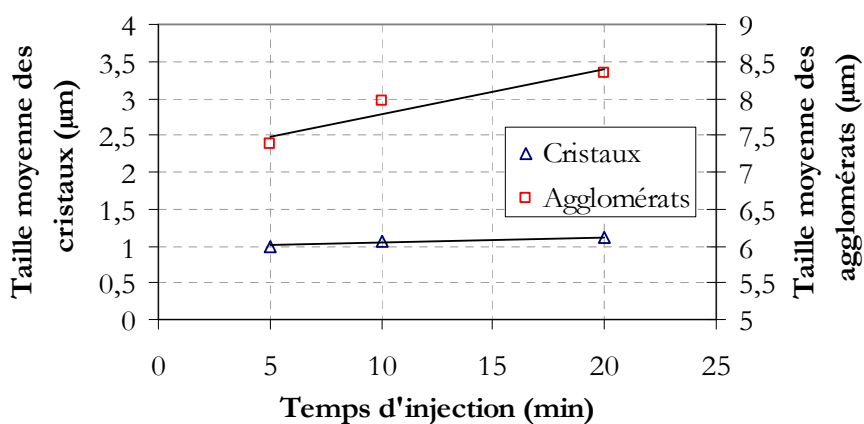
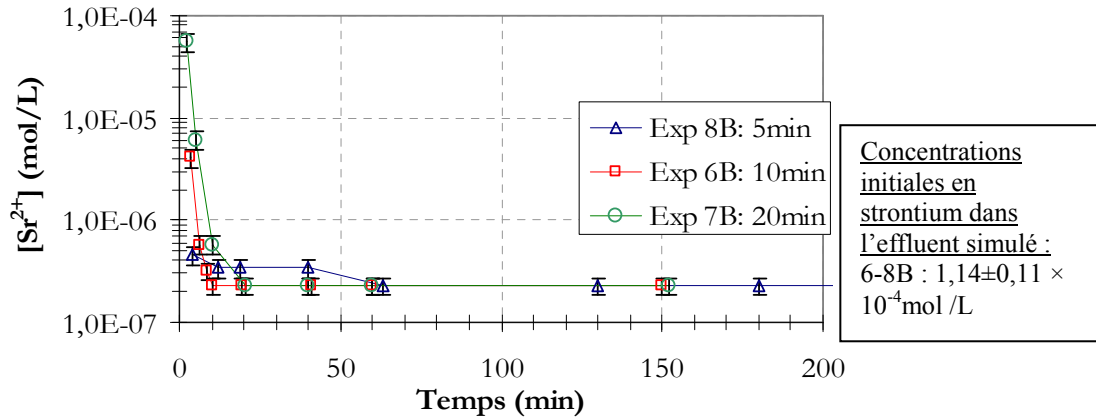


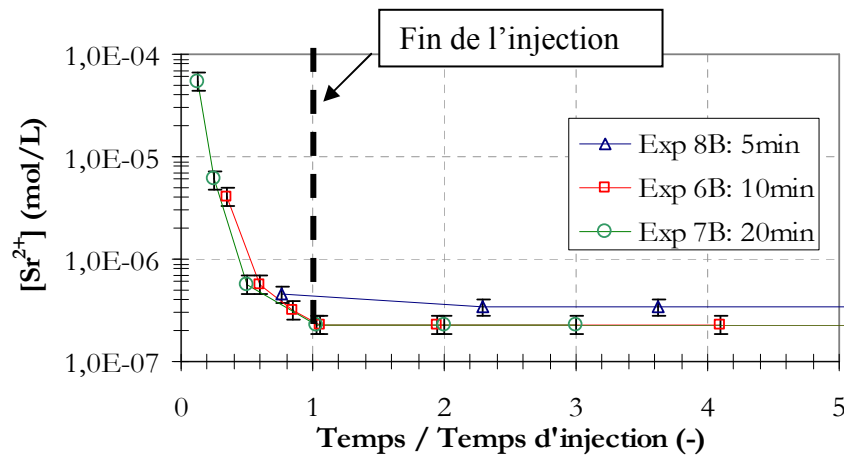
Figure V-30 : Influence du temps d'injection sur la taille moyenne des cristaux et des agglomérats en réacteur semi-fermé. Les droites n'indiquent que les tendances.

Dans ces conditions (sursaturation similaire et tailles de cristaux proches), il est cohérent de constater que la décontamination obtenue est la même à la précision de mesure près :  $1,1 \times 10^{-7}$  mol/L (Cf. Figure V-31). La concentration en strontium résiduelle après la fin de l'injection est égale à  $2,3 \times 10^{-7}$  mol/L. Néanmoins, lors de l'injection en 5min, la concentration en strontium n'atteint sa valeur finale qu'après 40min, contrairement aux deux autres expériences.



**Figure V-31 : Evolution de la concentration en strontium en solution en fonction du temps lors de 3 expériences en réacteur semi-fermé réalisées en introduisant la solution de baryum en 5, 10 et 20min respectivement.**

La Figure V-32 présente un agrandissement du graphique de la Figure V-31 sur la zone d'injection. Afin de pouvoir comparer les trois expériences facilement, le temps est rapporté au temps d'injection.



**Figure V-32 : Evolution de la concentration en strontium en fonction du rapport temps / temps d'injection lors de 3 expériences en réacteur semi-fermé réalisées en introduisant la solution de baryum en 5, 10 et 20min respectivement.**

Pendant la phase d'injection (entre 0 et 1 sur le graphique de la Figure V-32), la quantité de strontium incorporé est d'autant plus grande que la durée d'injection est longue. En effet, la chute de la concentration en strontium est plus rapide (quand le temps est rapporté au temps d'injection) quand la durée d'injection est longue.

Ces observations sont cohérentes avec les résultats de la modélisation qui prévoient une amélioration de la décontamination en allongeant la durée de l'injection (Cf. Chapitre IV.4.2.3 page 111). En effet, la sursaturation étant plus faible dans le réacteur quand l'injection est lente, la vitesse de croissance des cristaux est également plus faible, ce qui d'après le modèle est favorable à l'incorporation du strontium.

### 2.3.3 Influence de la puissance dissipée par agitation

L'influence de la puissance dissipée par agitation est investiguée à l'aide de deux expériences encadrant l'expérience de référence. Ces deux expériences sont réalisées avec des vitesses de d'agitation de 174 tours/min (0,037W/kg) et 402 tours/min (0,46W/kg) respectivement.

La Figure V-33 indique que l'évolution de la concentration en baryum en solution est très proche lors des trois expériences. En particulier, la cinétique de désursaturation est la même pour les trois vitesses d'agitation étudiées.

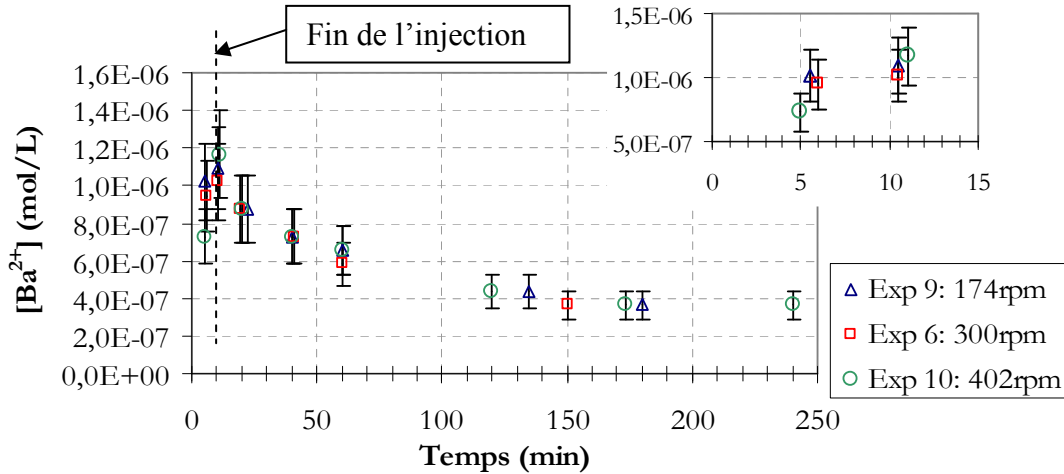


Figure V-33 : Evolution de la concentration en baryum en solution en fonction du temps lors de 3 expériences réalisées avec des vitesses d'agitation de 174, 300 et 400 tours/min respectivement. Un agrandissement de la partie comprise entre 0 et 15 min est proposé.

Il est donc cohérent qu'une faible diminution de la taille des cristaux soit observée avec l'augmentation de la puissance dissipée : de 1,22 $\mu$ m pour 0,037W/kg à 0,95 $\mu$ m pour 0,46W/kg (Cf. Figure V-34). Tovstiga & Wings (1990) observent également une diminution de la taille des cristaux avec l'augmentation de la puissance dissipée, mais la modélisation et de nombreuses études expérimentales (Cf. Chapitre III.1.3.2 page 52) indiquent une influence contraire.

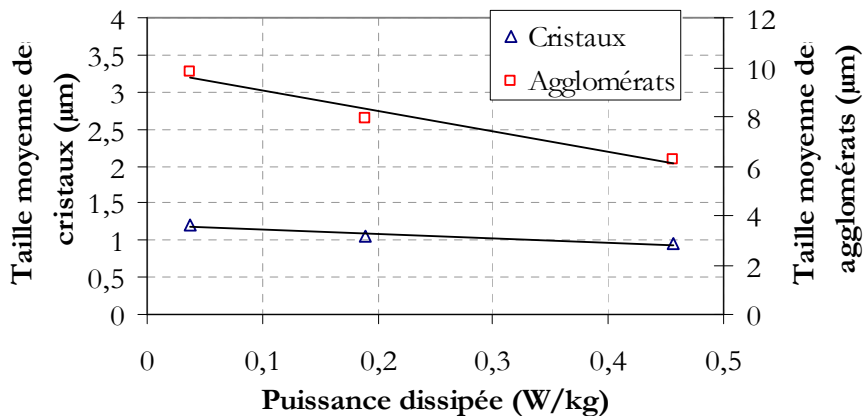


Figure V-34 : Influence de la puissance dissipée par agitation sur la taille moyenne des cristaux et des agglomérats formés en réacteur semi-fermé. Les droites n'indiquent que les tendances.

Les évolutions de la concentration en strontium en solution pour les 3 vitesses d'agitation sont présentées en Figure V-35.

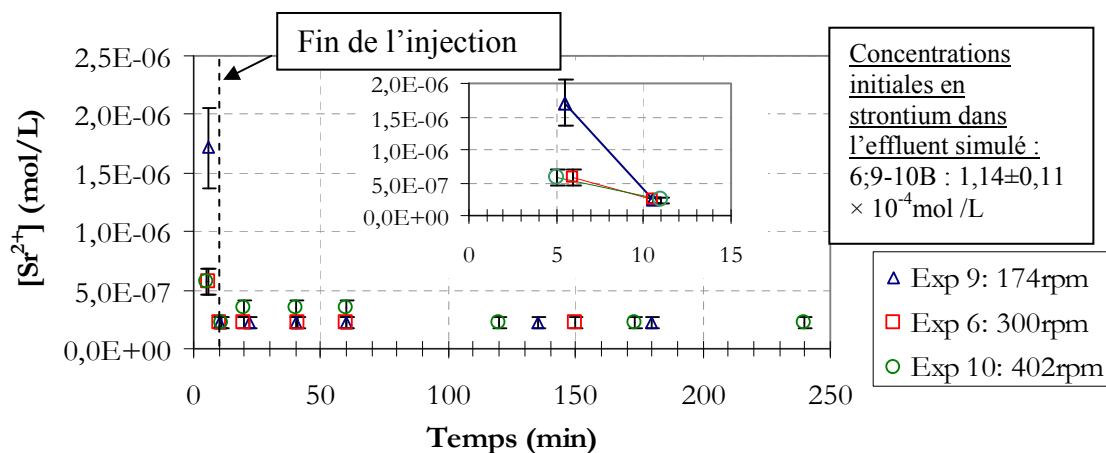


Figure V-35 : Evolution de la concentration en strontium en solution en fonction du temps lors de 3 expériences réalisées avec des vitesses d'agitation de 174, 300 et 400 tours/min respectivement. Un agrandissement de la partie comprise entre 0 et 15 min est proposé en encart.

Pendant la phase d'injection, la concentration en strontium résiduelle est plus importante quand la vitesse d'agitation est faible, l'écart est moins significatif entre les expériences réalisées à 300 et 402tours/min.

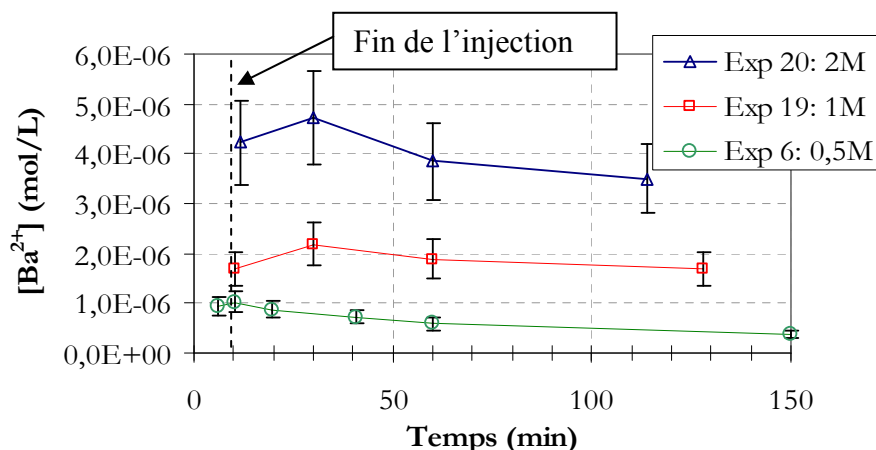
A la fin de l'injection, la concentration est la même pour les trois expériences :  $2,3 \times 10^{-7}$  mol/L. Cette observation est cohérente avec les prédictions du modèle (Cf. Chapitre IV.4.2.4 page 113). Cependant, un léger sursaut de la concentration en strontium est observé lors de l'expérience réalisée à 402tours/min entre 20 et 60min.

Néanmoins, un écart significatif entre les expériences est observé pendant la phase d'injection à faible puissance dissipée (Cf. encart de la Figure V-35), ce qui montre qu'une agitation vigoureuse est tout de même un atout pour le procédé.

### 2.3.4 Influence de la force ionique de l'effluent

En réacteur continu, nous avons constaté que la force ionique diminue l'efficacité du traitement. Pour cela, nous avons comparé l'efficacité obtenue dans les conditions de référence avec celle obtenue avec un effluent ne contenant pas de nitrate de sodium. Ici, dans le cas du réacteur semi-fermé, cette comparaison n'est pas possible car sans nitrate de sodium, la concentration résiduelle en strontium est trop faible pour être détectée par ICP-MS. Deux expériences ont donc été réalisées avec des concentrations en  $NaNO_3$  plus importantes que celle retenue comme référence, à savoir avec 1 et 2mol/L.

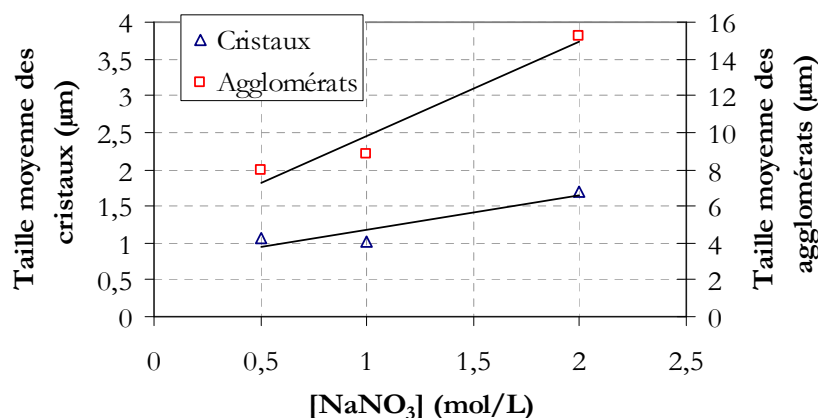
L'évolution de la concentration en baryum est différente quand la concentration en  $NaNO_3$  est supérieure à 0,5 mol/L (Cf. Figure V-36).



**Figure V-36 : Influence de la force ionique sur l'évolution de la concentration en baryum en fonction du temps en réacteur semi-fermé mise en évidence sur 3 expériences réalisées avec 0,5 ; 1 et 2 mol/L de NaNO<sub>3</sub>.**

En effet, à 30min une remontée de la concentration en baryum est observée. La désursaturation intervient seulement ensuite. Par ailleurs, l'écart entre les courbes de la Figure V-36 est dû à l'augmentation de la solubilité de BaSO<sub>4</sub> avec la force ionique. Cette augmentation de solubilité provoque une diminution mineure de la concentration en sulfate de baryum dans le réacteur : 0,9mg/L soit 0,02% de la concentration totale entre 0,5 et 2mol/L.

La Figure V-37 indique que la taille des cristaux augmente avec l'augmentation de la concentration en NaNO<sub>3</sub> dans l'effluent : de 1μm pour 0,5mol/L à 1,7μm pour 2mol/L. Cela s'accompagne d'une augmentation importante de la taille des agglomérats : de 8μm pour 0,5mol/L à 15,2μm pour 2mol/L de NaNO<sub>3</sub>.



**Figure V-37 : Influence de la concentration en nitrate de sodium dans l'effluent simulé sur la taille des précipités de sulfate de baryum et sur la taille des agglomérats formés. Les droites sont des aides à la lecture.**

La présence d'un électrolyte en grande concentration diminuant le potentiel de surface des particules et l'épaisseur de la double couche électrique, cela favorise la formation d'agglomérats de grande taille (Cf. Chapitre III.1.6.2 page 58). En revanche, l'interprétation de l'évolution de la taille des cristaux est délicate car la présence d'électrolyte agit sur les cinétiques de nucléation et de croissance, mais influence également la sursaturation en augmentant la solubilité de BaSO<sub>4</sub> et en diminuant les coefficients d'activité des ions. Cela

conduit donc à une diminution de la sursaturation, ce qui est cohérent avec l'augmentation de la taille des cristaux mesurée lors de l'expérience réalisée avec 2mol/L de  $\text{NaNO}_3$ .

Les évolutions de la concentration en strontium dans les trois expériences sont présentées en Figure V-38.

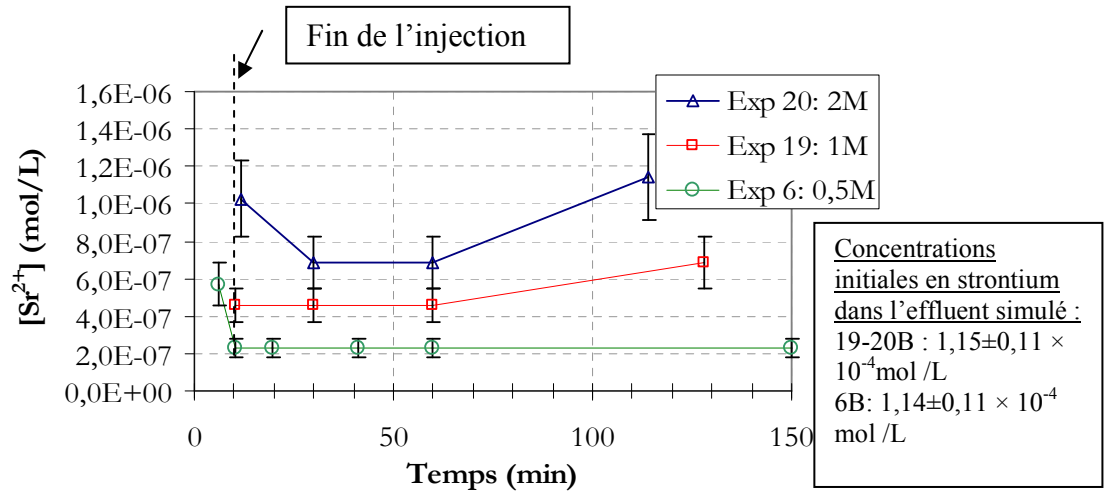


Figure V-38 : Evolution de la concentration en strontium en solution dans le temps lors de trois expériences en réacteur semi-fermé avec 0,5 ; 1 et 2 mol/L de  $\text{NaNO}_3$ .

Cette figure montre que la concentration en strontium en solution est plus élevée quand la force ionique du milieu augmente : de  $2,3 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$  pour 0,5mol/L à  $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$  à 2mol/L de  $\text{NaNO}_3$  à la fin de l'injection. Ce résultat peut être expliqué par l'augmentation de la vitesse de croissance du précipité avec l'augmentation de la concentration en électrolyte. De plus, les charges de surface des cristaux sont écrantées et atténuées par la présence des ions sodium et nitrate.

Par ailleurs, quand la concentration en  $\text{NaNO}_3$  augmente, le comportement du strontium lors des trois expériences diffère. En effet, à 1mol/L en  $\text{NaNO}_3$ , une augmentation de 33% de la concentration en strontium en solution est observée après 1 heure. A 2mol/L, la consommation du strontium continue après la fin de l'injection jusque 30min puis après 1 heure, la tendance s'inverse et la concentration augmente pour devenir supérieure à celle mesurée en fin d'injection.

Ces observations montrent qu'il y a du strontium copécipité ou adsorbé en surface des cristaux à la fin de l'injection. Ce strontium se trouve relargé par la suite quand sa quantité est trop importante pour satisfaire aux conditions d'équilibre.

### 2.3.5 Influence de la quantité de sulfate de baryum produit

L'influence de la quantité de sulfate de baryum est étudié dans les conditions de la modélisation, à savoir en utilisant une solution de baryum à 0,291mol/L comme dans les conditions de référence (Cf. Tableau V-5) et en ajustant le débit d'introduction pour que l'injection ait lieu en 10min (référence). La quantité de sulfate est également ajustée pour conserver un rapport  $\text{Ba}/\text{SO}_4 = 0,205$  en fin d'injection (référence). Ces conditions sont détaillées dans le Tableau V-7.

Expérience	Fraction de la quantité de BaSO <sub>4</sub> de référence	Volume de solution de Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> injecté	Débit d'introduction	Concentration en Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> initiale
Exp 4J	20% (0,90g/L)	0,033 L	3,3mL/min	0,02mol/L
Exp 3J	40% (1,80g/L)	0,066 L	6,6mL/min	0,04mol/L
Exp 2J	50% (2,24g/L)	0,0826 L	8,3mL/min	0,05mol/L
Exp 1J	70% (3,14g/L)	0,1156 L	11,6mL/min	0,07mol/L
Exp 6B	100% (4,48g/L)	0,165 L	16,5mL/min	0,1mol/L

Tableau V-7 : Conditions opératoires de la série d'expériences réalisées pour montrer l'influence de la quantité de BaSO<sub>4</sub> sur la décontamination en réacteur semi-fermé.

La Figure V-39 présente l'évolution de la concentration en baryum mesurée lors des expériences du Tableau V-7. Les concentrations en baryum atteintes en fin d'injection et pendant la phase de désursaturation sont décroissantes avec la fraction en réactifs. En particulier, un écart important est observé à la fin de l'injection entre les expériences à 20 et 40% où la concentration est égale à  $6,1 \times 10^{-6}$  mol/L à 20% et à  $1,6 \times 10^{-6}$  mol/L à 40%.

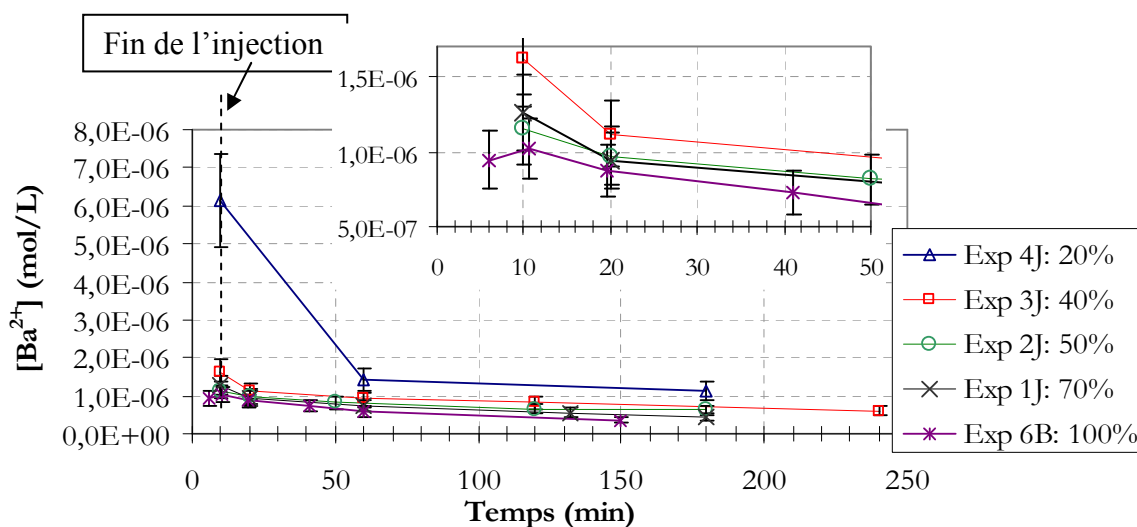
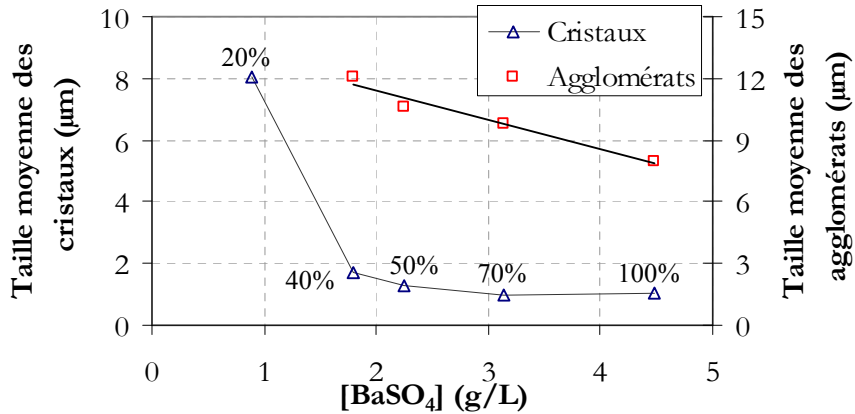


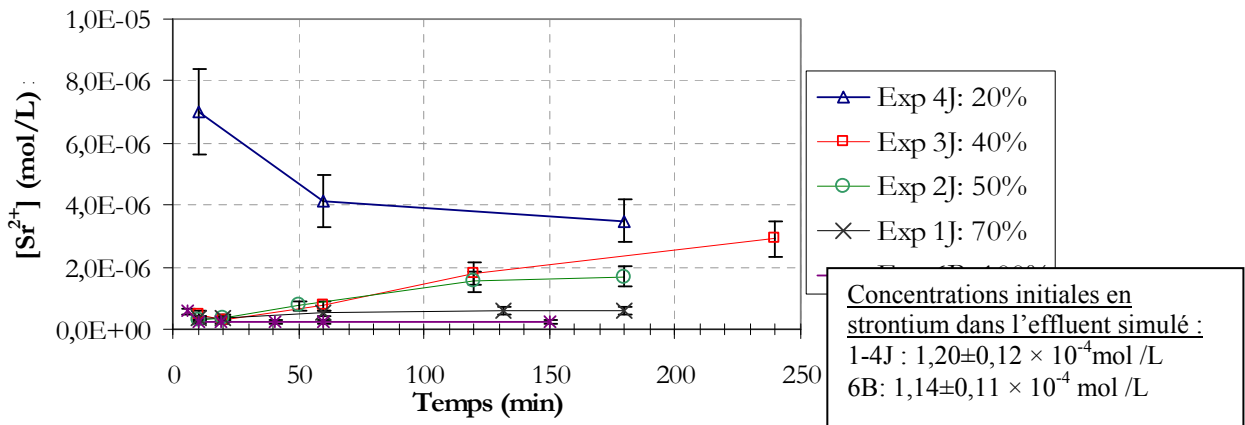
Figure V-39 : Comparaison des évolutions de la concentration en baryum en solution des expériences présentées dans le Tableau V-7 en fonction du temps. Le graphique en écart est un zoom sur la partie du graphique comprise entre 0 et 50min.

Cette observation est une conséquence de la taille des cristaux formés. En effet, la Figure V-40 montre que la taille moyenne des cristaux chute de  $8\mu\text{m}$  pour 20% de la quantité de sulfate de baryum de référence à  $1,8\mu\text{m}$  pour 40%. La taille importante des cristaux à 20% signifie que la surface développée par les cristaux est faible et que la consommation de matière associée est également peu importante d'où une concentration en baryum en solution importante.



**Figure V-40 : Evolution de la taille moyenne des cristaux et des agglomérats en fonction la quantité de BaSO<sub>4</sub> formé en réacteur semi-fermé. Il n'y a pas formation d'agglomérats à 20%. Les traits pleins n'indiquent que les tendances.**

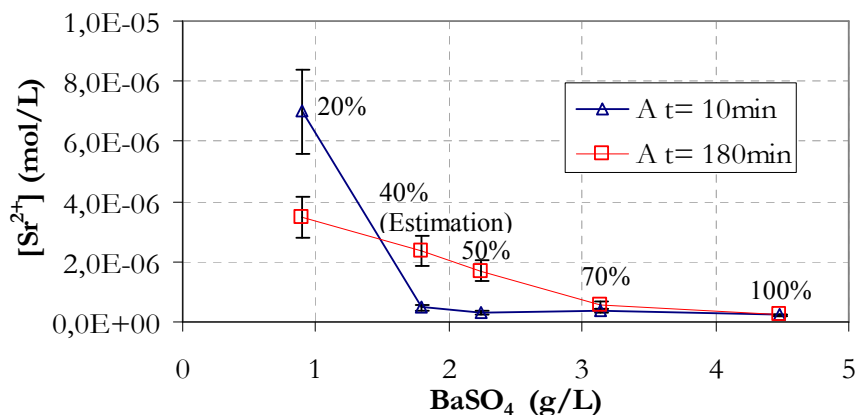
La Figure V-41 présente les évolutions de la concentration en strontium lors des différentes expériences. Contrairement aux expériences réalisées entre 40 et 100% de réactifs, à 20% la concentration en strontium chute en fonction du temps : de  $7 \times 10^{-6}$  mol/L à la fin de l'injection à  $3,5 \times 10^{-6}$  mol/L après 3heures.



**Figure V-41 : Comparaison des évolutions de la concentration en strontium en fonction du temps pour les expériences présentées dans le Tableau V-7.**

Afin de mettre en évidence cette rupture dans l'évolution de la concentration en strontium en solution en fonction de la quantité de BaSO<sub>4</sub> produit, les valeurs de concentration en strontium à 10 et 180min sont reportées dans la Figure V-42 en fonction de la quantité de BaSO<sub>4</sub> formé.





**Figure V-42 : Variation de la concentration en strontium en solution à 10 et 180min en fonction de la quantité de sulfate de baryum produit en réacteur semi-fermé. Ne disposant pas de mesure à 180min pour l'expérience à 40%, celle-ci est estimée par interpolation en utilisant les points à 120 et 240min.**

A la fin de l'injection, la concentration en strontium en solution est 14 fois plus faible quand la quantité de BaSO<sub>4</sub> produit passe de 0,9 à 1,8g/L. Après 3 heures, la rupture s'est atténuée par consommation de strontium après l'injection lors de l'expérience où 0,9g/L de BaSO<sub>4</sub> sont produits et relargage lors des expériences à 1,8 à 2,24g/L.

L'écart à la concentration en baryum d'équilibre est important en fin d'injection lors de l'expérience à 0,9g/L. Cela provoque la formation de 1mg/L de BaSO<sub>4</sub> lors de la désaturation. De plus, cette quantité de BaSO<sub>4</sub> étant formée avec une cinétique lente, cela peut expliquer la consommation du strontium après la fin de l'injection.

Comme lors de l'étude de la force ionique, le relargage de strontium après la fin de l'injection prouve la présence de strontium à la surface des précipités. Il est intéressant de constater qu'il n'y a plus de relargage de strontium à partir de 3,14g/L de BaSO<sub>4</sub>. Cela tend à montrer que le strontium en surface des précipités a été fixé et n'est plus accessible à la solution.

### 2.3.6 Décontamination en réacteur semi-fermé avec 20% de la quantité de réactifs de référence

Le paragraphe 2.3 a montré que dans les conditions industrielles, l'efficacité du procédé est trop importante pour mettre en évidence l'influence des paramètres opératoires. De plus, les expériences présentées dans le paragraphe 2.3.5 montrent qu'une réduction importante de la quantité de BaSO<sub>4</sub> produite est nécessaire pour réduire l'efficacité du procédé. C'est pourquoi, nous choisissons de présenter une nouvelle série d'expériences réalisées dans les mêmes conditions opératoires mais avec seulement 20% de la quantité de BaSO<sub>4</sub> produite lors de l'expérience de référence.

Les conditions opératoires et les concentrations des solutions employées sont détaillées dans le Tableau V-8.

Effluent simulé		Solution de nitrate de baryum	
Concentration en Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,02 mol/L	Concentration en nitrate de baryum	0,058 mol/L
Concentration en NaNO <sub>3</sub>	0,5 mol/L	Volume	0,165 L
Concentration en Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,14 × 10 <sup>-4</sup> mol/L (10mg/L)	<b>Débit d'introduction (Durée)</b>	16,5 ml/min = 1L/h (10min)
Volume initial	2,335 L	<b>Vitesse d'agitation</b>	300tours/min

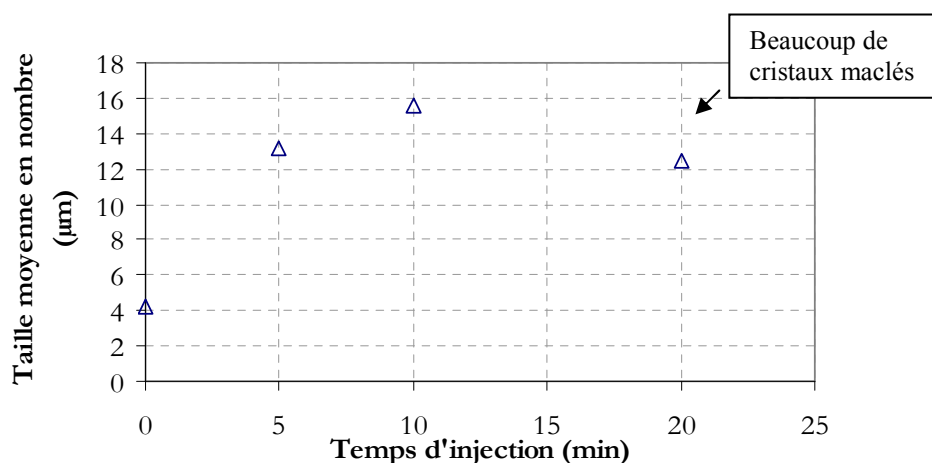
**Tableau V-8 : Conditions opératoires de référence et concentrations des solutions lors des expériences en réacteur semi-fermé pour un traitement à 20% de la référence (Cf. Tableau V-5).**

La quantité de sulfate dans l'effluent simulé est ajustée pour maintenir le ratio baryum/sulfate égal à 0,205 en fin d'injection comme dans l'expérience de référence. La concentration de la solution de nitrate de baryum est ajustée pour que son volume soit égal à 0,165L (référence).

### 2.3.6.1 Influence du temps d'injection de la solution de baryum

Comme dans le paragraphe 2.3.2 (page 146), trois temps d'injection sont testés : 5, 10 et 20min. Ici, une introduction instantanée (batch) est également étudiée.

La Figure V-43 montre que la taille moyenne des cristaux obtenus augmente avec la durée d'injection de la solution de baryum : de 4,2µm pour un ajout instantané à 15,6 pour une introduction en 10min.



**Figure V-43 : Evolution de la taille moyenne des cristaux formés en réacteur semi-fermé en fonction du temps d'injection de la solution de baryum lors des expériences réalisées avec 20% du BaSO<sub>4</sub> de référence.**

Comme l'indique les clichés MEB présentés en Figure V-44, les cristaux obtenus en injectant la solution de baryum en 20min sont particulièrement polydisperses et maclés en comparaison de ceux obtenus par injection en 10min.

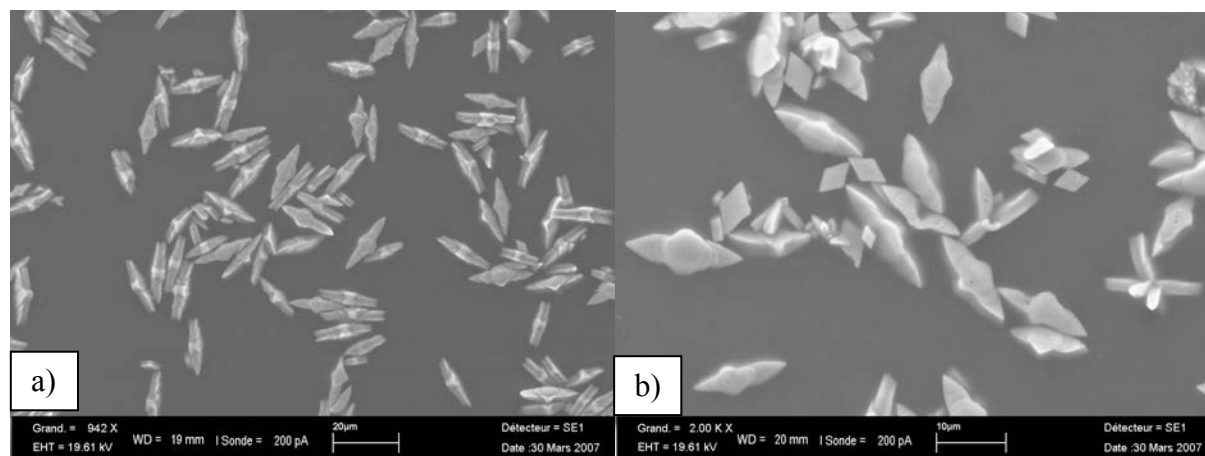


Figure V-44 : Clichés MEB des cristaux obtenus lors des expériences en réacteur semi fermé pour un traitement à 20% de la référence et pour des temps d'injection de : a) 10min et b) 20min

Les évolutions de la concentration en strontium en solution présentées en Figure V-45 montrent qu'il y a une évolution très faible de la décontamination après la fin de l'injection pour les temps d'injection de 5 à 20min.

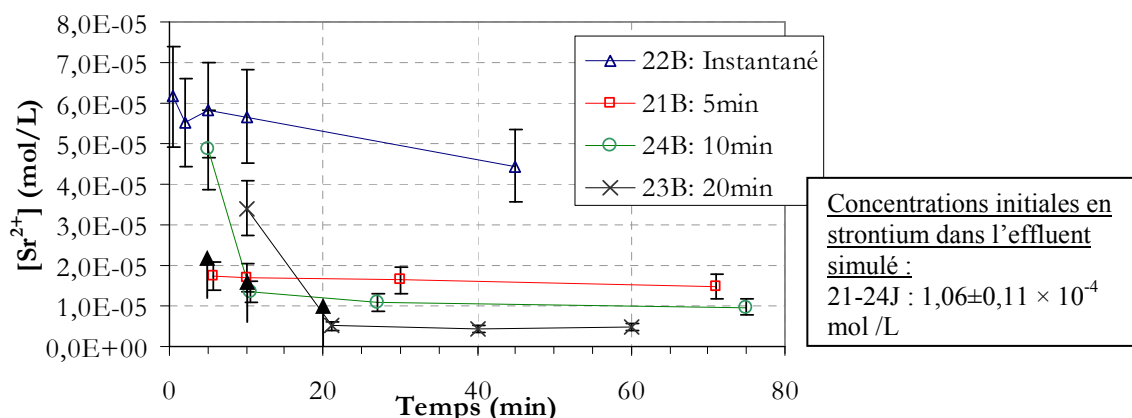
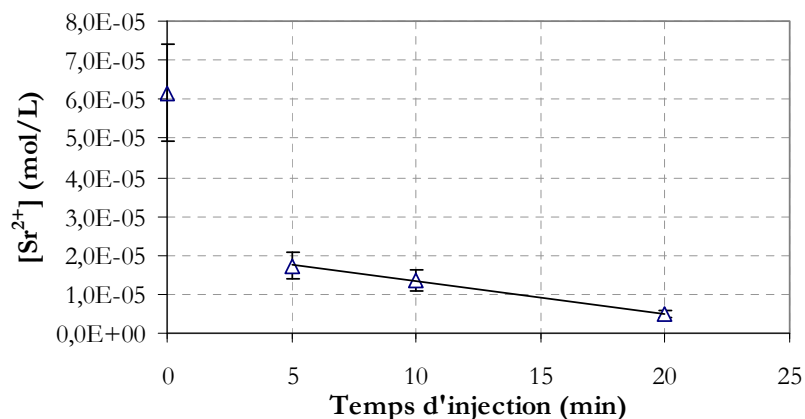


Figure V-45 : Evolution de la concentration en strontium en solution en fonction du temps pour 4 temps d'injection de la solution de nitrate de baryum : instantané, 5min, 10min et 20min. La fin de l'injection est indiquée sur chaque courbe par une flèche.

Par ailleurs, l'effet du temps d'injection sur la décontamination est clairement mis en évidence. En effet, la concentration en strontium mesurée après la fin de l'injection est plus faible quand l'injection est lente. Cette amélioration est mise en évidence en Figure V-46 où la concentration en strontium mesurée en fin d'injection est tracée en fonction de la durée de l'injection.



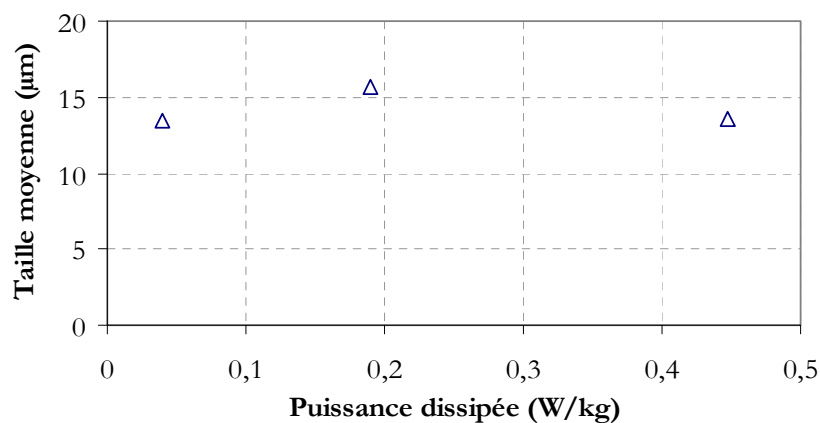
**Figure V-46 : Concentrations en strontium en solution mesurées en fin d'injection en fonction du temps d'injection de la solution de baryum. (La droite n'indique qu'une tendance).**

Cette figure montre que la concentration en strontium en solution chute de  $6,2 \times 10^{-5}$  à  $0,5 \times 10^{-5}$  mol/L entre une introduction batch et une injection à débit constant en 20min. Selon le modèle, une diminution de la vitesse de croissance des particules est à l'origine de cette augmentation de la quantité de strontium coprécipité.

### 2.3.6.2 Influence de la puissance dissipée par agitation

Comme en 2.3.3, deux puissances dissipées sont testées et les résultats comparés à l'expérience de référence. Les puissances dissipées étudiées sont 0,040 (178tours/min) et 0,45W/kg (399tours/min). Les concentrations des réactifs et le temps d'injection de la solution restent égaux à ceux présentés dans le Tableau V-8.

Les tailles moyennes des cristaux obtenus dans ces trois expériences sont présentées en Figure V-47.



**Figure V-47 : Evolution de la taille moyenne des cristaux en fonction de la puissance dissipée par agitation.**

La taille moyenne semble peu influencée par la puissance dissipée par agitation. La même observation a été effectuée par Podgórska (1993), Tovstiga & Wings (1990) et Wong et al. (2001).

La Figure V-48 montre que la concentration en strontium obtenue ne dépend pas de la puissance dissipée par agitation dans la gamme étudiée. En effet, la décontamination obtenue est la même entre 0,039 et 0,45W/kg.

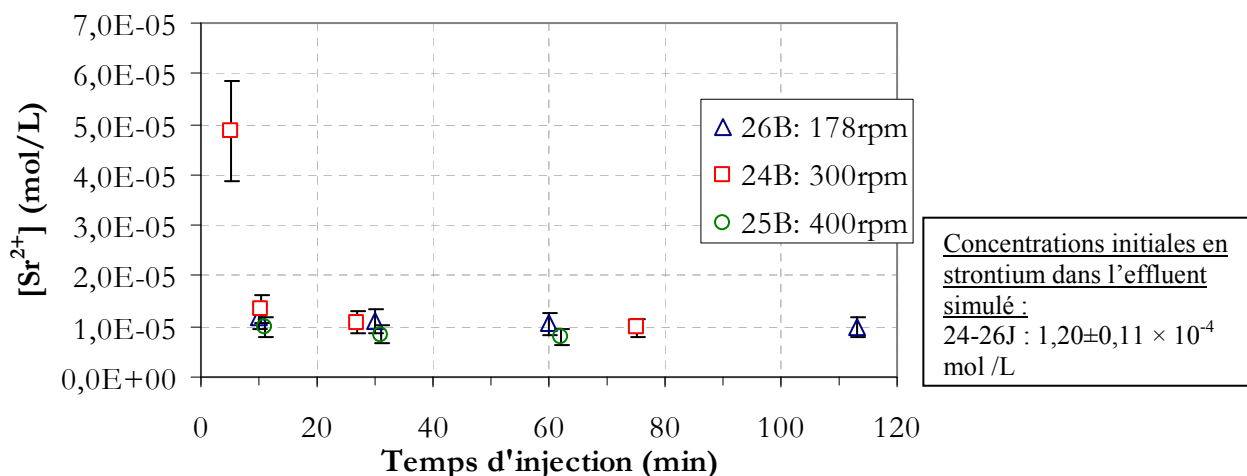


Figure V-48 : Comparaison des évolutions de la concentration en strontium en solution pour 3 vitesses d'agitation : 178, 300 et 399 tours/min.

Ce résultat est en accord avec la modélisation (Cf. Chapitre IV.4.2.4 page 113).

### 2.3.7 Conclusions sur la coprécipitation en réacteur semi-fermé

En réacteur semi-fermé dans les conditions de référence, la consommation des ions strontium a lieu pendant la phase d'introduction de solution de nitrate de baryum. Ensuite, la variation de la concentration en strontium est très faible. Dans les conditions de référence, la durée de l'introduction de la solution de baryum n'a pas d'influence significative sur la concentration résiduelle en strontium. Cette concentration est égale à  $2,3 \times 10^{-7}$  mol/L. La même concentration en strontium a été obtenue lors des expériences réalisées avec des puissances dissipées par agitation comprise entre 0,039 et 0,45W/kg.

Afin de confirmer ces évolutions, l'influence du temps d'injection et de la puissance dissipée est à nouveau étudiée en diminuant la quantité de sulfate de baryum formée au cours de l'expérience de manière à diminuer l'efficacité du procédé. Nous avons choisi une concentration en BaSO<sub>4</sub> de 0,9g/L soit 20% de la quantité de référence. De cette façon, nous avons montré que l'allongement de la durée d'introduction de la solution de 5 à 20min provoque une diminution de la concentration en strontium en solution d'un facteur 3. Par ailleurs, aucune influence de la puissance dissipée n'a été observée entre 0,039 et 0,45W/kg. Ces deux observations sont conformes avec les résultats fournis par la modélisation du chapitre IV. Cette dernière attribue la diminution de la quantité de strontium en solution observée en allongeant le temps d'injection à une diminution de la vitesse de croissance des précipités. Cette variation étant très faible dans l'intervalle de puissance dissipée étudié, la concentration en strontium est très faiblement impactée.

D'autre part, l'augmentation de la concentration d'électrolytes dans le milieu induit une diminution de la quantité de strontium coprécipité pour deux raisons : la vitesse de croissance des précipités est plus élevée à force ionique importante et d'autre part, les charges de surface

des précipités qui sont indispensables à la migration du strontium vers la surface des cristaux, sont atténuées par la présence d'électrolytes.

Enfin, une augmentation d'un facteur 14 de la quantité de strontium copécipité en fin d'injection est observée quand la concentration de BaSO<sub>4</sub> dans le réacteur passe de 0,9 à 1,8g/L. Ce résultat est prévu par la modélisation car selon cette dernière, la concentration en strontium en solution évolue qualitativement selon une loi exponentielle inverse en fonction de la surface développée par les cristaux dans le réacteur.

### 3. APPORTS DE LA MODELISATION A LA COMPREHENSION DES PHENOMENES

#### 3.1 Corrélation modèle/expérience en réacteur continu

En réacteur continu, la modélisation rend compte de l'influence du temps de passage sur la concentration résiduelle en strontium en solution observée expérimentalement. Une variation linéaire de l'inverse de la concentration en strontium en solution, i.e. du facteur de décontamination, est observée.

Néanmoins, la modélisation prévoit que la linéarité est obtenue pour les temps de passage courts (inférieurs à 5min). En effet, le modèle montre que rapidement, en augmentant le temps de passage, les paramètres de la population de cristaux n'évoluent plus (état d'équilibre), ce qui, par conséquent, fixe également la concentration en strontium en solution.

Les résultats expérimentaux obtenus montrent que la linéarité est obtenue jusque 60min. Dans le cadre du modèle, la largeur de la zone linéaire est fixée par la cinétique de transfert de matière du strontium à la surface des précipités. Le paramètre qui fixe la cinétique de transfert dans la relation d'Armenante et Kirwan (1989) est le coefficient de diffusivité des ions.

Dans le paragraphe qui suit, nous proposons de calculer le coefficient de diffusivité et le facteur de copécipitation  $k$ , qui introduits dans le modèle, permettent de décrire l'évolution expérimentale.

##### 3.1.1.1 Stratégie

Dans la mesure où les distributions granulométriques calculées par le modèle ne correspondent pas aux distributions expérimentales pour les raisons avancées en 2.2.1 (page 128), les distributions expérimentales sont utilisées dans le modèle de copécipitation établi dans le chapitre IV. Ce modèle s'exprime de la manière suivante :

$$\frac{Tr}{Tr_E} = \frac{1}{1 + 3 \cdot k \cdot \phi_v \int_{L^*}^{\infty} \left[ \int_{L^*}^L \frac{L'^2}{1 + \frac{3 \cdot \phi_v \cdot k \cdot G(L')}{\phi_s \cdot k_d(L')}} dL' \right] \cdot \psi(L) \cdot dL} \quad (\text{Eq. V.3})$$

Où  $Tr$  désigne ici la concentration en strontium en solution [Sr<sup>2+</sup>].

Une régression de la distribution expérimentale est nécessaire pour réaliser l'intégration numérique dans l'équation (Eq. V.3). Pour cela, nous choisissons le modèle empirique de Midlarz et Jones (1994) pour décrire l'évolution de la vitesse de croissance en fonction de la taille des cristaux. Celui-ci s'exprime de la manière suivante :

$$G(L) = G_m \cdot (1 - \exp(-a \cdot (L + c))) \quad (\text{Eq. V.4})$$

où  $G_m$  est la vitesse de croissance maximale et  $a, c$  des constantes.

En introduisant cette expression dans le bilan de population en réacteur continu, l'expression de la distribution de taille en nombre est la suivante :

$$\psi_{MJ}(L) = \frac{r_N}{G_m \cdot (1 - 1/A)} \cdot \exp(a \cdot L) \cdot \left( \frac{A \cdot \exp(a \cdot L) - 1}{A - 1} \right)^{-\frac{(1+b)}{b}} \quad (\text{Eq. V.5})$$

avec  $b = a \cdot G_m \cdot \tau$  et  $A = \exp(a \cdot c)$  des constantes.

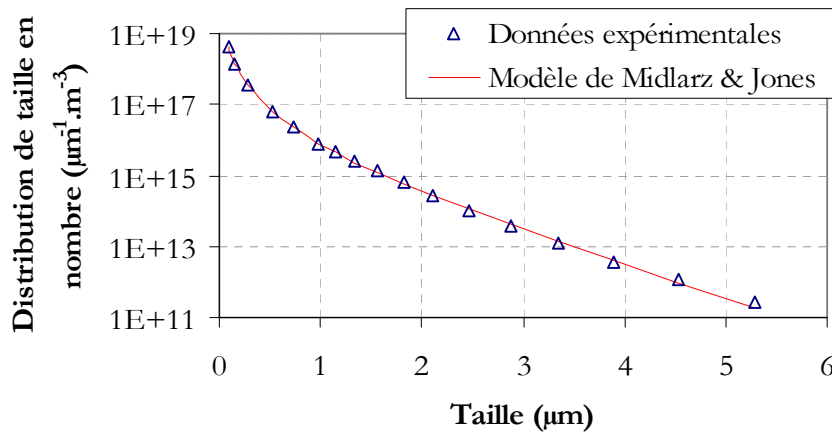
Pour déterminer les paramètres  $r_N, G_m, a$  et  $c$ , une régression est réalisée sur les distributions de taille expérimentales. Pour chaque temps de passage expérimental, l'objectif est de trouver le minimum de la fonction suivante :

$$f(G_m, a, c) = \sum_i [\psi_{MJ}(L_i) - \psi_{\text{exp}}(L_i)]^2 \quad (\text{Eq. V.6})$$

L'algorithme programmé pour réaliser cette régression est proposé en Annexe E.4. Une méthode géométrique dite méthode de Box a été choisie plutôt qu'une méthode de gradient car ce type de méthode permet aisément d'instaurer des intervalles de recherche pour chaque paramètres et n'est pas perturbée par des paramètres dont les valeurs sont distinctes de plusieurs décades.

### 3.1.1.2 Expériences dans les conditions de référence

La Figure V-49 est un exemple du très bon accord entre le modèle de Midlarz et Jones (Eq. V.5) et la distribution de taille expérimentale obtenue pour l'expérience de référence.



**Figure V-49 : Comparaison de la distribution de taille en nombre expérimentale obtenue dans les conditions de référence en réacteur continu (Cf. Tableau V-3) et de la distribution régressée selon le modèle de Midlarz et Jones (1994) ( $r_N = 2,22 \times 10^{15}$  nucléi/(m<sup>3</sup>.s) ;  $G_m = 7,68 \times 10^{-4}$  m/s ;  $a = 0,98 \mu\text{m}^{-1}$  et  $c = 0,108 \mu\text{m}$ ).**

Les paramètres de régression pour les cinq temps de passage étudiés expérimentalement sont donnés dans le Tableau V-9 et leurs évolutions en fonction du temps de passage présentées en Figure V-50.

Temps de passage	$r_N$ (nucléi/(m <sup>3</sup> .s))	$G_m$ (m/s)	$a$ (m <sup>-1</sup> )	$c$ (m)
5min	$2,77 \times 10^{15}$	$3,29 \times 10^{-9}$	$0,334 \times 10^6$	$0,450 \times 10^{-6}$
10min	$2,22 \times 10^{15}$	$7,68 \times 10^{-10}$	$0,978 \times 10^6$	$0,108 \times 10^{-6}$
20min	$9,98 \times 10^{14}$	$4,40 \times 10^{-10}$	$0,899 \times 10^6$	$0,093 \times 10^{-6}$
40min	$1,25 \times 10^{15}$	$1,90 \times 10^{-10}$	$1,16 \times 10^6$	$0,045 \times 10^{-6}$
60min	$2,82 \times 10^{14}$	$1,30 \times 10^{-10}$	$1,15 \times 10^6$	$0,080 \times 10^{-6}$

Tableau V-9 : Paramètres du modèle de Midlarz et Jones obtenus par régression sur les distributions de taille expérimentales obtenues lors des expériences réalisées dans les conditions de concentrations de référence à différents temps de passage (Cf. Tableau V-3).

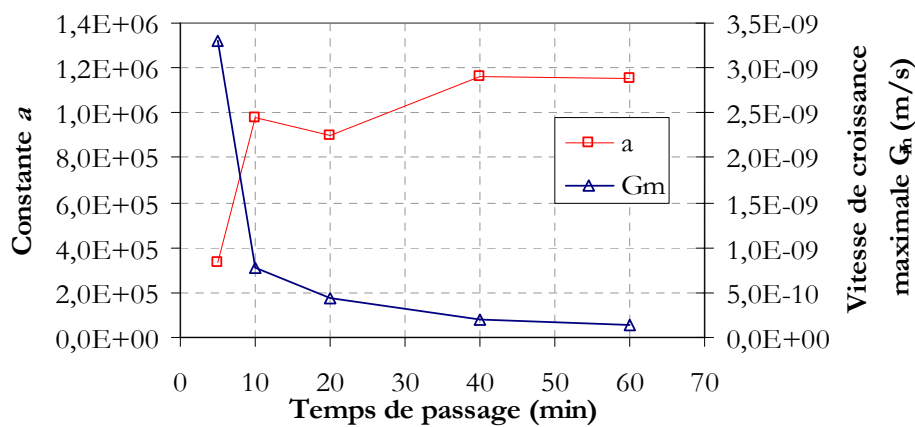


Figure V-50 : Evolution des paramètres de l'équation (Eq. V.4) du modèle de Midlarz et Jones obtenus par régression sur les distributions de taille expérimentales (Cf. Tableau V-9).

La Figure V-50 montre que les paramètres de la relation (Eq. V.4) ont des évolutions cohérentes quand le temps de passage augmente. En particulier, la vitesse de croissance maximale diminue avec le temps de passage.

A partir de ces paramètres et des concentrations en strontium expérimentales, il est maintenant possible de déterminer le facteur de coprécipitation  $k$  et le coefficient de diffusivité du strontium  $D$  à la surface du précipité correspondant à l'évolution expérimentale.

Une régression donne les paramètres suivants : un facteur  $k = 2,90 \times 10^8$  et une diffusivité  $D = 1,35 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$  avec l'accord présenté en Figure V-51.



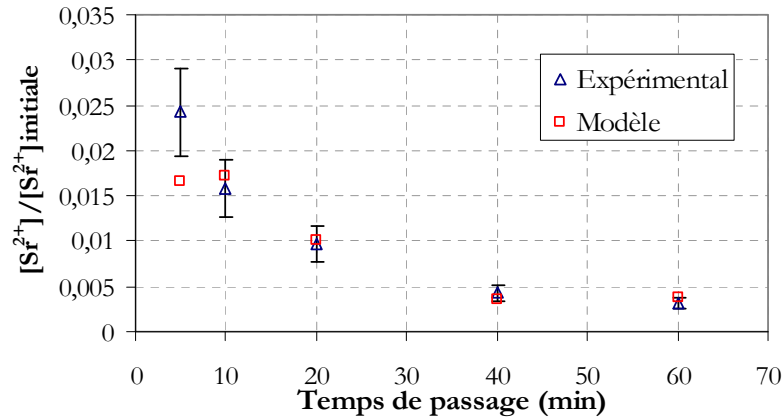


Figure V-51 : Comparaison entre les résultats fournis par le modèle (Eq. IV.24) avec la distribution taille expérimentale et les concentrations en strontium en solution mesurées expérimentalement.

La valeur du paramètre  $k$  donnée ici est une valeur très approximative car l'équilibre n'étant pas observé, nous ne pouvons pas placer l'asymptote de concentration qui est atteinte quand le temps de passage est très long.

Par ailleurs, le coefficient de diffusivité du strontium se révèle anormalement faible en comparaison de la diffusivité des ions en solution infiniment diluée ( $10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s). La force ionique de la solution est responsable d'une diminution de la diffusivité mais seulement d'environ 30% à 50% dans 0,5mol/L d'électrolyte (Taylor et Krishna, 1993). Cette très faible valeur de diffusivité signifie que l'incorporation est très lente dans le cristal. En effet, le modèle est construit sur l'hypothèse selon laquelle le strontium est transféré vers la surface du cristal avec une diffusivité  $D$  et que ce flux de strontium est directement incorporé dans le cristal. Le coefficient de diffusion calculé tend à montrer que la cinétique d'incorporation est plus lente que le transfert de matière.

Néanmoins, il convient de remarquer que dans le modèle une approximation de la loi de Fick est utilisée. Ici, dans la mesure où les charges de surface des cristaux sont primordiales pour faire migrer le strontium vers la surface des cristaux, l'utilisation de la loi de Fick, voire du modèle de Goldman, serait beaucoup plus rigoureuse pour décrire la diffusion du strontium vers l'interface. Cette approche serait aussi beaucoup plus complexe.

### 3.1.1.3 Expériences avec un effluent ne contenant pas de nitrate de sodium

La même démarche est appliquée aux expériences présentées dans le paragraphe 2.2.4 (page 137) qui ont été réalisées avec un effluent exempt de nitrate de sodium. L'objectif est de déterminer l'influence de la force ionique sur les paramètres  $k$  et  $D$ .

Les constantes déterminées par régression des distributions de taille expérimentales selon le modèle de Midlarz & Jones sont présentées dans le Tableau V-10.

Temps de passage	$r_N$ (nucléi/(m <sup>3</sup> .s))	$G_m$ (m/s)	$a$ (m <sup>-1</sup> )	$c$ (m)
20min	$1,79 \times 10^{15}$	$4,37 \times 10^{-10}$	$0,288 \times 10^6$	$1,94 \times 10^{-6}$
40min	$6,76 \times 10^{14}$	$5,08 \times 10^{-10}$	$0,100 \times 10^6$	$2,16 \times 10^{-6}$
60min	$3,86 \times 10^{14}$	$2,01 \times 10^{-10}$	$0,329 \times 10^6$	$1,11 \times 10^{-6}$

Tableau V-10 : Paramètres du modèle de Midlarz & Jones (Eq. V.4) et (Eq. V.5) déterminés par régression sur les distributions de taille expérimentales obtenues lors des expériences réalisées avec un effluent ne contenant pas de NaNO<sub>3</sub> (Cf. 2.2.4).

Les paramètres du Tableau V-10 permettent de calculer les paramètres suivants :  $k = 1,34 \times 10^5$  et  $D = 7,73 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$  avec l'accord présenté en Figure V-52.

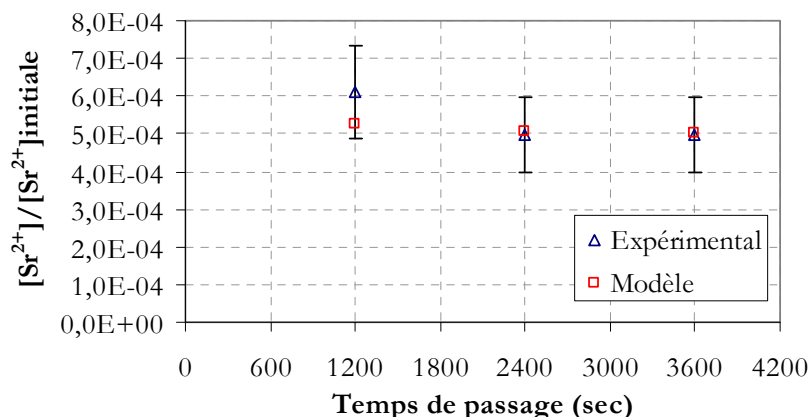


Figure V-52 : Comparaison des résultats fournis par le modèle (Eq. IV.24) en utilisant les distributions de taille expérimentales avec les concentrations en strontium expérimentales.

Contrairement aux expériences de référence, l'asymptote d'efficacité du procédé est observée. La constante  $k$  est donc cette fois déterminée avec précision.

Par ailleurs, le coefficient de diffusion n'est que légèrement supérieur à celui déterminé précédemment. Cela montre que la présence d'électrolyte ne freine que légèrement le transfert du strontium vers l'interface solide/liquide. Néanmoins, ce coefficient n'ayant toujours pas une valeur réaliste, la conclusion émise précédemment selon laquelle le strontium une fois en contact avec le solide n'est pas systématiquement incorporé est confirmée.

L'hypothèse d'une accumulation de strontium dans la couche de surface des cristaux semble donc à envisager car d'une part, la littérature montre que le baryum est incorporé plus favorablement que le strontium quand la vitesse de croissance est lente et d'autre part, les relargages de strontium observés lors de la diminution de la quantité de  $\text{BaSO}_4$  produit dans le réacteur semi-fermé indique que du strontium se trouve à l'interface et que celui-ci est accessible à la solution (Cf. Chapitre V.2.3.5 page 152).

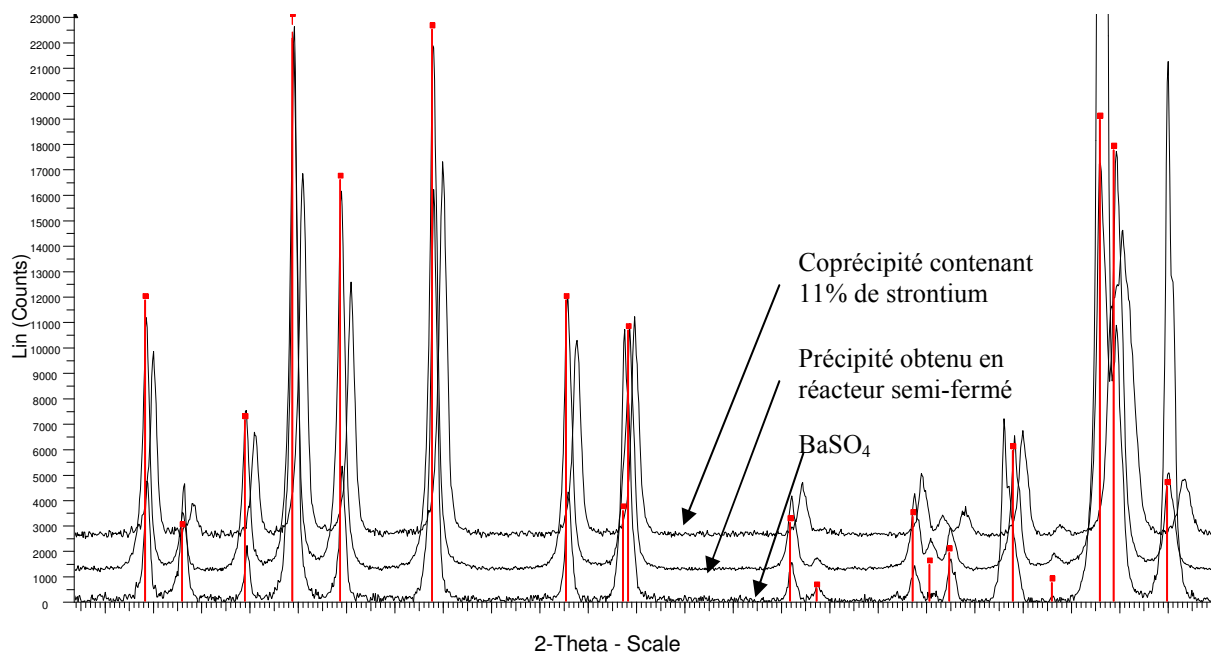
#### 4. CARACTERISATION DE LA POSITION ET DE LA REPARTITION DU STRONTIUM DANS LE PRECIPITE

Afin de prouver de manière directe, l'assertion selon laquelle, il y a accumulation de strontium à l'interface solide liquide, une vision locale des phénomènes mis en jeu dans le traitement est requise. Pour cela, nous vérifions tout d'abord que le précipité formé est une solution solide grâce à l'analyse par diffraction X, puis nous caractérisons la répartition du strontium dans les précipités par lixiviation des cristaux.

##### 4.1 Analyse du précipité par diffraction X

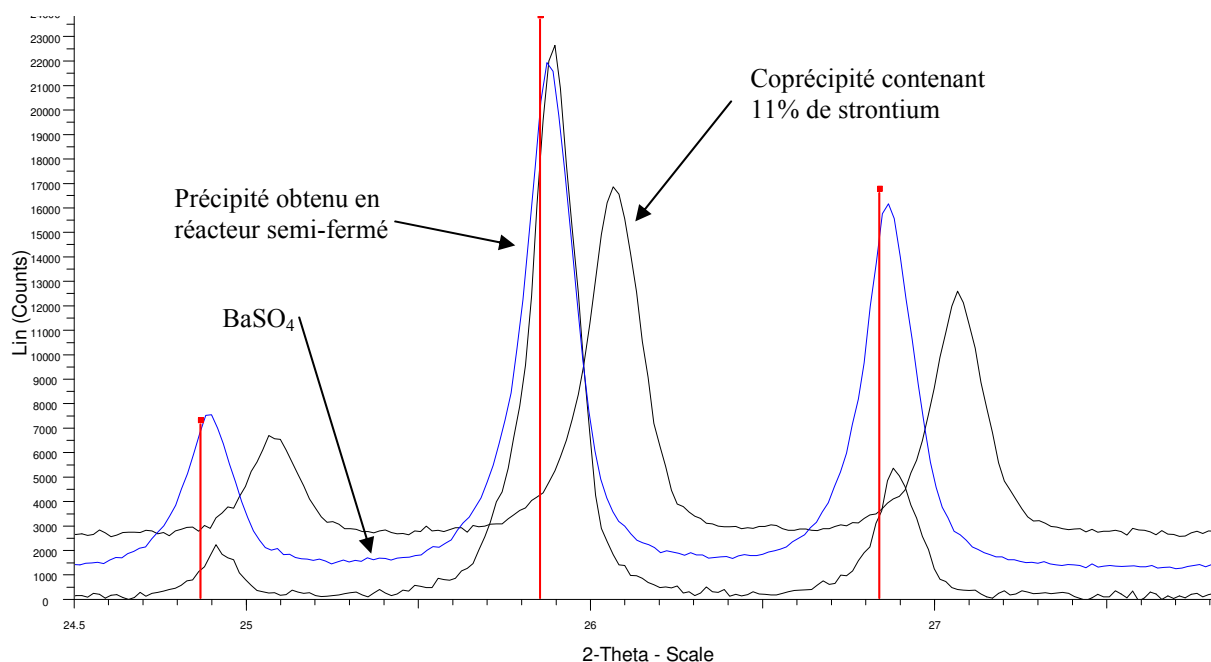
Afin de comparer l'influence de la présence du strontium sur les paramètres du réseau cristallin du précipité, le diffractogramme X du précipité obtenu dans les conditions de référence en réacteur semi-fermé est comparé avec deux spectres : celui d'une poudre de  $\text{BaSO}_4$  formée sans strontium dans les conditions du procédé (en présence de  $\text{NaNO}_3$ ) et celui d'un coprecipité contenant 11%mol de strontium (Cf. Figure V-53). Les différences

d'intensité des spectres sont dues à des orientations préférentielles de grains dues à un broyage insuffisant de la poudre.



**Figure V-53 : Comparaison du diffractogramme X des précipités obtenus dans les conditions de référence avec les diffractogrammes d'une poudre de BaSO<sub>4</sub> et d'un coprécipité contenant 11% de strontium. L'échelle de l'axe des ordonnées est arbitraire.**

Dans les trois diffractogrammes, seuls les pics du BaSO<sub>4</sub> sont présents. Cela montre que le strontium ne forme pas de phase secondaire. Par ailleurs, un décalage des pics est observé quand la quantité de strontium augmente. Ce décalage est mis en évidence par un zoom sur les pics compris entre  $\theta = 24,5$  et  $\theta = 27,8$  (Cf. Figure V-54).



**Figure V-54 : Ce graphique est un agrandissement de la Figure V-53 sur la zone comprise entre  $2\theta = 24,5$  et  $2\theta = 27,8$ . L'échelle de l'axe des ordonnées est arbitraire.**

Ce décalage traduit une évolution des paramètres de maille du composé. En effet, le strontium ayant un rayon plus faible que le baryum, le volume de maille est réduit quand des ions baryum sont substitués par des ions strontium. Pour quantifier ce décalage, un affinement de structure est effectué sur les diffractogrammes du précipité afin de déterminer les paramètres de maille de chaque précipité. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau V-11.

Paramètres	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	Volume de maille (Å <sup>3</sup> )
Référence BaSO <sub>4</sub> (Swanson, 1972)	7,1565	8,8811	5,4541	346,65
BaSO <sub>4</sub>	7,1580 ±0,0041	8,8886 ±0,0043	5,4627 ±0,0037	347,56
Précipité du procédé	7,1542 ±0,0022	8,8790 ±0,0034	5,4529 ±0,0018	346,38
Coprécipité Ba <sub>0,89</sub> Sr <sub>0,11</sub> SO <sub>4</sub>	7,0728	8,7700	5,4349	337,12
Référence SrSO <sub>4</sub> (Pascal, 1958)	6,84	8,36	5,36	307,2

Tableau V-11 : Paramètres de maille des précipités analysés par diffraction X déterminés par affinement de structure.

Les paramètres de maille du précipité formé en réacteur semi-fermé au cours d'un traitement sont proches de ceux du BaSO<sub>4</sub> pur. Le volume de maille déterminé sur le précipité du procédé est 0,34% plus faible que celui du BaSO<sub>4</sub> pur. L'écart est plus important quand le pourcentage de strontium augmente dans le précipité. Ainsi dans le cas du précipité contenant 11%mol de strontium, le volume de maille chute de 3%.

Ces observations montrent que le précipité formé dans le procédé est une solution solide.

## 4.2 Lixiviation du précipité

Le dispositif expérimental de lixiviation est constitué d'un Buchner relié à une pompe à vide surmonté d'un dispositif de filtration équipé d'un filtre Millipore Millex de diamètre utile de 40mm et de seuil de coupure 0,22µm.

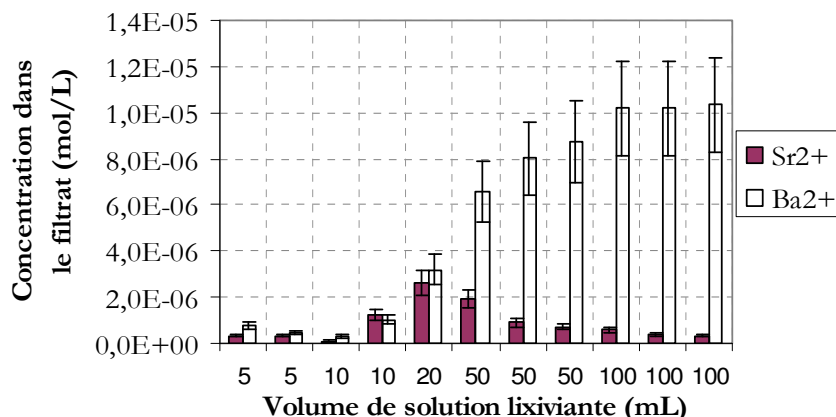
Le protocole expérimental est le suivant : tout d'abord, 50mL de suspension âgée de 24h issue du réacteur sont filtrés puis des volumes déterminés de solution sont ajoutés successivement. Entre chaque ajout de solution, le filtrat est recueilli et le Buchner rincé et séché.

Deux solutions sont utilisées :

- De l'eau déminéralisée pour pratiquer une attaque « douce » du précipité et avoir des informations sur la composition des couches de surface des cristaux (et malheureusement des cristaux de faible taille qui se dissolvent préférentiellement) ;
- Une solution d'Ethyl Diamine TétraAcétate à 0,1mol/L pour pratiquer une attaque agressive des précipités et les dissoudre complètement.

Les concentrations en baryum et strontium dans les volumes successifs de filtrat sont déterminées par ICP-MS. Ces concentrations sont présentées en Figure V-55 dans le cas

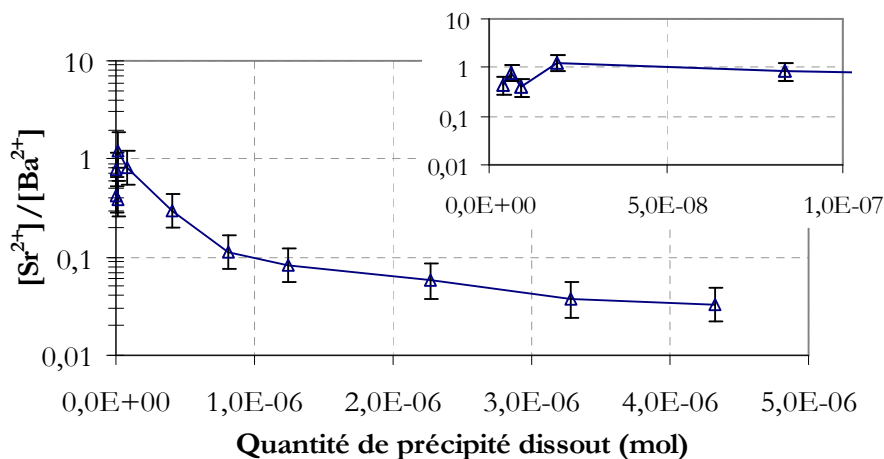
d'une lixiviation à l'eau déionisée. En abscisse de cette figure est représenté le volume de solution qui a été ajouté avant que le Buchner soit vidé.



**Figure V-55 : Concentrations en strontium et baryum dans le filtrat en fonction du volume de filtrat recueilli avant vidange du Buchner dans le cas de la lixiviation à l'eau déionisée 18MΩ d'un précipité formé en réacteur semi-fermé dans les conditions de référence.**

La Figure V-55 montre que dans les 5 premiers volumes de filtrat, les concentrations en strontium et baryum sont proches, ensuite la différence entre les concentrations devient très importante. Cela montre que la quantité de strontium à la surface des cristaux est importante et qu'ensuite la teneur en strontium chute rapidement. En effet, avec l'eau déionisée, seulement 0,5% de la masse totale des cristaux sur le filtre ont été dissous. Ce sont donc des informations de surface qui sont obtenues.

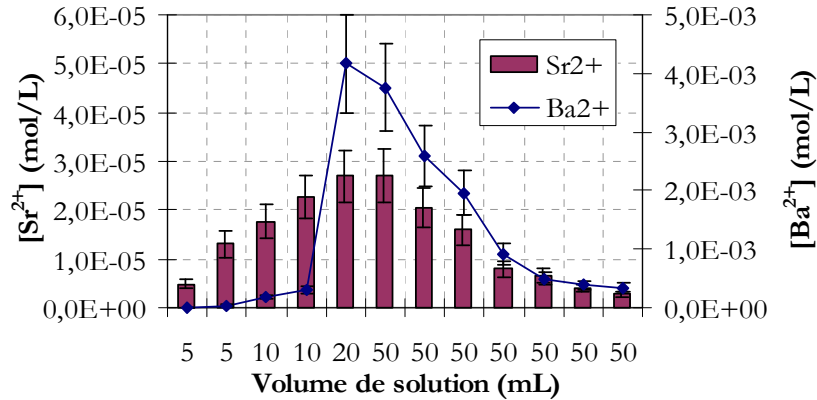
Afin de mettre clairement en évidence les variations de concentration en strontium dans le précipité, le rapport des concentrations en baryum et strontium dans le filtrat est tracé en fonction de la masse dissoute en Figure V-56. Cette masse est calculée en additionnant les quantités de matière recueillies dans chaque volume de filtrat.



**Figure V-56 : Evolution du rapport des concentrations en strontium et baryum en fonction de la quantité de précipité dissout. Le précipité est formé en réacteur semi-fermé dans les conditions de référence. L'encart est un agrandissement de la partie comprise entre 0 et 10<sup>-7</sup> mol.**

La Figure V-56 montre que le rapport strontium / baryum est proche de 1 dans les premiers volumes de solution. Ensuite, le rapport chute rapidement pour atteindre 0,03.

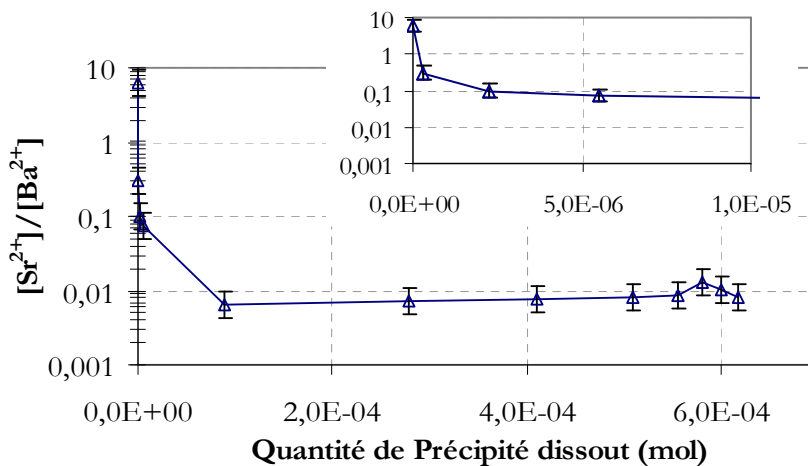
Si maintenant, la lixiviation est réalisée avec une solution d'EDTA 0,1mol/L, une quantité plus importante de précipité est dissous. Les évolutions des concentrations en strontium et baryum sont présentées en Figure V-57.



**Figure V-57 : Concentrations en strontium et baryum dans le filtrat en fonction du volume de filtrat recueilli avant vidange du Buchner dans le cas de la lixiviation avec une solution d'EDTA 0,1mol/L d'un précipité formé en réacteur semi-fermé dans les conditions de référence.**

La Figure V-57 indique que la quantité de baryum dissoute est beaucoup plus importante que dans le cas d'une lixiviation à l'eau déionisée. Cette fois, 65% du précipité a été dissout avec 400mL de solution d'EDTA. L'augmentation rapide de la concentration en baryum entre le 4<sup>ème</sup> et 5<sup>ème</sup> ajout de solution est attribuée à la dissolution d'une zone riche en baryum.

La Figure V-58 présente l'évolution du rapport concentrations en strontium et baryum en fonction de la masse de précipité dissout.



**Figure V-58 : Evolution du rapport des concentrations en strontium et baryum dans le filtrat en fonction de la quantité de précipité dissout. Le précipité est formé en réacteur semi-fermé. Un agrandissement de la partie comprise entre 0 et 10<sup>-5</sup> mol est proposé en encart.**

Cette figure montre que le rapport strontium / baryum est égal à 6,1 dans le premier volume de solution. En réunissant les informations tirées des deux lixiviations, nous pouvons donc affirmer que la composition de la couche de surface des cristaux est très riche en strontium.

Une fois la couche de surface éliminée, le ratio strontium/baryum chute pour atteindre un palier compris entre  $6,5$  et  $8,3 \times 10^{-3}$  mol/mol. En comparaison, la concentration moyenne en

strontium dans le précipité est de  $6,2 \times 10^{-3}$  mol/mol. Cette valeur moyenne est calculée à partir de la quantité de strontium présente initialement dans l'effluent simulé ( $1,27 \times 10^{-4}$  mol/L) et de la quantité de sulfate de baryum produit ( $1,92 \times 10^{-2}$  mol/L) en prenant en compte la dilution occasionnée par l'ajout de la solution de nitrate de baryum sur le volume réactionnel.

Par ailleurs, une expérience de lixiviation avec une solution d'EDTA a été effectuée sur des cristaux formés en réacteur continu. Dans la mesure où certains échantillons ont dû être filtrés pour être analysés par ICP, les résultats ne sont pas présentés. Néanmoins, il semblerait que les observations effectuées en réacteur semi-fermé soient également valables pour les cristaux formés en réacteur continu.

A partir de ces résultats, nous pouvons émettre l'observations suivante : à la fin de l'injection, le ratio strontium / baryum est grand à la surface des cristaux. Cela indique que la couche de surface des cristaux est riche en strontium. De plus, dans la mesure où la concentration en strontium en solution dans le réacteur ne varie pas après la fin de l'injection de la solution de baryum (Cf. Figure V-32 page 148), nous pouvons dire que le strontium présent à la surface des cristaux ne provient pas d'une absorption intervenant après la fin de l'injection.

La quantité de strontium à la surface des cristaux est importante puisque l'expérience de lixiviation étant réalisée sur 50mL de suspension,  $2,45 \times 10^{-8}$  mol de strontium sont libérés avec les 5 premiers millilitres de solution d'EDTA. Une extrapolation permet d'estimer que  $5 \times 10^{-7}$  mol/L de strontium sont localisés dans la couche de surface des cristaux. Cette valeur est deux fois supérieure à la concentration en strontium en solution dans le réacteur en fin de traitement.

Cette conclusion est cohérente avec les observations effectuées en réacteur semi-fermé quand la quantité de sulfate de baryum formé est une fraction de la quantité de référence (Cf. 2.3.5 page 152). En effet, dans ces expériences, une augmentation de la concentration en strontium est observée dans le temps après la fin de l'injection. Lorsque la quantité de sulfate de baryum est égale à 1,8 et 2,2g/L (soit 40 et 50% de la quantité de référence), la concentration en strontium en solution est ainsi multipliée par 5 entre la fin de l'injection ( $t=10$ min) et  $t = 3$ h (réacteur sous agitation). Cela montre que lorsque la masse de BaSO<sub>4</sub> mise en jeu est trop faible, la quantité de strontium à la surface des cristaux étant importante, une partie de ce strontium repasse en solution quand l'équilibre s'établit.

Nous pouvons aller plus loin en disant qu'il y a accumulation du strontium dans la couche de surface des cristaux pendant leur formation et que ce strontium se trouve progressivement épuiser lors de la croissance du cristal. Si la croissance est stoppée trop tôt, le strontium repasse en solution quand le système tend vers sa composition d'équilibre.

## 5. CONCLUSION

Les expériences décrites dans ce chapitre valident de manière qualitative la modélisation proposée dans cette étude. L'influence du temps de passage, de la quantité de sulfate de baryum utilisées peuvent être interprétées grâce au modèle. Dans le réacteur semi-fermé, le modèle prévoit également que la puissance dissipée n'a pas d'effet sur la décontamination. En revanche, l'influence marquée de ce paramètre en réacteur continu n'est pas expliquée.

Toutes les observations sont interprétées sur la base des variations de la vitesse de croissance. Le modèle de sélection statistique proposé par Chernov (Chapitre II.2.3.2 page 37) n'est pas applicable dans le cadre de cette étude car toutes les observations expérimentales démontrent

qu'une diminution de la vitesse de croissance du précipité permet une augmentation de la quantité de traces coprécipitées.

La tentative de validation qualitative du modèle a mis en évidence le fait que le strontium n'est pas directement incorporé dans le précipité. Ainsi, en accord avec les observations rapportées dans la littérature et en s'appuyant sur des expériences de lixiviation, nous montrons qu'il y a accumulation de strontium à l'interface liquide/solide. Le modèle nécessite donc des améliorations pour prendre en compte cette spécificité.

Dans le chapitre suivant, nous proposons et validons des améliorations de mise en œuvre permettant d'augmenter l'efficacité du traitement continu, qui dans les conditions de référence, est 8 fois inférieure à celle du réacteur semi-fermé. Ces améliorations permettent également une meilleure utilisation du solide formé et de tendre vers une réduction de la quantité de solide utilisée par le procédé.

## 6. REFERENCES

- Armenante, P.M., Kirwan, D.J., 1989. Mass transfer to microparticles in agitated systems - *Chemical Engineering Science* 44, 2781-2796.
- Fitchett, D.E., Tarbell, J.M., 1990. Effect of mixing on the precipitation of barium sulfate in an MSMR reactor. *AIChE Journal* 36(4), 511-522.
- IAEA, 1992. Chemical precipitation processes for the treatment of radioactive liquid waste. Technical Report Series n°337, IAEA, Vienna.
- Midlarz, J., Jones, A.G., 1994. An assessment of MSMR crystallization kinetics data for systems modelled by size-dependent crystal growth rate functions. *Chemical Engineering Journal* 55, 69-80.
- Pascal, P., 1958. *Traité de chimie minérale : Tome IV*, Masson, Paris.
- Phillips, R., Rohani, S., Bałdyga, J., 1999. Micromixing in a single-feed semi-batch precipitation process. *AIChE Journal* 45(1), 82-92.
- Podgórska, W., 1993. Influence of micromixing on precipitation. Ph.D. Thesis, Warsaw University of Technology (en polonais).
- Pohorecki, R., Bałdyga, J., 1983. The effects of micromixing and the manner of reactor feeding on precipitation in stirred tank reactors. *Chemical Engineering Science* 38, 79-83.
- Taguchi, K., Garside, J., Tavare, N.S., 1999. Mixing, reaction and precipitation: semibatch barium sulphate precipitation. *ICHEME Symposium Series* 146, 395-419.
- Tovstiga, A.G., Wirges, H.P., 1990. The effect of mixing intensity on precipitation in a stirred tank reactor. Proceedings of the 11<sup>th</sup> Symposium of Industrial Crystallization, Garmisch-Partenkirchen, RFG, Edited by A. Mersmann, 169-174.
- Uehara-Nagamine, E., Armenante, P.M., 2001. Effect of process variables on the single-feed semibatch precipitation of barium sulphate. *Chemical Engineering Research and Design* 79, 979-988.
- Swanson, H.E. (sous la direction de), 1972. Standard X-ray diffraction powder patterns. National Bureau of Standards Monograph 25 Volume 10, 12.
- Villiermaux, 1995. *Génie de la réaction chimique* (2<sup>nd</sup> édition). Tec & Doc –Lavoisier, Paris.



Wong, D.C.Y., Jaworski, Z., Nienow, A.W., 2001. Effect of ion excess on particle and morphology during barium sulphate precipitation: an experimental study. *Chemical Engineering Science* 56, 727-734.



## **CHAPITRE VI. ETUDE DU RECYCLAGE DE SOLIDE POUR LA DECONTAMINATION DES EFFLUENTS LIQUIDES RADIOACTIFS**

Dans le chapitre précédent, nous avons mis en évidence qu'une vitesse de croissance lente est favorable à l'incorporation du strontium dans le précipité de sulfate de baryum. Pour ne pas ralentir le traitement, une solution consiste à augmenter la quantité de solide dans le réacteur. De cette façon, d'une part, la surface d'échange entre la solution et la population de cristaux est augmentée, et d'autre part, l'apport de matière étant distribué sur une surface plus grande, la vitesse de croissance est plus faible.

Afin de ne pas augmenter le volume de boue générée par le procédé, une solution simple consiste à recycler une partie du solide recueilli en aval d'un réacteur fonctionnant en régime continu. Ainsi, non seulement le volume de boue n'est pas augmenté mais cette technique ouvre la possibilité d'une réduction du volume de boues généré par le procédé.

Au cours de l'étude, trois dispositifs mettant en œuvre le recyclage ont été testés :

- le recyclage de boues recueillies dans un décanteur en aval d'un réacteur continu ;
- le réacteur à lit fluidisé ;
- le réacteur/décanteur qui fonctionne sur le principe du lit fluidisé, mais qui par sa géométrie permet des temps de séjour du solide plus court que dans un dispositif à lit fluidisé.

Les résultats expérimentaux obtenus sur chacun de ces dispositifs sont présentés dans ce chapitre.

### **1. LE RECYCLAGE DE BOUES EN PROVENANCE D'UN DECANTEUR**

#### **1.1 Dispositif expérimental**

Le schéma de la Figure VI-1 présente le dispositif expérimental utilisé pour réaliser les expériences de recyclage. Ce dispositif est constitué du réacteur de 2,5L décrit dans le Chapitre V et d'un décanteur de 13L. Le réacteur est alimenté en effluent et en solution de nitrate de baryum. L'hélice d'agitation, les tubes d'introduction et la position de ces derniers dans le réacteur, les dispositifs de suivi conductimétrique et de pH, les pompes P1 et P2 sont décrits dans le paragraphe 1.1 du chapitre V (page 121).

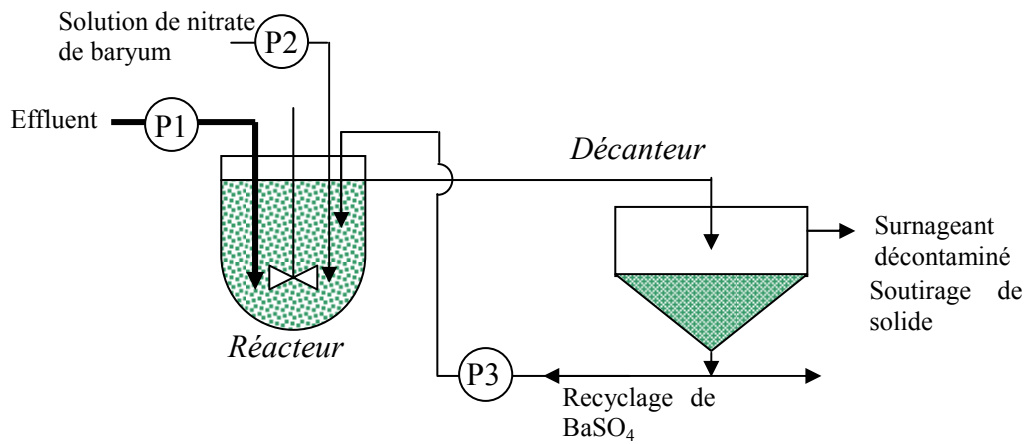


Figure VI-1 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour réaliser les expériences de recyclage. Ce dispositif comprend un réacteur et un décanteur en cascade : P1 pompe d'alimentation en effluent, P2 pompe transportant le réactif vers le réacteur et P3 pompe acheminant la boue recueillie en fond de décanteur vers le réacteur.

Le décanteur est placé en série avec le réacteur de telle manière à ce que la suspension issue de la surverse du réacteur (Cf. photo a) de la Figure VI-2) soit acheminée par gravité vers le décanteur. Les dimensions de ce dernier sont précisées en Figure VI-3.

Le décanteur est alimenté en son centre à 5cm sous la surface du liquide. Le surnageant est évacué par débordement sur toute la circonférence de la partie haute du décanteur (Cf photo b1) de la Figure VI-2).

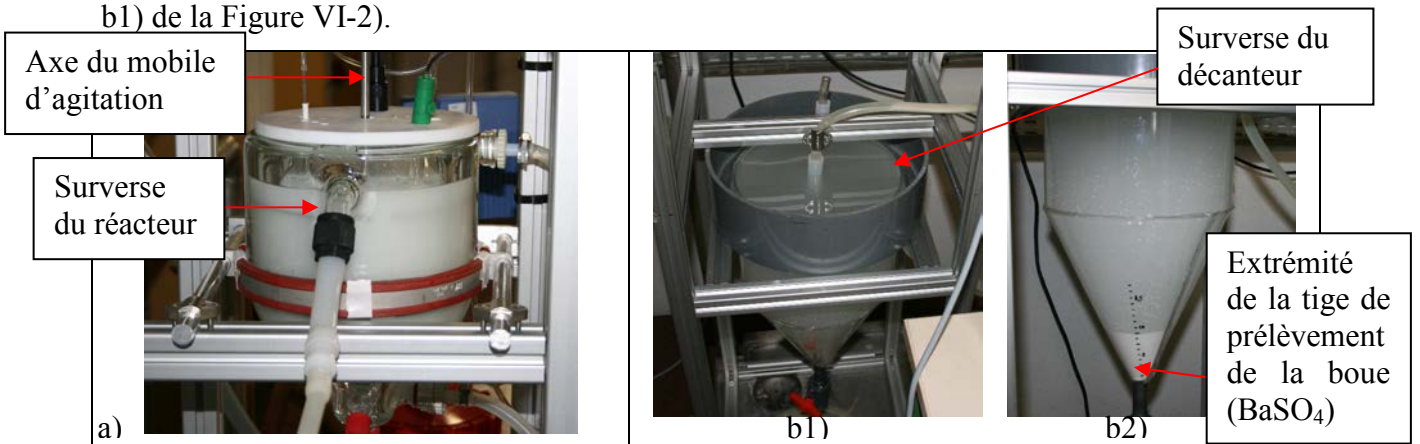


Figure VI-2 : Photos du dispositif à recyclage en fonctionnement : a) réacteur en fonctionnement, b1) vue de dessus du décanteur et b2) vue de côté du décanteur.

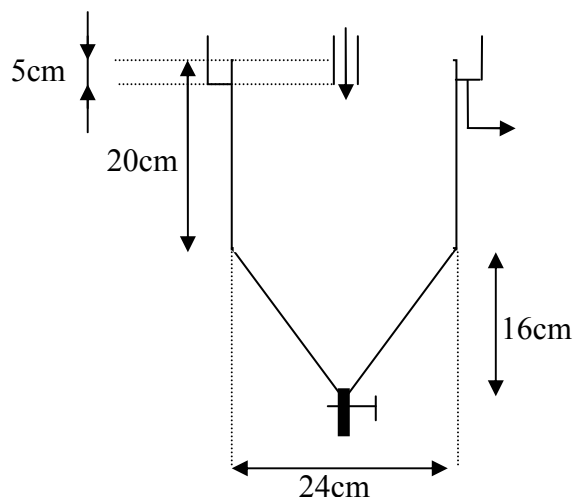


Figure VI-3 : Schéma du décanteur utilisé lors des expériences de recyclage.

Une boucle de recyclage est installée afin de transférer via la pompe P3 (péristaltique de type Heidolph PD 5001) une partie de la suspension prélevée dans le fond du décanteur vers le réacteur. Cette suspension est introduite dans le réacteur à 5cm sous la surface du liquide.

La granulométrie des particules sortant par la surverse du réacteur est suivie par granulométrie laser. Des échantillons de suspension issus de la surverse du réacteur sont immédiatement filtrés à l'aide d'une seringue équipée d'un filtre de seuil de coupure 0,22 $\mu$ m. Les protocoles utilisés pour réaliser ces différentes analyses sont décrits dans le paragraphe 1.1 du chapitre V (page 121).

Des échantillons de surnageant sont également prélevés en sortie du décanteur, une partie d'entre eux sont immédiatement filtrés à 0,22 $\mu$ m et l'autre conservée telle quelle. Ces deux types d'échantillons sont ensuite analysés par ICP-MS pour déterminer leur concentration en strontium. Dans le cas de l'analyse du surnageant brut, la teneur en solide étant faible, celui-ci est directement analysé car les particules étant fines (<0,2 $\mu$ m), celles-ci sont ionisées dans le plasma du dispositif d'analyse.

En plus de ces analyses, des extraits secs sont réalisés sur des échantillons de suspension prélevés en surverse du réacteur et dans le flux de recyclage. Pour cela, 20 à 50g de suspension sont d'abord filtrés à l'aide d'un Buchner équipé d'un filtre Millopore HA de seuil de coupure 0,22 $\mu$ m puis le solide est rincé avec quelques millilitres d'eau déionisée. Le gâteau de filtration est ensuite placé à l'étude à 110°C pendant au minimum 12h. Le solide sec est alors pesé et la fraction massique de solide dans la suspension calculé en effectuant le rapport de la masse de solide sec et de la masse initiale de suspension filtrée. La concentration en solide (en g/L) est également calculée en effectuant le produit de la fraction massique et de la densité de la suspension.

Un extrait sec est également réalisé sur le surnageant sortant du décanteur. Dans ce cas, 1litre de surnageant au minimum est filtré.

## **1.2 Procédure expérimentale**

### **1.2.1 Préparation des solutions**

Les solutions réactives sont préparées au minimum 12h à l'avance dans de l'eau déminéralisée. Les réactifs utilisés sont des produits Prolabo de titre 99% minimum.

### **1.2.2 Déroulement d'une expérience**

Avant de commencer l'expérience de recyclage proprement dite, il est nécessaire d'acquérir un volume de solide significatif dans le décanteur initialement exempt de solide et de liquide. Pour cela, le début de l'expérience consiste à réaliser le traitement selon le mode continu décrit dans le paragraphe 1.2.2 du chapitre V (page 123). Une fois que suffisamment de solide a été recueilli (après environ 6 temps de passage dans les conditions de référence), la boucle de recyclage est activée par la mise en service de la pompe P3 réglée à vitesse constante.

La température dans le réacteur est suivie à l'aide d'une sonde Platine 100 car l'effluent et la solution de nitrate de baryum ainsi que le décanteur ne sont pas thermostatés. Seule la température du réacteur est réglée à 25°C.

Des échantillons de suspension sont prélevés à la surverse du réacteur toutes les 10 minutes et filtrés avec une seringue équipée d'un filtre de seuil de coupure 0,22µm. Un échantillon supplémentaire est prélevé toutes les 30minutes pour être analysés au granulomètre. Enfin, des échantillons sont régulièrement filtrés sous vide pour déterminer leur extrait sec. Des échantillons de surnageant sortant du décanteur sont également prélevés, certains sont immédiatement filtrés, d'autres stockés en l'état pour être analysés par ICP-MS.

Le volume de boue dans le décanteur est régulièrement estimé par observation visuelle de la hauteur du lit de solide en fond de décanteur (Cf. photo b2) de la Figure VI-2). Cette mesure est peu précise car le solide glissant sur les parois du cône formant la partie inférieure du décanteur, le pourtour du lit de solide est plus élevé qu'en son centre.

### **1.2.3 Conditions opératoires**

Les expériences avec recyclage de BaSO<sub>4</sub> sont réalisées dans les mêmes conditions que les expériences en réacteur continu (Cf. Chapitre V.1.3 page 124).

## **1.3 Résultats expérimentaux**

### **1.3.1 Amélioration de l'efficacité du traitement par recyclage des boues**

Les compositions de l'effluent simulé et de la solution de baryum ainsi que les débits d'introduction de ces solutions dans le réacteur sont présentés dans le Tableau VI-1. Ce sont les conditions de l'expérience de référence en réacteur continu.

Effluent simulé		Solution de nitrate de baryum	
Concentration en Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,1 mol/L	Concentration en nitrate de baryum	0,291 mol/L
Concentration en NaNO <sub>3</sub>	0,5 mol/L	Débit d'introduction	16,5 mL/min (1,0 L/h)
Concentration en Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$1,15 \pm 0,11 \times 10^{-4}$ mol/L	Temps de passage	10 min
Débit d'introduction	233,5 mL/min (14,0 L/h)	Vitesse d'agitation	302 tours/min

Tableau VI-1 : Conditions opératoires de l'expérience avec recyclage dans les conditions de référence.

La Figure VI-4 présente l'évolution de la conductivité de la suspension contenue dans le réacteur en fonction du temps. Entre  $t = 0$  et  $t = 60$  min, le réacteur fonctionne en mode continu et la chute de la conductivité indiquée en Figure VI-4 correspond au régime transitoire du réacteur. Après 1 heure, le recyclage commence et la pompe P3 est réglée à 10 tours/min. Après 3 heures, la vitesse de rotation de la pompe P3 est augmentée à 30 tours/min. Après le début du recyclage, la conductivité chute faiblement à cause de l'augmentation de la quantité de solide dans la suspension. La chute après 3 heures est plus marquée car la quantité de solide recyclé est plus importante.

La suspension pompée en fond de décanteur étant très fluide, aucun problème de transport n'a été rencontré.

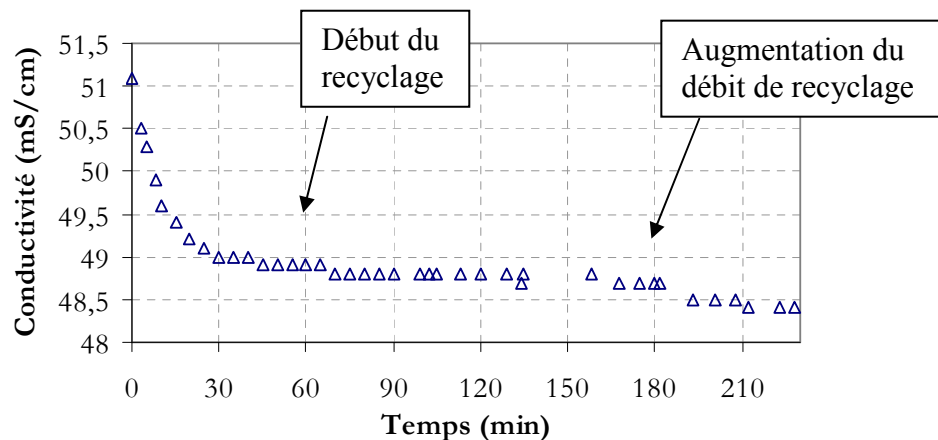


Figure VI-4 : Evolution de la conductivité en fonction du temps au cours de l'expérience de recyclage dans les conditions de référence.

Le débit de recyclage a été augmenté car la quantité de solide était importante dans le fond du décanteur. L'évolution du volume de boue dans ce dernier est reportée en Figure VI-5.

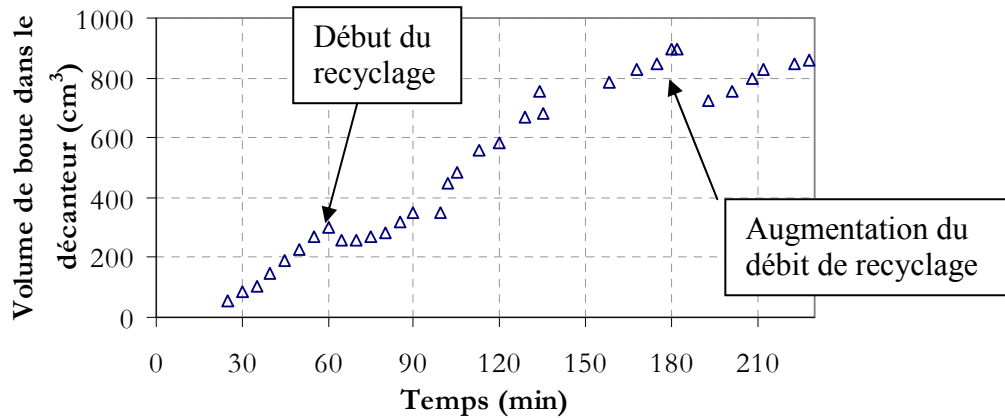


Figure VI-5 : Evolution du volume de boue dans le décanteur en fonction du temps.

Pendant la phase de fonctionnement en régime continu sans recyclage, le volume de boue augmente quasi-linéairement entre 25 et 60min. Quand la boucle de recyclage est mise en service, une chute du volume est observée, puis le volume croît à nouveau à une vitesse proche de celle observée entre 25 et 60min. Les mêmes évolutions sont observées après l'augmentation du débit de recyclage.

La concentration de BaSO<sub>4</sub> dans le fond du décanteur est estimée à 190g/L à t= 3h. Il s'agit de la valeur mesurée en procédant à un extrait sec de la suspension transportée dans le flux de recyclage.

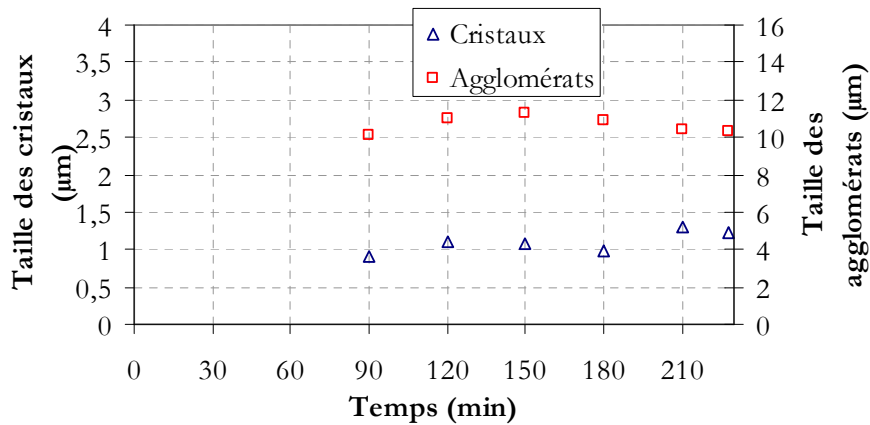
La mesure du débit de suspension dans la boucle de recyclage n'étant pas possible au cours de l'expérience, la concentration en BaSO<sub>4</sub> dans le réacteur est mesurée *a posteriori*. Le Tableau VI-2 présente les concentrations mesurées en sortie de réacteur à différents instants.

Date du prélèvement en sortie de réacteur	Fraction massique en BaSO <sub>4</sub>	Concentration en BaSO <sub>4</sub> (g/L)
60min	0,0046	4,7
2h	0,0214	22,5
3h38	0,0291	30,5

Tableau VI-2 : Fraction massique en BaSO<sub>4</sub> en sortie de réacteur lors de l'expérience de recyclage dans les conditions de référence.

Sans recyclage, la concentration en BaSO<sub>4</sub> est proche de celle attendue, à savoir 4,5g/L. Une heure après le début du recyclage, la concentration est multipliée par 4,8. A la fin de l'expérience, après l'augmentation du débit de recyclage, la concentration en BaSO<sub>4</sub> est multipliée par 6 par rapport au procédé sans recyclage.

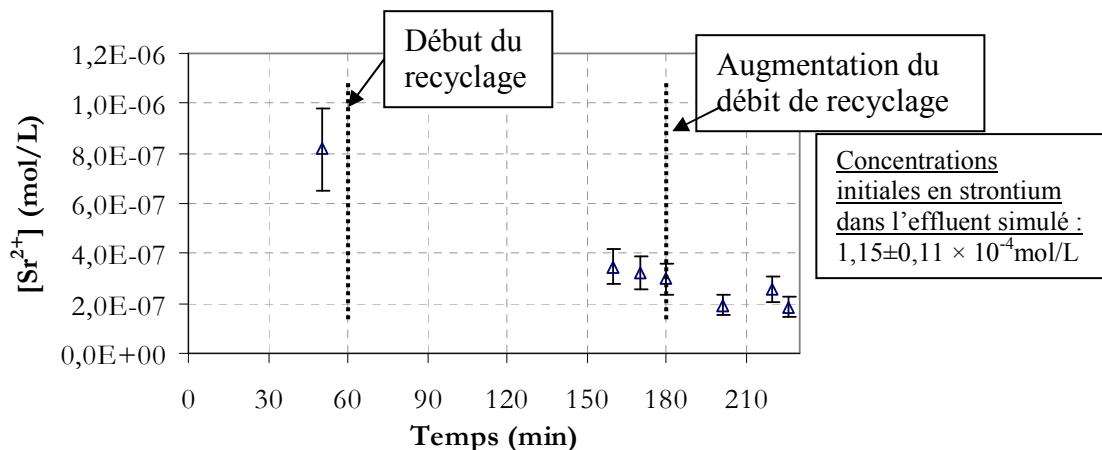




**Figure VI-6 : Evolution de la taille des cristaux et des agglomérats en fonction du temps lors de l'expérience de recyclage dans les conditions de référence.**

Observons maintenant l'effet de cette augmentation de la concentration en solide sur la taille des cristaux. La Figure VI-6 indique que la taille des cristaux n'augmente que faiblement dans le temps entre 90 et 180min. En effet, la concentration de BaSO<sub>4</sub> dans le réacteur et la quantité de solide séjournant dans le décanteur étant importante, il est logique de ne pas observer d'évolution importante de la taille des cristaux. Même si le débit de recyclage est plus important en fin d'expérience, l'augmentation de la taille des cristaux observée n'est quant-à-elle pas cohérente.

La Figure VI-7 présente l'effet de l'augmentation substantielle de la concentration de BaSO<sub>4</sub> sur la concentration en strontium en solution dans le réacteur.



**Figure VI-7 : Evolution de la concentration en strontium en solution en sortie du réacteur lors de l'expérience de recyclage dans les conditions de référence.**

Avant le début du recyclage, la concentration en strontium est égale à  $8 \times 10^{-7}$  mol/L. Pour comparaison, dans le réacteur en mode continu, une concentration comprise entre  $1$  et  $2 \times 10^{-6}$  mol/L est mesurée en régime permanent. Ce résultat illustre à nouveau la sensibilité de la réaction de coprécipitation.

Néanmoins, après deux heures de recyclage, la concentration en strontium en solution est divisée par 2,7 : de  $8,2$  à  $3,0 \times 10^{-7}$  mol/L. Quand le débit de recyclage est augmenté, la concentration en strontium en solution chute jusque  $2 \times 10^{-7}$  mol/L soit une diminution d'un facteur supérieur à 4 par rapport au procédé sans recyclage.

Par ailleurs, en sortie du décanteur, la teneur en solide est de l'ordre de 85mg/L. Néanmoins, la concentration en strontium dans un échantillon non filtré est faible de l'ordre de  $7,5 \times 10^{-7}$  mol/L et de  $1,7 \times 10^{-7}$  mol/L dans un échantillon filtré. Pour comparaison, dans les conditions de référence, la concentration en strontium obtenue en réacteur semi-fermé après traitement dans un échantillon filtré est égale à  $2,3 \times 10^{-7}$  mol/L. Le procédé continu avec recyclage est donc plus efficace que le traitement semi-fermé.

Comme tout procédé continu mettant en œuvre des particules solides, une filtration du surnageant issu du décanteur est nécessaire pour recueillir les fines particules. Dans le cas présent, la filtration garantie une efficacité optimale pour le procédé.

### 1.3.2 Faisabilité de la réduction du volume de boue généré grâce au recyclage

Dans l'expérience précédente, l'objectif était d'améliorer l'efficacité du procédé grâce au recyclage en utilisant le débit de production de BaSO<sub>4</sub> utilisé sur la chaîne de La Hague. Dans l'expérience présentée maintenant, ce débit de production est divisé par deux afin de mettre en évidence le potentiel du recyclage pour réduire la quantité de BaSO<sub>4</sub> utilisé par le procédé.

Les conditions opératoires de cette expérience sont reportées dans le Tableau VI-3.

Effluent simulé		Solution de nitrate de baryum	
Concentration en Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,05 mol/L	Concentration en nitrate de baryum	0,291 mol/L
Concentration en NaNO <sub>3</sub>	0,5 mol/L	Débit d'introduction	8,3 mL/min (0,5 L/h)
Concentration en Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$1,15 \pm 0,11 \times 10^{-4}$ mol/L	Temps de passage	10min 20s
Débit d'introduction	233,5 mL/min (14,0 L/h)	Vitesse d'agitation	302 tours/min

Tableau VI-3 : Conditions opératoires de l'expérience réalisées en divisant le débit de production de BaSO<sub>4</sub> dans le réacteur par 2.

Pour diviser par deux le débit de production de BaSO<sub>4</sub>, le débit de solution de nitrate de baryum est divisé par deux. La concentration en sulfate de sodium dans l'effluent est, elle aussi, réduite de moitié par rapport aux conditions de référence présentées dans le Tableau VI-1.

Afin de montrer le potentiel du procédé, dans cette expérience, la totalité du solide présent dans le décanteur est recyclé (Cf. Figure VI-8). Il n'y a plus comme dans l'expérience précédente, un volume de solide « tampon » dans le décanteur.

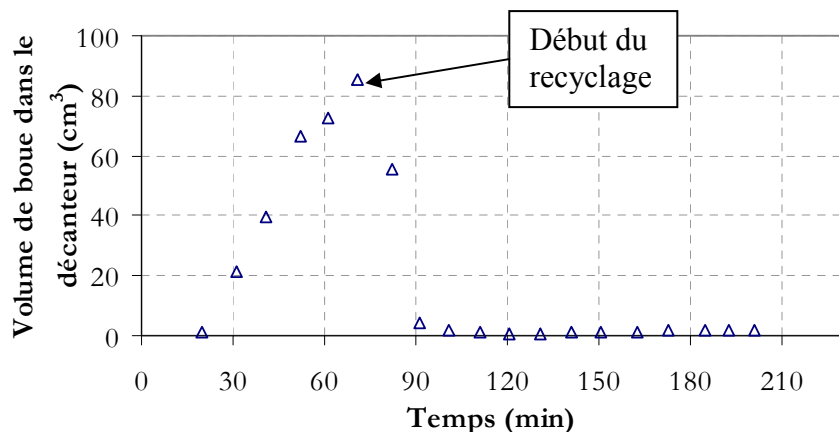


Figure VI-8 : Evolution de la hauteur de boue dans le fond du décanteur en fonction du temps lors de l'expérience réalisée en divisant par 2 le débit de production de BaSO<sub>4</sub>.

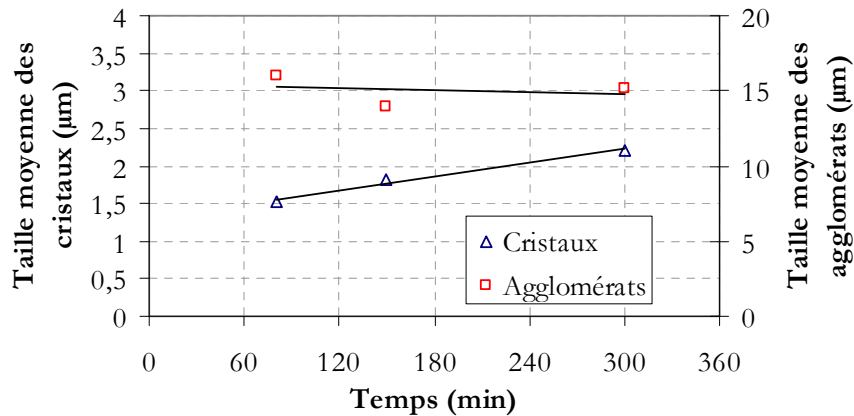
Le recyclage étant total, la fraction massique de BaSO<sub>4</sub> dans le réacteur est croissante dans le temps. Le Tableau VI-4 présente les fractions massiques en solide mesurées à différents instants en sortie de réacteur.

Date du prélèvement en sortie de réacteur	Fraction massique en BaSO <sub>4</sub>	Concentration en BaSO <sub>4</sub> (g/L)
60min	0,0017	1,7
1h20	0,0018	1,8
2h30	0,0148	15,4
3h20	0,0175	18,3

Tableau VI-4 : Fractions massiques en BaSO<sub>4</sub> en sortie de réacteur lors de l'expérience réalisée en divisant par 2 le débit de production de BaSO<sub>4</sub>.

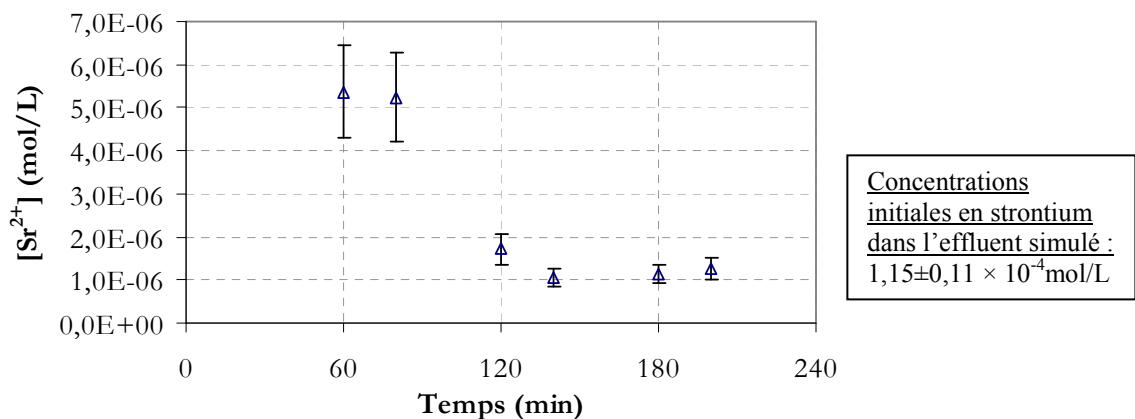
Ce tableau montre que la fraction massique de BaSO<sub>4</sub> dans le réacteur est multipliée par 10 en fin d'expérience par rapport à un procédé sans recyclage.

Par ailleurs, dans la mesure où les cristaux repassent régulièrement dans le réacteur, leur taille augmente au cours du temps, comme le montre la Figure VI-9.



**Figure VI-9 : Evolution de la taille des cristaux en fonction du temps au cours de l'expérience réalisée en divisant par 2 le débit de production de BaSO<sub>4</sub> (les droites ne présentent que les tendances).**

La taille des cristaux augmente de 1,5µm à 2,2µm en 2 heures de recyclage. Cela signifie que la croissance de ces cristaux est lente, ce qui, comme le montre la Figure VI-10, est favorable à l'incorporation du strontium.



**Figure VI-10 : Evolution de la concentration en strontium en solution dans le réacteur au cours de l'expérience réalisée en divisant par 2 le débit de production de BaSO<sub>4</sub>.**

La Figure VI-10 montre que la concentration en strontium en solution chute d'un facteur 5 grâce au recyclage et atteint l'efficacité obtenue avec un traitement de référence en réacteur continu. Ici, nous rappelons que la quantité de BaSO<sub>4</sub> produite par le procédé est divisée par 2 par rapport au traitement de référence.

En sortie du décanteur, la concentration en BaSO<sub>4</sub> n'a pas évolué (85mg/L) par rapport à l'expérience précédente malgré la taille plus élevée des cristaux. Après 3 heures, la concentration en strontium dans un échantillon non filtré est égale à  $2,0 \pm 0,4 \times 10^{-6}$  mol/L tandis que dans un échantillon filtré de surnageant la concentration en strontium est égale à  $5,3 \pm 1,1 \times 10^{-7}$  mol/L. Cette valeur est deux fois plus faible que la concentration obtenue en réacteur continu sans recyclage. Comme l'expérience précédente, cet essai met en avant la nécessité d'une filtration efficace pour garantir une efficacité optimale.

## 1.4 Conclusion

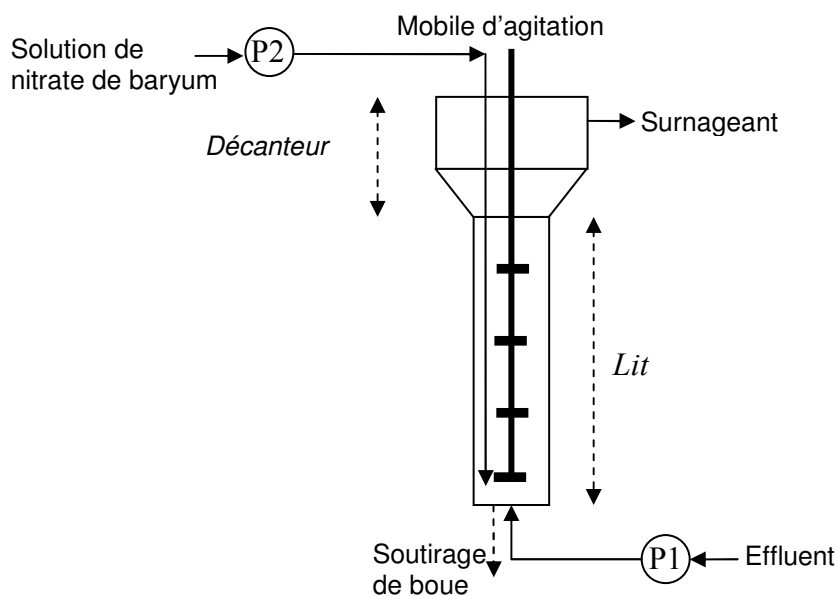
Les deux expériences présentées dans ce paragraphe mettent en avant les atouts du recyclage. En effet, la première expérience a montré que l'efficacité du procédé peut être ainsi substantiellement améliorée d'un facteur 4 par rapport au procédé continu. De plus, la deuxième expérience a montré qu'une réduction de la quantité de boue produite par le procédé est envisageable en pratiquant le recyclage. Au cours de cette expérience, une diminution d'un facteur 2 de la concentration en strontium par rapport au procédé continu sans recyclage est obtenue avec seulement 50% de la quantité de BaSO<sub>4</sub> utilisée en réacteur continu.

## 2. COPRECIPITATION EN REACTEUR A LIT FLUIDISE

En se basant sur les bons résultats obtenus avec le recyclage, un procédé effectuant un recyclage total du solide produit est envisagé : le réacteur à lit fluidisé.

### 2.1 Dispositif expérimental

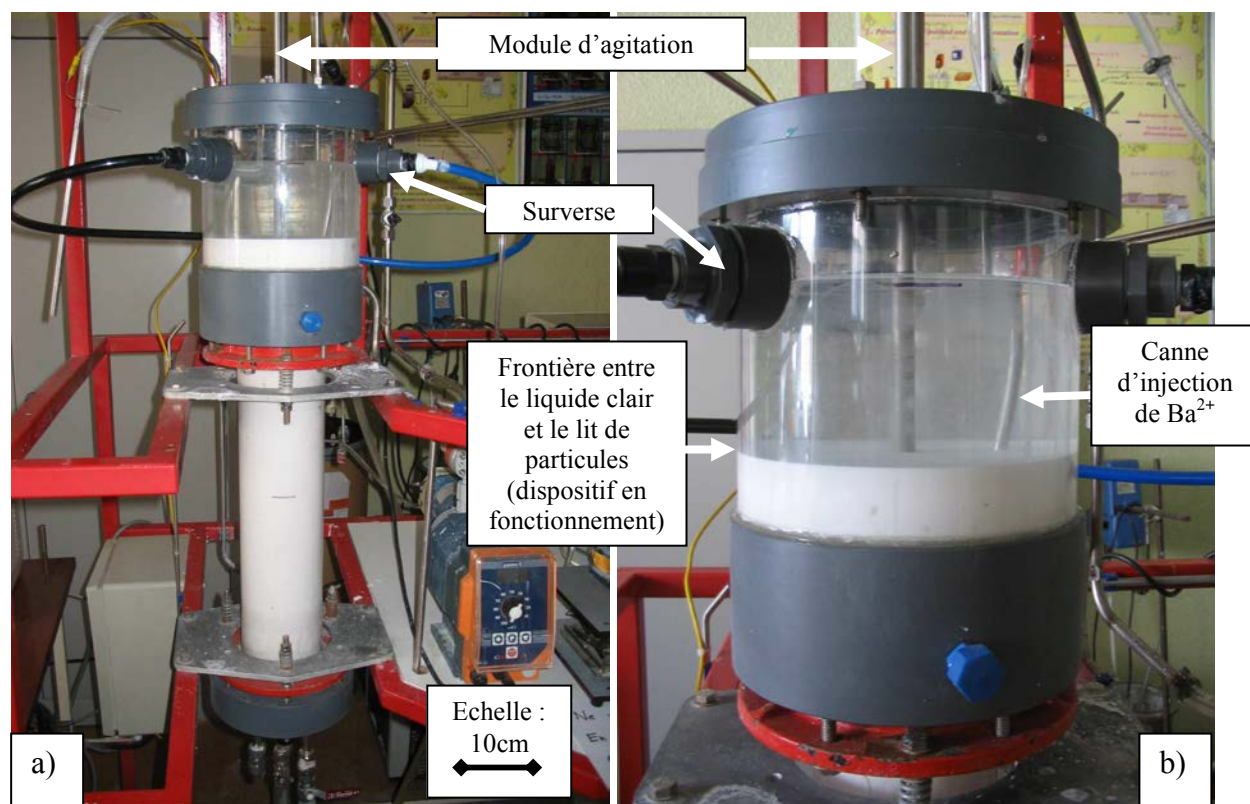
Le schéma de la Figure VI-11 présente le dispositif expérimental utilisé pour réaliser les expériences de coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum en réacteur à lit fluidisé. Ce dispositif est constitué de deux zones. La partie inférieure est une colonne agitée où l'effluent et la solution de baryum sont introduits. La partie supérieure, de plus grand diamètre, a pour fonction de réaliser une séparation solide/liquide.



**Figure VI-11 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour réaliser les expériences en réacteur à lit fluidisé : P1 : pompe d'alimentation en effluent, P2 : pompe transportant la solution de baryum vers le pied du lit.**

La partie inférieure appelée par la suite « lit » est un cylindre en verre de 10cm de diamètre interne et de 50cm de hauteur. La partie supérieure appelée « décanteur » est en plexiglass et mesure 20cm de diamètre et 30cm de hauteur. Le volume utile de l'ensemble est égal à 12,5L.

Le lit est alimenté en effluent en pied de colonne par une pompe péristaltique désignée par P1 sur le schéma de la Figure VI-11 et en solution de nitrate de baryum par une pompe péristaltique P2 via un tube en acier inox immergé depuis la partie supérieure du dispositif. La géométrie du mobile d'agitation est précisée en Annexe F.1.



**Figure VI-12 : Photos du dispositif à lit fluidisé en fonctionnement : a) vue d'ensemble du dispositif, b) décanteur.**

La granulométrie des particules dans le lit est suivie par granulométrie laser. Les ultrasons ne sont pas utilisés ici, seule l'analyse de la suspension « brute » est effectuée. Des observations MEB sont également effectuées. Des échantillons de suspension prélevés dans le lit sont immédiatement filtrés à l'aide d'une seringue équipée d'un filtre de seuil de coupure  $0,22\mu\text{m}$  en vue du dosage du strontium dans le filtrat par ICP-MS.

Des échantillons de surnageant sont également prélevés en sortie du décanteur, certains sont immédiatement filtrés à  $0,22\mu\text{m}$  et d'autres conservés tels quels. Ces deux types d'échantillons sont ensuite analysés par ICP-MS pour déterminer leur concentration en strontium.

En plus de ces analyses, des extraits secs sont réalisés sur des échantillons de suspension prélevés dans le lit. Ceux-ci sont d'abord filtrés à l'aide d'un Buchner équipé d'un filtre Millipore HA de seuil de coupure  $0,22\mu\text{m}$  puis le solide est rincé avec quelques millilitres d'eau déionisée. Le gâteau de filtration est ensuite placé à l'étude à  $110^\circ\text{C}$  pendant au minimum 12h. Le solide sec est alors pesé et la fraction massique de solide dans la suspension est calculée en effectuant le rapport de la masse de solide sec et de la masse initiale de suspension filtrée.

## 2.2 Procédure expérimentale

### 2.2.1 Préparation des solutions

Les solutions réactives sont préparées au minimum 12h à l'avance dans de l'eau de ville. Les réactifs utilisés sont des produits purs de titre 99% minimum.

### 2.2.2 Déroulement d'une expérience

A l'instant initial, le dispositif contient une suspension de densité égale à 127kg/m<sup>3</sup> formée d'agrégats de 5,7µm de taille moyenne. L'expérience est ensuite conduite pendant 71 h sans interruption.

A partir de 49h de fonctionnement, des échantillons de surnageant sont prélevés en sortie du dispositif pour être analysés par ICP-MS.

A la fin de l'expérience, la densité du lit est mesurée et des prélèvements à différentes hauteurs dans le lit sont effectués et immédiatement filtrés à 0,22µm.

### 2.2.3 Conditions opératoires

Dans un premier temps, une fois la quantité de solide dans le lit suffisante, différents débits de traitement ont été testés pour déterminer la limite maximale au-delà de laquelle la décantation n'est plus satisfaisante. Cette limite a été fixée à 15L/h.

L'expérience présentée maintenant est réalisée en utilisant le même effluent et la même solution de baryum que lors des expériences en réacteur classique décrites dans le Chapitre V. Les conditions opératoires de cette expérience sont détaillées dans le Tableau VI-5.

Effluent simulé		Solution de nitrate de baryum	
Concentration en Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,1 mol/L	Concentration en nitrate de baryum	0,291 mol/L
Concentration en NaNO <sub>3</sub>	0,5 mol/L	Débit d'introduction	700 mL/h
Concentration en Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$6,36 \pm 1,3 \times 10^{-5}$ mol/L	<b>Temps de passage</b>	1h10min
Débit d'introduction	9,9 L/h	<b>Vitesse d'agitation</b>	30 tours/min

Tableau VI-5 : Conditions opératoires de l'expérience de référence en réacteur à lit fluidisé.

## 2.3 Résultats expérimentaux

Comme le montre la photo b) de la Figure VI-12, la séparation solide/liquide est excellente dans le lit fluidisé à 10,6L/h de débit total.

Après 71 heures de fonctionnement, la fraction massique en solide est passée de 11,25% à 11,6% soit environ 131kg/m<sup>3</sup>. D'après cette densité, nous pouvons estimer que le temps de

séjour de la phase solide dans le réacteur est d'environ 20h (en faisant le rapport de la quantité de solide présent dans le lit et de son débit de production). Cela signifie qu'en 71 heures d'expériences, la phase solide a été régénérée environ 3,5 fois. Le lit fluidisé possédant une forte concentration en solide et une faible agitation, cela favorise la formation d'agrégats (cristaux liés par des ponts cristallins). Ceux-ci sont visibles sur le cliché MEB présenté en Figure VI-13.

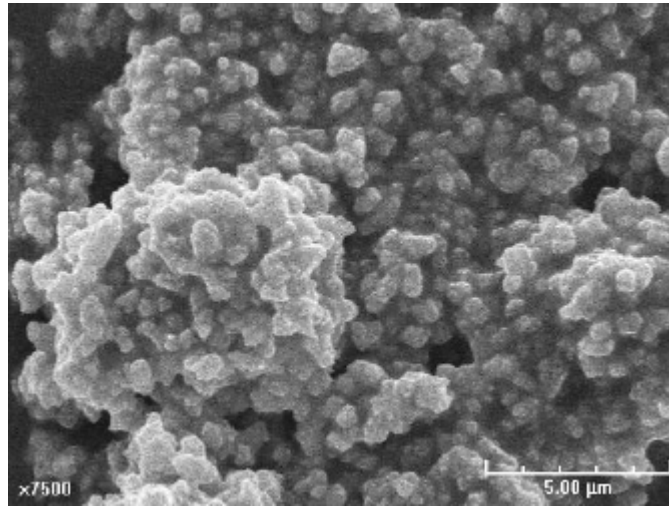


Figure VI-13 : Clichés MEB des agrégats obtenus lors de l'expérience de référence en lit fluidisé.

Par ailleurs, la taille moyenne des agrégats augmente de 5,7µm initialement à 16,2µm en fin d'expérience. Cette valeur est relativement faible, des tailles beaucoup plus importantes peuvent être obtenues en lit fluidisé avec d'autres substances que BaSO<sub>4</sub>. Cette faible taille explique la gamme limitée de débit de traitement dans les conditions opératoires du Tableau VI-5.

Après 71 heures de fonctionnement, des échantillons de suspension ont été collectés à différentes hauteurs dans le lit fluidisé. Immédiatement filtrés, le filtrat est analysé par ICP-MS. La Figure VI-14 présente les concentrations en strontium en solution mesurées.

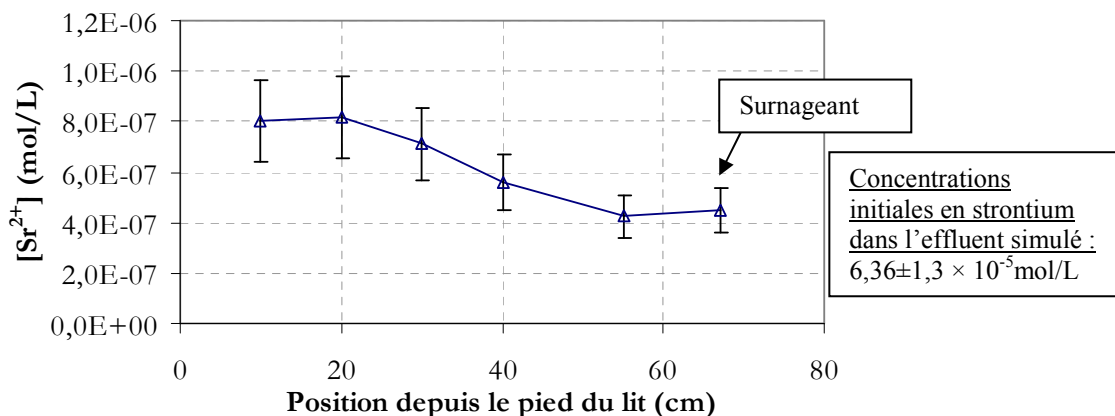


Figure VI-14 : Profil de concentration en strontium en solution dans le dispositif à lit fluidisé.

La concentration en strontium chute de  $8 \times 10^{-7}$  mol/L en pied de colonne à  $4,5 \times 10^{-7}$  mol/L dans le surnageant. La Figure VI-14 met en évidence qu'il y a épuisement du strontium lors



de l'ascension de l'effluent dans le lit. Ce résultat valide le concept du lit fluidisé pour la décontamination des effluents.

Enfin, la Figure VI-15 présente l'évolution de la concentration en strontium dans le surnageant à différents temps et dans des échantillons filtrés et non filtrés.

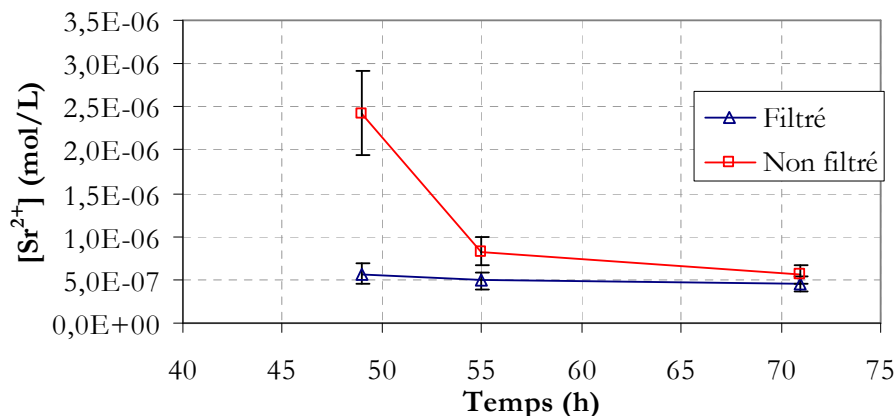


Figure VI-15 : Comparaison des concentrations en strontium dans les échantillons filtrés et non filtrés au cours du temps dans le réacteur à lit fluidisé.

La Figure VI-15 montre qu'à partir de 55h de fonctionnement, la concentration en strontium mesurée dans les échantillons filtrés et non filtrés devient très proche. Cela signifie que la quantité de fines particules s'échappant par la surverse du dispositif est très faible. En outre, une amélioration de la décontamination est observée au cours du temps.

En conclusion, la mise en œuvre du traitement des effluents liquides dans un dispositif à lit fluidisé présente des avantages intéressants et une efficacité proche de celle du réacteur semi-fermé ( $2,3 \times 10^{-7}$  mol/L). De plus, l'expérience présentée dans ce paragraphe a montré que le concept du lit fluidisé pouvait être appliqué au traitement des traces de strontium car un épuisement successif en strontium est mesuré lors de l'ascension de l'effluent dans le lit. Par ailleurs, la séparation solide/liquide observée est excellente mais à faible débit de traitement (10 à 15L/h maximum dans le dispositif testé).

Des améliorations sont possibles pour, en particulier, régénérer la surface des particules. Ainsi, une injection étagée de la solution de nitrate de baryum pourrait être un atout pour régénérer plus rapidement la surface des précipités. Cela rendrait également le procédé moins sensible à la charge initiale et de garantir une efficacité de traitement *a priori* supérieure dès le début du traitement.

### 3. COPRECIPITATION DANS UN DISPOSITIF REACTEUR/DECANTEUR

Une dernière configuration est testée dans laquelle le temps de séjour de la phase solide est limité à quelques heures afin d'éviter un mûrissement trop important néfaste à la décontamination. De plus, le temps de séjour du liquide est de l'ordre d'une heure afin de profiter du gain d'efficacité mis en évidence en réacteur continu pour les long temps de passage. Enfin, la géométrie est ajustée pour faciliter la décantation de la phase solide et permettre des débits de traitement élevés qu'en lit fluidisé.

### 3.1 Dispositif expérimental

Le schéma de la Figure VI-16 présente le dispositif expérimental utilisé pour réaliser les expériences de coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum dans un dispositif appelé réacteur/décanteur. Ce dispositif est constitué de deux zones. La partie inférieure est un réacteur agité et chicané où l'effluent et la solution de baryum sont introduits. La partie supérieure, de plus grand diamètre, a pour fonction de réaliser une séparation solide/liquide.

Un dispositif similaire a été utilisé avec succès par Mangin et al. (2006) pour précipiter les phosphates sous forme de struvite (MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>, 6H<sub>2</sub>O). L'application visée est le traitement des eaux usées des stations d'épuration.

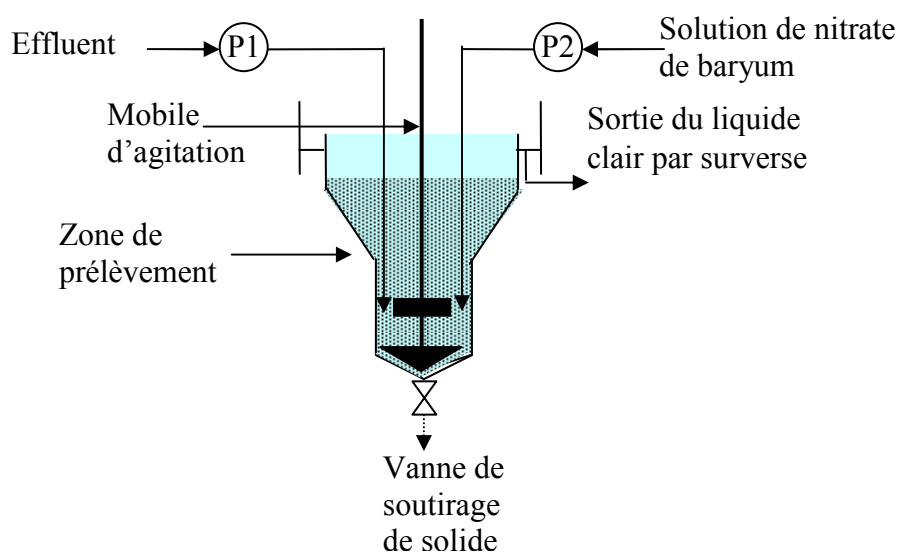


Figure VI-16 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour réaliser les expériences en réacteur/décanteur : P1 : pompe d'alimentation en effluent, P2 : pompe transportant la solution de nitrate de baryum vers le réacteur.

La partie inférieure est une cuve en plexiglass de 15cm de diamètre interne et de 18cm de hauteur équipée de 4 chicanes de 1cm de largeur et 17cm de hauteur. La partie supérieure appelée « décanteur » est également en plexiglass et mesure 45cm de diamètre dans sa partie haute et 16cm de hauteur. Le volume utile de l'ensemble est égal à 15,7L.

Le lit est alimenté en effluent via une pompe (type Heidolph PD 5101) désignée par P1 sur le schéma de la Figure VI-16 et introduit par une canne d'injection en acier inox de 5mm. La solution de nitrate de baryum est transportée par une pompe P2 (type Ismatec IPC) via un tube en verre de diamètre interne 4mm. Les deux solutions sont injectées au niveau du mobile d'agitation. La géométrie du mobile d'agitation est explicitée en Annexe F.2.

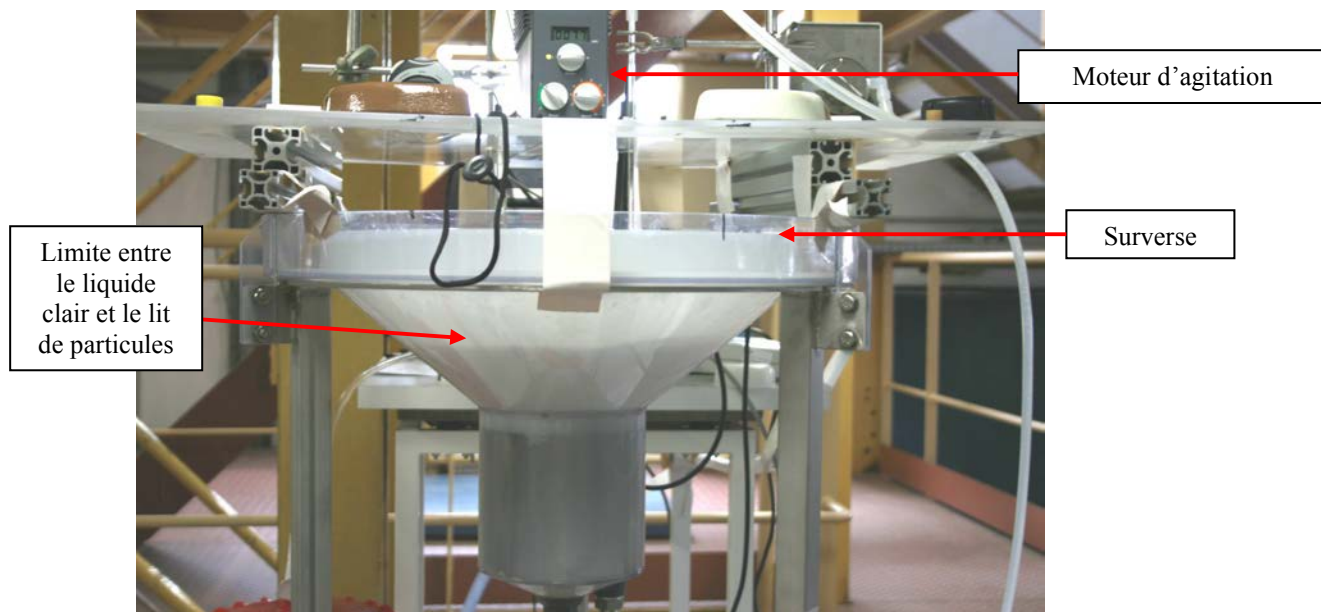


Figure VI-17 : Photo du dispositif réacteur/décanteur en fonctionnement.

Le pH et la conductivité du surnageant sont suivis dans le temps (même matériel que lors des expériences de coprécipitation du Chapitre V Cf. Chapitre V.1.1 page 121).

La granulométrie des particules dans le lit est suivie par granulométrie laser en suivant le protocole défini dans le Chapitre V.1.1 (page 121). Les échantillons sont prélevés par la vanne de fond du réacteur/décanteur. Des observations MEB sont également effectuées. De plus, des échantillons de suspension prélevés entre réacteur et décanteur (Cf. Figure VI-16) sont immédiatement filtrés à l'aide d'une seringue équipée d'un filtre de seuil de coupure 0,22 $\mu$ m.

Des échantillons de surnageant sont également prélevés à la surface du réacteur, une partie de ceux-ci sont immédiatement filtrés à 0,22 $\mu$ m et les autres conservés tels quels. Ces deux types d'échantillons sont ensuite analysés par ICP-MS pour déterminer leur concentration en strontium. Si la concentration en solide est trop forte pour une analyse directe, une dissolution dans une solution d'EDTA s'est révélée utile pour déterminer les concentrations en strontium. Le protocole consiste à ajouter 1mL de solution d'EDTA 0,3mol/L (pH 9) à 5mL de surnageant. Mis sous agitation pendant une nuit, les échantillons sont limpides.

En plus de ces analyses, des extraits secs sont réalisés sur des échantillons de suspension prélevés entre les compartiments réacteur et décanteur (Cf. protocole de préparation en 1.1 page 173).

## 3.2 Procédure expérimentale

### 3.2.1 Préparation des solutions

Les solutions réactives sont préparées au minimum 12h à l'avance dans de l'eau déminéralisée. Les réactifs utilisés sont des produits Prolabo de titre 99% minimum.

### 3.2.2 Déroulement d'une expérience

La partie inférieure du dispositif est initialement remplie d'effluent (soit 2,9L). L'alimentation en effluent est stoppée et la solution de baryum est introduite au débit de consigne. Après environ 10min, l'alimentation en effluent est rétablie au débit de consigne. Après environ 1heure dans les conditions de référence, le réacteur/décanteur est plein et du liquide s'échappe par la surverse.

Aucun soutirage de suspension (autre que les prises d'échantillons) n'a été effectué pendant ces expériences.

Comme dans les expériences de recyclage, la granulométrie, la densité de solide et la concentration en strontium en solution sont suivies.

### 3.2.3 Conditions opératoires

Le temps nécessaire pour approcher le régime permanent de fonctionnement est moins long que dans le lit fluidisé classique. Néanmoins, les expériences préliminaires présentées ici ont été effectuées pendant 5 heures sans soutirage. Il n'y a donc pas de régime permanent.

L'expérience présentée maintenant est réalisée en utilisant le même effluent et la même solution de baryum que lors des expériences en réacteur classique décrites dans le Chapitre V. Les conditions opératoires de cette expérience sont détaillées dans le Tableau VI-6.

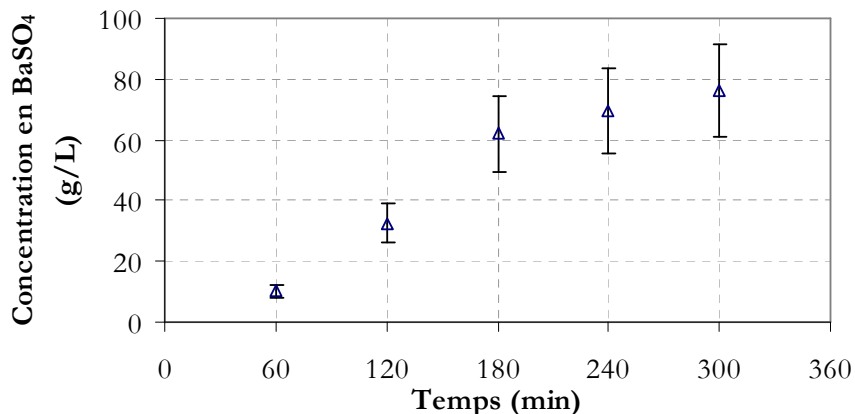
Effluent simulé		Solution de nitrate de baryum	
Concentration en Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,1 mol/L	Concentration en nitrate de baryum	0,291 mol/L
Concentration en NaNO <sub>3</sub>	0,5 mol/L	Débit d'introduction	1,14 L/h
Concentration en Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$1,13 \pm 0,11 \times 10^{-4}$ mol/L	<b>Temps de passage</b>	55min
Débit d'introduction	16 L/h	<b>Vitesse d'agitation</b>	75 tours/min

Tableau VI-6 : Conditions opératoires de l'expérience de référence en réacteur/décanteur.

### 3.3 Résultats expérimentaux

Comme le montre la photo de la Figure VI-17, la séparation solide liquide est tout à fait satisfaisante. De plus, les parois se couvrent de particules solides, ce qui atténue la transparence visible de la solution.

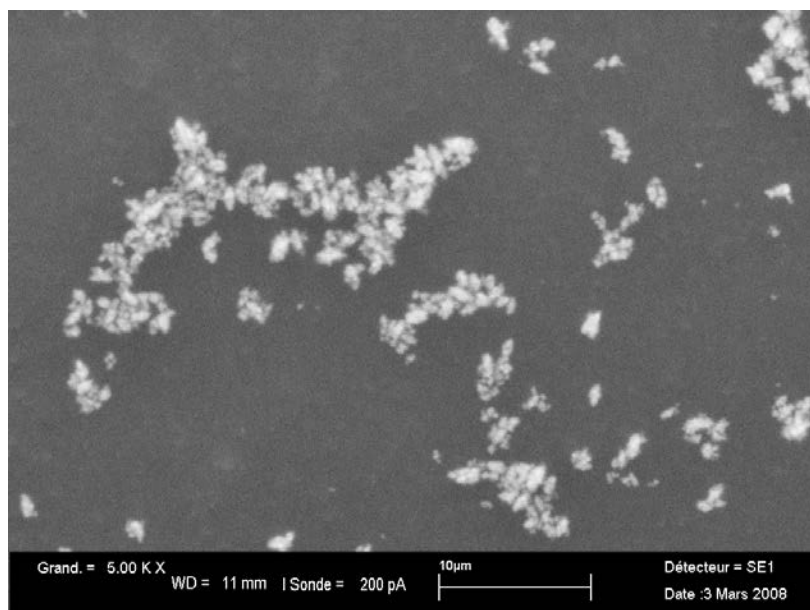
La Figure VI-18 présente les fractions massiques en BaSO<sub>4</sub> mesurées entre réacteur et décanteur à différents instants.



**Figure VI-18 : Concentrations en BaSO<sub>4</sub> mesurées entre les compartiments réacteur et décanteur (Cf. Figure VI-16).**

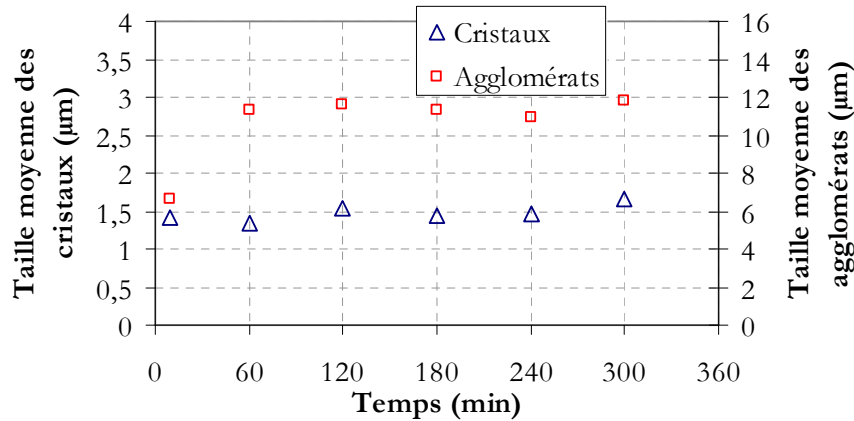
Dans la mesure où il n'y a pas de soutirage de BaSO<sub>4</sub> (autre que les prises d'échantillons), la concentration en BaSO<sub>4</sub> croît au cours de l'expérience. Cette concentration est multipliée par 8 en 5 heures de fonctionnement.

Malgré cette forte concentration, les cristaux ne s'organisent pas en agrégats comme en lit fluidisé, ils sont dispersés dans le réacteur comme le prouve le cliché MEB présenté en Figure VI-19.



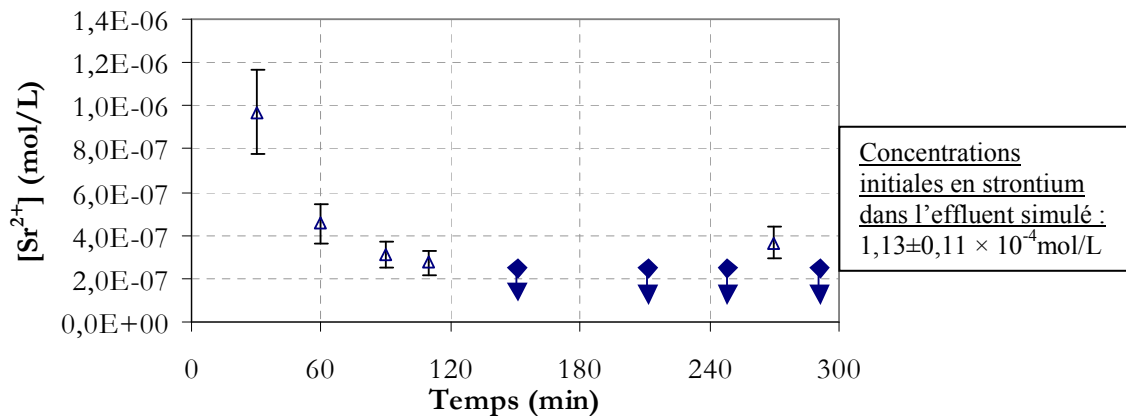
**Figure VI-19 : Cliché MEB des particules produites en réacteur/décanteur.**

Par ailleurs, la Figure VI-20 indique que la taille des cristaux augmente faiblement dans le temps : de 1,42µm à 1,65µm entre 10 et 300min. Après une heure de fonctionnement, la taille des agglomérats est stable à environ 11,5µm. Etant donnée l'augmentation de la concentration en cristaux dans le réacteur, la vitesse de croissance des cristaux est de plus en plus faible.



**Figure VI-20 : Evolution de la taille des cristaux et des agglomérats en fonction du temps lors de l'expérience dans le réacteur/décanteur.**

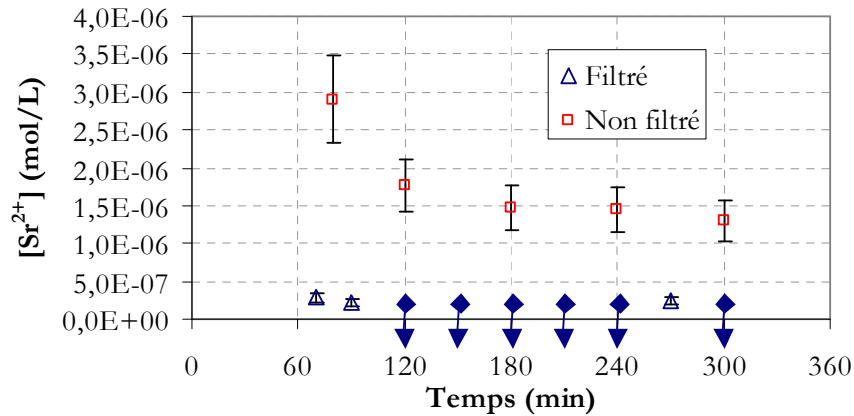
Enfin, la Figure VI-21 présente l'effet de l'augmentation de la concentration de BaSO<sub>4</sub> sur la concentration en strontium en solution dans le lit de solide. Les prélèvements ont été effectués entre les compartiments réacteur et décanteur (Cf. Figure VI-16).



**Figure VI-21 : Evolution de la concentration en strontium en solution en sortie du réacteur lors de l'expérience de recyclage dans les conditions de référence ; le symbole  $\blacktriangledown$  signifie que la concentration en strontium est en dessous de la limite de détection par ICP-MS (limite :  $2,3 \times 10^{-7}$  mol/L).**

La concentration en strontium en solution dans le lit de solide chute dans le temps sous l'effet de l'augmentation de la quantité de solide : de  $9,7 \times 10^{-7}$  mol/L à environ  $2,3 \times 10^{-7}$  mol/L quand la concentration en BaSO<sub>4</sub> augmente d'environ 5g/L à 75g/L. De plus, l'évolution globale de la concentration en strontium permet de supposer que les concentrations trop faibles pour être mesurées par ICP, sont proches de la limite de détection. Dans ce cas, la Figure VI-21 montre que l'amélioration de l'efficacité est faible au-delà de 120min (30g/L de BaSO<sub>4</sub>). Le soutirage pourrait donc être ajusté pour maintenir 30g/L de solide dans le lit de solide.

Par ailleurs, la Figure VI-22 présente l'évolution des concentrations en strontium dans le surnageant filtré et non filtré.



**Figure VI-22 : Evolution de la concentration en strontium dans le surnageant filtré et non filtré lors de l'expérience en réacteur/décanteur; le symbole  $\downarrow$  signifie que la concentration mesurée est en dessous de la limite de détection par ICP-MS (limite :  $2,3 \times 10^{-7}$  mol/L).**

Comme dans le lit de solide, la concentration en strontium dans le surnageant évolue lentement après 120min. Pour comparaison, l'efficacité du réacteur semi-fermé est égalée voir dépassée quand le surnageant est filtré. Cela met en lumière la nécessité d'une filtration pour garantir une grande efficacité.

En conclusion, le réacteur/décanteur se révèle plus souple d'utilisation que le réacteur à lit fluidisé tout en conservant une taille d'installation faible. De plus, l'essai réalisé indique que l'augmentation du débit de traitement, déjà supérieur à celui du lit fluidisé, est possible. En effet, dans les conditions opératoires testées, un débit de 15L/h est fixé comme maximum en lit fluidisé pour garantir une bonne séparation solide liquide. Ce débit a été choisi comme référence pour le réacteur/décanteur. Etant donné le très bon comportement observé, des débits plus importants doivent pouvoir être traités avec une très bonne efficacité.

### 3.3.1 Traitement simultané du strontium, du césium et du néodyme avec recyclage

Une expérience de traitement dit « complet » a été réalisée dans le dispositif réacteur / décanteur. En plus du sulfate de baryum, deux précipités sont utilisés : d'un part, un précipité préformé de ferrocyanure de nickel pour piéger le césium par échange d'ion, et d'autre part, un précipité d'hydroxyde de fer II et de cuivre pour coprecipiter le néodyme. Le néodyme est utilisé comme simulant des émetteurs  $\alpha$  (U, Pu, Am...). Le pH dans le réacteur est ajusté par un ajout en continu d'une solution de soude à 18mol/L.

Les réactifs et débits utilisés sont adaptés du traitement en réacteur semi-fermé pratiqué sur la station de traitement du site du Commissariat à l'Energie Atomique de Marcoule (Cf. Annexe A1). Les conditions opératoires et les résultats obtenus sont présentés en Annexe F3.

Les conclusions sont les suivantes :

- Le traitement du strontium, du césium et du néodyme peut être pratiqué simultanément dans le même réacteur à pH 9 ;
- L'utilisation de soude 18 mol/L est nécessaire à une bonne séparation solide/liquide dans le décanteur ;
- L'efficacité du traitement est excellente sur tous les contaminants. Dans le surnageant filtré à 0,22 $\mu$ m, les concentrations en néodyme et césium sont inférieures à la limite de détection par ICP-MS (soit inférieures à  $1,5 \times 10^{-7}$  mol/L) et la concentration en

strontium est égale à  $3,6 \times 10^{-7}$  mol/L soit 4 fois inférieure au procédé continu classique ;

- Des particules d'hydroxyde de fer III se forment dans le surnageant environ 2 heures après de traitement.

#### 4. CONCLUSION

Dans le surnageant filtré à 0,22 $\mu$ m, la concentration en strontium la plus faible est obtenue lors des expériences de recyclage et dans le réacteur/décanteur avec une efficacité supérieure à celle du réacteur semi-fermé. Dans ces deux cas, une installation de taille réduite permet un traitement efficace et flexible grâce à leur fonctionnement continu. De plus, une expérience avec recyclage a permis de montrer qu'une réduction de la quantité de BaSO<sub>4</sub> utilisée est possible. Ce résultat est potentiellement transposable au réacteur/décanteur.

Néanmoins, nous retiendrons également que la quantité de fines particules dans le surnageant est plus faible dans le réacteur à lit fluidisé où la densité du lit joue le rôle de piège pour les fines particules. Pour augmenter l'efficacité de ce dispositif, une introduction étagée de la solution de baryum est une solution prometteuse car cela permettrait de pratiquer une coprécipitation importante sur toute la hauteur de la colonne.

Les trois configurations étudiées sont donc intéressantes pour le traitement des effluents et font l'objet de dépôts de brevets.

#### 5. REFERENCE

Mangin, D., Klein, J.P., Pastor, L., Barat, R., Seco, A., 2006. Précipitation de la struvite en réacteur semi-continu. Proceeding du congrès CRISTAL 4, Nancy, 18-19 mai.



## CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Afin d'apporter de nouvelles connaissances concernant les phénomènes impliqués dans le traitement chimique des effluents liquides radioactifs, nous avons entrepris d'étudier la coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum.

La synthèse bibliographique réalisée dans cette étude montre qu'il existe des modèles thermodynamiques (Ratner, 1933 ; Lippmann, 1980) et empiriques (Doerner et Hoskins, 1925) permettant de décrire l'incorporation d'un élément présent en faible concentration dans un précipité. Les modèles thermodynamiques sont construits sur l'hypothèse selon laquelle tout le volume du cristal est en équilibre avec la solution qui l'entoure, tandis que le modèle de Doerner et Hoskins (1925) est applicable quand la surface des cristaux est, à tout instant, en équilibre avec la solution. Dans les deux cas, pour approcher ces hypothèses, le cristal doit avoir une vitesse de croissance extrêmement lente. Cependant, dans le cas du traitement des effluents, la formation des particules de  $\text{BaSO}_4$  étant réalisée trop rapidement pour que l'équilibre thermodynamique entre solide et solution soit atteint, ces modèles ne sont pas applicables.

Pour décrire les phénomènes qui interviennent lorsque la formation du précipité est rapide, il est nécessaire de modéliser l'incorporation de l'élément trace sur un solide dont la surface n'est pas en équilibre avec la solution. Deux paramètres prennent alors une importance fondamentale : la distribution de taille des cristaux, qui va déterminer l'aire de l'interface avec la solution, et la vitesse de croissance du précipité, qui fixe la cinétique d'incorporation du strontium (Chernov, 1970). La prise en compte de ces deux paramètres passe par un couplage des connaissances en précipitation et en coprécipitation.

La précipitation bénéficie d'un socle de connaissances bien établi et, en particulier, de la notion de bilan de population qui permet de simuler la formation d'une population de cristaux dans un réacteur chimique (Randolph et Larson, 1962 et 1971). En revanche, la littérature ne propose pas de modèle permettant de simuler l'incorporation hors équilibre d'un composé présent en faible concentration.

Pour remédier à cela, dans la présente étude, nous avons élaboré un modèle de coprécipitation permettant de calculer la quantité de strontium coprécipité lors de la formation d'une population de cristaux dans des conditions données. Ce modèle, couplé avec la résolution du bilan de population, permet d'identifier l'influence des paramètres de procédés (débits, agitation...) sur la taille des cristaux produits et *in fine* sur la décontamination.

Afin d'éprouver ce nouveau modèle, celui-ci est appliqué au traitement, dans les conditions industrielles, du strontium par le sulfate de baryum dans les deux mises en œuvre classiques : en réacteur continu et semi-fermé. A partir de ces simulations, des lois d'évolution de l'efficacité du traitement en fonction de différents paramètres de procédé ont été dégagées puis vérifiées expérimentalement.

En réacteur continu, l'étude expérimentale a mis en évidence :

- une amélioration d'un facteur 8 de l'efficacité du traitement (concentration en strontium en solution divisée par 8) entre 5 et 60min de temps de passage avec une

variation linéaire de l'inverse de la concentration en strontium en solution en fonction du temps de passage ;

- une amélioration d'un facteur 3 quand la puissance dissipée par agitation est augmentée de 0,04 à 0,45W/kg ;
- une amélioration d'un facteur 8 quand la concentration de BaSO<sub>4</sub> formé dans le réacteur croît de 0,9 à 4,5g/L avec une variation linéaire de l'inverse de la concentration en strontium en solution en fonction de la concentration en BaSO<sub>4</sub> ;
- une amélioration d'un facteur 4 de la décontamination quand l'effluent est exempt de nitrate de sodium.

Par ailleurs en réacteur semi-fermé, avec la même concentration de BaSO<sub>4</sub>, nous avons observé de manière générale une efficacité de décontamination 8 fois supérieure au réacteur continu et les comportements suivants :

- une efficacité identique après 1h quand le temps d'injection de la solution de baryum passe de 5 à 20min ;
- une efficacité identique après 1h quand la puissance dissipée par agitation croît de 0,04 à 0,45W/kg ;
- une diminution d'efficacité d'un facteur 4 à la fin de l'injection de la solution de baryum quand la force ionique du milieu augmente de 0,5 à 2mol/L. Contrairement aux expériences réalisées avec 0,5mol/L de NaNO<sub>3</sub> dans l'effluent, quand la concentration en NaNO<sub>3</sub> est supérieure, du strontium repasse en solution une heure après la fin de l'injection du baryum ;
- une diminution d'un facteur 14 de la concentration résiduelle en strontium en fin d'injection quand la concentration en BaSO<sub>4</sub> passe de 0,9 à 1,8g/L. En revanche, la différence d'efficacité est faible pour des concentrations en BaSO<sub>4</sub> comprises entre 1,8 et 4,5g/L. Au cours des expériences réalisées avec 1,8 et 2,24g/L, du strontium repasse en solution après la fin de l'injection. Ce phénomène n'est plus observé à partir de 3,14g/L.

Cependant, l'efficacité du procédé étant importante, il a été nécessaire de vérifier l'influence du temps d'injection et de la vitesse d'agitation sur un système plus sensible aux conditions de procédé. Une autre série d'expériences mettant en jeu 20% de la quantité de BaSO<sub>4</sub> de référence a été effectuée dans cet objectif. Les observations sont les suivantes :

- un allongement du temps d'injection de 5 à 10min de la solution de baryum conduit à une diminution de la concentration en strontium en solution d'un facteur 3,5 ;
- la puissance dissipée par agitation entre 0,04 à 0,45W/kg n'a pas d'effet sur la décontamination.

Les observations expérimentales en réacteur continu et semi-fermé ont été interprétées grâce à la modélisation construite dans cette étude. Celle-ci a permis de mettre en évidence qu'une diminution de la vitesse de croissance est favorable à la coprécipitation du strontium. De plus, le modèle prévoit les lois de variation de la concentration en strontium en fonction du temps de passage, du temps d'injection et de la quantité de BaSO<sub>4</sub> formé dans les réacteurs. La faible influence de la puissance dissipée mise en évidence par le modèle n'est vérifiée qu'en réacteur semi-fermé.

En outre, l'influence du temps de passage sur la concentration en strontium a mis en lumière l'accumulation du strontium à l'interface cristal/solution. Cette hypothèse a été confirmée par des tests de lixiviation du précipité et explique les relargages de strontium observés lors des expériences en réacteur semi-fermé pour des concentrations en  $\text{BaSO}_4$  comprises entre 1,8 et 2,24g/L.

Ces observations et interprétations permettent de définir les meilleures conditions de traitement : la phase solide doit posséder une surface d'échange importante avec la solution et avoir une faible vitesse de croissance tout en restant éloigné des conditions d'équilibre thermodynamique qui sont défavorables. Afin de ne pas augmenter la quantité de  $\text{BaSO}_4$  utilisé par le procédé, une solution simple consiste à recycler le  $\text{BaSO}_4$  produit dans un dispositif fonctionnant en mode continu. Trois de ces dispositifs ont été testés avec succès dans la présente étude :

- le recyclage de  $\text{BaSO}_4$  en provenance d'un décanteur placé en série avec un réacteur continu. D'une part, une amélioration d'un facteur 4 de l'efficacité du procédé est observée par rapport au procédé sans recyclage. Ce qui égal (voir dépasse) l'efficacité du réacteur semi-fermé qui est la meilleure configuration de traitement industrielle. D'autre part, la même efficacité est obtenue avec un procédé continu classique et avec un procédé avec recyclage utilisant seulement la moitié de la quantité de réactifs nécessaire dans la configuration classique ;
- la coprécipitation en réacteur à lit fluidisé. Dans ce réacteur, une efficacité intermédiaire entre procédé continu et semi-fermé est obtenue pour la même quantité de  $\text{BaSO}_4$  produit par  $\text{m}^3$  d'effluent et pour un débit d'effluent de 10L/h. Les atouts du lit fluidisé sont son faible encombrement et une séparation liquide/solide intégrée et efficace ;
- la coprécipitation dans un dispositif appelé réacteur/décanteur qui fonctionne sur le principe du lit fluidisé. Avec le débit de production de  $\text{BaSO}_4$  utilisé en lit fluidisé, une efficacité supérieure à celle du réacteur semi-fermé a été mesurée pour un débit de traitement de 14L/h d'effluent. Le réacteur /décanteur est un dispositif compact présentant de bonnes aptitudes au traitement de débits d'effluent important.

Ces trois dispositifs présentent de nombreux atouts pour un traitement optimisé des effluents et nécessitent des études pour déterminer leur meilleure condition de fonctionnement. Ces procédés font l'objet de dépôt de brevets.

Dans cette étude, nous avons identifié l'influence des variables de procédé sur la décontamination. Les conditions de formation des cristaux nous étaient donc imposées par ces variables. De plus, la quantité de strontium coprécipité est calculée par différence entre la quantité initiale et la quantité restant en solution après traitement. Pour aller plus loin, il s'agit maintenant de maîtriser les mécanismes de formation des cristaux et de mesurer directement la concentration en strontium dans le cristal. Pour cela, un dispositif expérimental permettant de maîtriser les conditions de nucléation et de croissance des cristaux est à concevoir et des méthodes analytiques permettant d'acquérir des informations à l'échelle du cristal sont à définir. La présente étude a initié cette démarche en pratiquant des expériences de diffraction X et de lixiviation. Ces deux techniques se révèlent particulièrement prometteuses.

L'objectif est d'établir un lien direct entre des conditions de précipitation et la quantité de strontium coprécipité. En particulier, le lien entre la vitesse de croissance et la quantité de strontium incorporé est décisif pour une optimisation du procédé.

Une fois les mécanismes à l'échelle microscopique élucidés, le modèle de coprécipitation établi dans cette étude peut être développé pour le rendre toujours plus proche de la réalité expérimentale. Un retour à l'échelle du réacteur est alors possible pour déterminer les conditions hydrodynamiques les plus favorables à la coprécipitation. Pour réaliser cette étude, l'utilisation d'un outil de CFD (Computer Fluid Dynamic) peut être d'une aide précieuse.

Au cours de l'étude, nous avons constaté l'influence importante de la nature et de la concentration des électrolytes présents dans l'effluent. Dans l'objectif de prévoir l'efficacité du procédé sur un effluent de composition donnée et d'apporter un éclairage différent sur les phénomènes à l'interface, l'influence de l'électrolyte constitue un angle d'étude intéressant.

Ces connaissances peuvent être mises à profit pour étudier d'autres systèmes dans le domaine nucléaire et hors de ce domaine, car l'élimination de traces par coprécipitation est rencontrée dans le traitement des eaux par exemple. A l'inverse, ces connaissances peuvent également être utilisées pour éviter l'incorporation de traces au cours des processus de cristallisation/précipitation.

### Références

- Chernov, A.A., 1984. Modern Crystallography III: Crystal growth. Springer-Verlag, Berlin, New-York, Tokyo.
- Doerner, H.A. and Hoskins, W.M., 1925. Co-precipitation of radium and barium sulphates. Journal of American Chemical Society 47, 662-675.
- Lippmann, F., 1980. Phase diagrams depicting aqueous solubility of binary carbonate systems. Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen 139, 1-25.
- Randolph, A.D., Larson, M. A., 1962. Transient and steady-state size distributions in continuous mixed suspension crystallizers. AIChE Journal 8(5), 639-645.
- Randolph, A.D., Larson, M. A., 1971. Theory of particulate processes. Academic Press, New York.
- Ratner, A.P., 1933. To the theory of distribution of the electrolyte between the solid crystal phase and the liquid one. Journal of Chemistry and Physics 1,789.

# ANNEXES



### Annexe A.1 : Schéma de la chaîne de traitement STE3 de La Hague

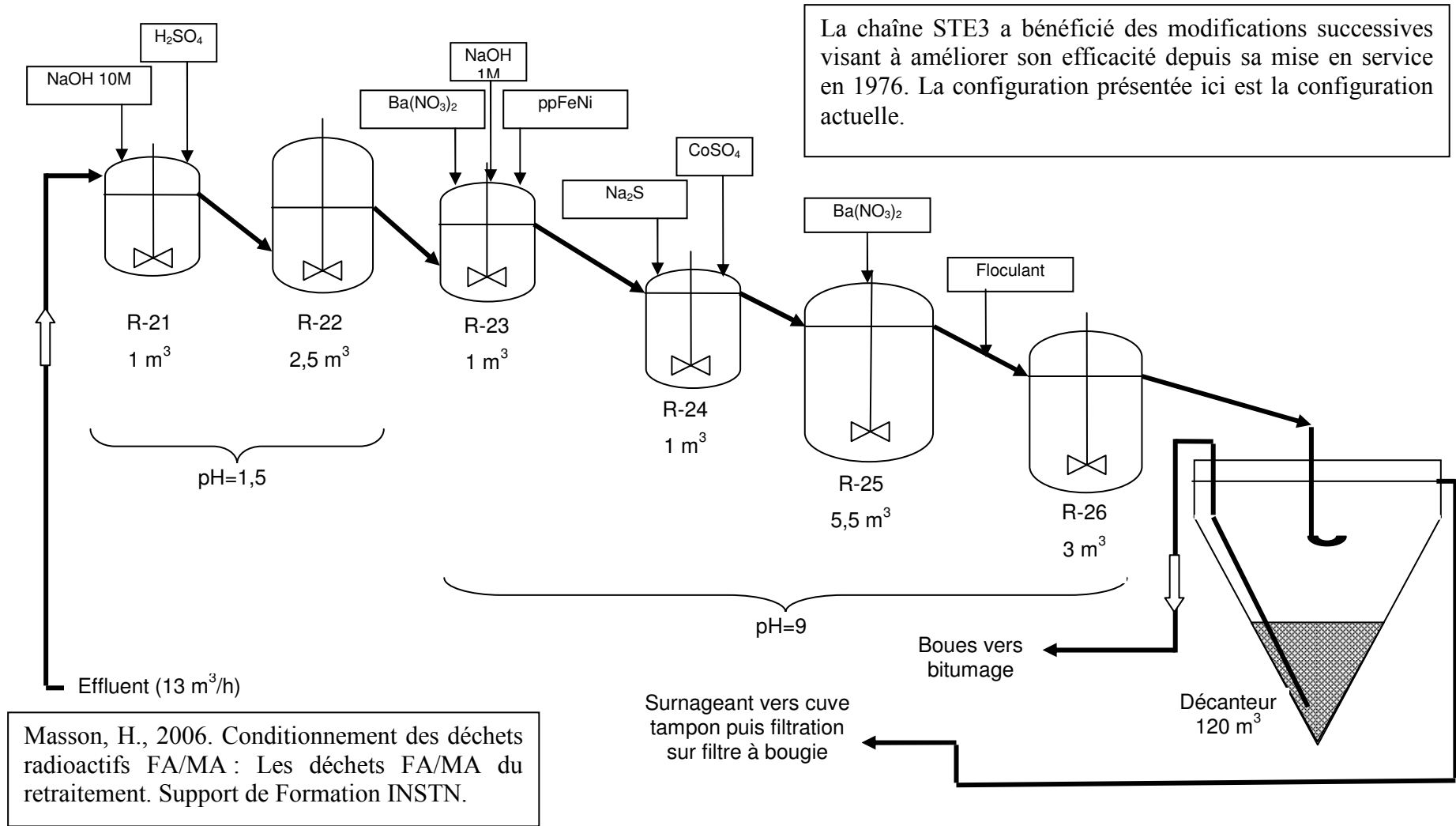


Schéma de fonctionnement de la chaîne de traitement des effluents liquides STE3 (Masson, 2006)





## **Annexe A.2 : Schéma de la cuve de traitement de la STE de Marcoule**

### **Procédure de traitement**

Pour un volume d'effluent à traiter de 18 m<sup>3</sup>, la séquence de traitement réalisée à la STEL de Marcoule est la suivante :

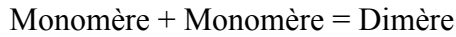
1. Mise en brassage
2. Ajustage du pH de l'effluent à traiter avec HNO<sub>3</sub> 13,6 N ou NaOH 18,5 N ;
3. Envoi d'une masse donnée de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
4. **Ajustage du pH à 8,2**
5. Envoi d'une masse donnée de FeSO<sub>4</sub> et CuSO<sub>4</sub>
6. **Ajustage du pH à 7,5**
7. Brassage pendant 2 heures (**pH maintenu à 7,5**)
8. Envoi d'une masse donnée de Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
9. Envoi d'une masse donnée de Fe(CN)<sub>6</sub>K<sub>4</sub> et de NiSO<sub>4</sub>
10. **Ajustage du pH à 7,5**
11. Brassage pendant 2 heures (**pH maintenu à 7,5**)
12. Envoi du **floculant**
13. Brassage 15 minutes
14. Décantation 2 heures
15. Analyse du surnageant avant envoi en filtration



## Annexe B.1 : Aspects thermodynamiques de la précipitation

### 1. La nucléation primaire homogène

Lorsque la solution est sursaturée, la rencontre des molécules en solution conduisent à la formation d'agrégats qui peuvent grossir jusqu'à former des germes cristallins. La collision simultanée de plus de deux molécules étant très peu probable, le mécanisme de nucléation le plus réaliste consiste en une série de collisions bimoléculaires selon le schéma :



...



Lorsque la structure ainsi formée acquière les propriétés d'une phase solide, la taille du germe est dite critique.

Si la formation d'un volume en solution est favorable thermodynamiquement, la formation d'une surface offre quant à elle une résistance.

L'énergie libre d'activation de germination  $\Delta G$  est donc la résultante de ces deux contributions. Dans le cas d'un germe contenant  $n$  molécules, l'énergie libre d'activation de germination s'écrit :

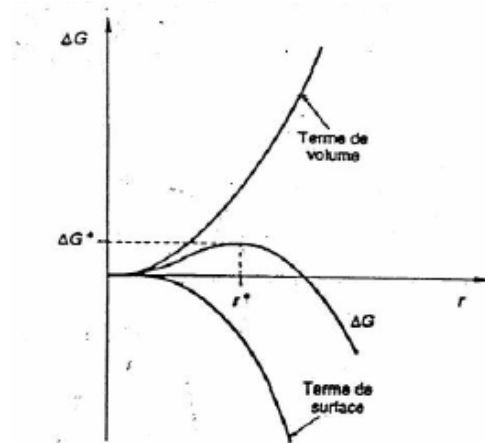
$$\Delta G = -n \cdot (\mu_{sol} - \mu_{germe}) + \sum_i A_i \cdot \theta_i \quad (\text{Eq. B.1.1})$$

où  $\mu_{sol}$  et  $\mu_{germe}$  sont respectivement les potentiels chimiques des molécules dans la solution et dans le germe, la sommation est faite sur toutes les faces d'aire  $A_i$  et d'énergie libre surfacique  $\theta_i$  du germe. Le premier terme de l'équation (Eq. B.1.1) correspond au travail volumique à fournir pour former le germe et le second à la somme des énergies libres de surface.

Dans le cas de la nucléation primaire homogène, pour un germe supposé sphérique de rayon  $r$  et d'énergie libre interfaciale  $\theta$ , l'équation (Eq. B.1.1) s'écrit :

$$\Delta G_{\text{hom}} = -\frac{4}{3} \frac{\pi \cdot r^3}{V_m} \cdot k \cdot T \cdot \ln S + 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \theta \quad (\text{Eq. B.1.2})$$

où  $V_m$  est le volume moléculaire,  $k$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température absolue et  $S$  le rapport de sursaturation (Cf. Chapitre II.1.1 page 13).



**Figure B.1.1 : Contribution antagoniste des énergies volumique et surfacique dans l'énergie libre d'activation de germination.**

La Figure B.1.1 illustre l'influence antagoniste des deux termes dans le cas d'une nucléation primaire homogène. L'enthalpie libre qui en résulte passe par un maximum qui constitue une barrière énergétique à franchir pour que le germe soit thermodynamique stable. La taille critique du germe  $r_c$  est associée à ce seuil énergétique et s'exprime de la façon suivante :

$$r_c = \frac{2 \cdot V_m \cdot \theta}{k \cdot T \cdot \ln S} \quad (\text{Eq. B.1.3})$$

La relation (Eq. B.1.3) est souvent appelée équation de Gibbs-Thomson. Quand le germe acquiert cette taille critique, celui-ci est en équilibre instable. Une molécule de plus et il croît spontanément et si une molécule est évacuée, le germe se dissout spontanément.

L'équation (Eq. B.1.3) met en évidence la dépendance du rayon critique vis-à-vis de la sursaturation : tout autre paramètre fixé, le rayon critique diminue quand la sursaturation augmente.

A partir des équations (Eq. B.1.2) et (Eq. B.1.3), il est possible d'exprimer l'énergie libre d'activation de germination associée à la formation d'un germe de taille critique :

$$\Delta G_{\text{hom}}^c = \frac{16}{3} \frac{\pi \cdot V_m^2 \cdot \theta^3}{(k \cdot T \cdot \ln S)^2} = \frac{4}{3} \pi \cdot r_c^2 \cdot \theta \quad (\text{Eq. B.1.4})$$

Le terme  $\frac{16}{3}$  est appelé facteur de forme et sa valeur correspond à l'hypothèse du germe sphérique. Dans le cas général d'un nucléi de forme quelconque, le facteur de forme est noté  $\phi$  et la relation (Eq. B.1.4) s'écrit alors :

$$\Delta G_{\text{hom}}^c = \frac{\phi \cdot V_m^2 \cdot \theta^3}{(k \cdot T \cdot \ln S)^2} \quad (\text{Eq. B.1.5})$$

Pour un germe de forme cubique, le facteur de forme est égal à 32. La relation (Eq. B.1.5) montre que l'énergie d'activation diminue quand la sursaturation augmente, la nucléation primaire homogène interviendra donc de manière plus favorable dans les milieux fortement sursaturés.

D'autre part, l'énergie d'activation est également fonction de l'énergie de surface i.e. la tension de surface liquide solide qui dépend pour un solide donné de la composition de la solution. Plus cette énergie sera faible et plus le seuil d'activation de la nucléation primaire homogène sera bas.

## 2. La nucléation primaire hétérogène

Dans le cas de la nucléation primaire hétérogène, une surface solide intervient pour catalyser la formation du germe. Ainsi dans l'expression de l'énergie libre d'activation, il est nécessaire de prendre en compte les différentes énergies interfaciales entre le cristal, la solution et le substrat. En supposant que le germe est une calotte sphérique, l'énergie d'activation de la nucléation primaire hétérogène s'écrit (Cf. Figure B.1.2) :

$$\Delta G_{het} = -n \cdot k \cdot T \cdot \ln S + A_{cristal-solution} \cdot \theta_{cristal-solution} + A_{cristal-substrat} \cdot (\theta_{cristal-substrat} - \theta_{substrat-solution}) \quad (\text{Eq. B.1.6})$$

avec  $\theta_{cristal-solution}$  l'énergie interfaciale entre le cristal et la solution,  $\theta_{cristal-substrat}$  l'énergie interfaciale entre le cristal et la substrat,  $\theta_{substrat-solution}$  l'énergie interfaciale entre le substrat et la solution,  $A_{cristal-solution}$  l'aire de contact entre le cristal et la solution et  $A_{cristal-substrat}$  l'aire de contact entre le cristal et la substrat.

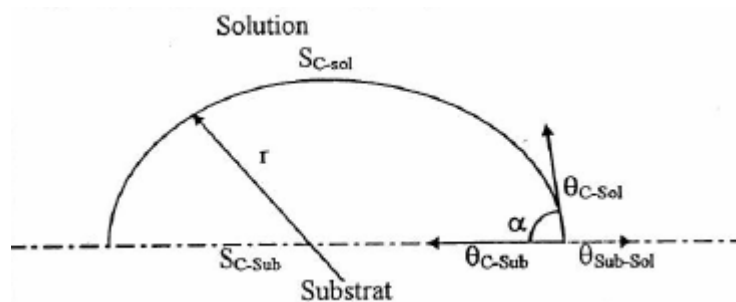


Figure B.1.2 : Schéma présentant les différentes énergies intervenant lors de la formation d'un germe à la surface d'un substrat dans le cas de la nucléation primaire hétérogène.

L'équation de Young permet de faire le lien entre les énergies interfaciales et l'angle de contact du germe avec le substrat :

$$\theta_{substrat-solution} = \theta_{cristal-substrat} + \theta_{cristal-solution} \cdot \cos \alpha \quad (\text{Eq. B.1.7})$$

Dans le cas de la nucléation hétérogène, le rayon critique ne change pas, mais dans la mesure où le germe forme seulement une calotte, moins de molécules sont nécessaires pour former un germe et l'énergie d'activation critique est plus faible :

$$\Delta G_{het}^c = \Delta G_{hom}^c \cdot \left( \frac{1}{2} - \frac{3}{4} \cdot \cos \alpha + \frac{1}{4} \cos^3 \alpha \right) \quad (\text{Eq. B.1.8})$$

L'angle de contact  $\alpha$  entre le germe et le substrat traduit l'adhérence. Plus l'adhérence sera forte (i.e.  $\alpha$  faible), plus l'énergie d'activation de la nucléation hétérogène sera faible et donc plus le seuil de sursaturation sera bas.

## Annexe B.2 : Modèle de coprécipitation de Ratner

Le cas le plus simple est d'envisager une solution solide formée des deux composés TrA et CA concourant pour un même type de site cristallographique (c'est-à-dire le cas d'une substitution isomorphe Cf. Chapitre II.2.3.1.1 page 35).

A l'équilibre entre les phases aqueuse et solide, les potentiels chimiques des composés C et Tr doivent être égaux dans chacune des phases :

$$\begin{cases} \mu_{C,aq}^0 + kT \ln(a_c)_{aq} = \mu_{C,s}^0 + kT \ln(a_C)_s \\ \mu_{Tr,aq}^0 + kT \ln(a_{Tr})_{aq} = \mu_{Tr,s}^0 + kT \ln(a_{Tr})_s \end{cases} \quad (\text{Eq. B.2.1})$$

où  $\mu_{C,aq}^0$  et  $\mu_{Tr,aq}^0$  sont les potentiels chimiques standards des composés C et Tr respectivement en phase aqueuse ;  $\mu_{C,s}^0$  et  $\mu_{Tr,s}^0$  sont les potentiels standards de C et Tr respectivement dans la phase solide ;  $(a_C)_s$  et  $(a_{Tr})_s$  sont respectivement les activités de l'entraîneur et de l'élément trace dans le solide ;  $(a_C)_{aq}$  et  $(a_{Tr})_{aq}$  sont les activités de l'entraîneur et de l'élément trace dans la phase aqueuse ;  $k$  est la constante de Boltzmann et  $T$  la température.

Par ailleurs, les relations (Eq. B.2.1) sont, en particulier, valables à l'équilibre :

$$\begin{cases} \mu_{C,aq}^{eq} = \mu_{C,s}^0 + k \cdot T \cdot \ln(a_C^{eq})_{aq} = \mu_{C,s}^{eq} \\ \mu_{Tr,aq}^{eq} = \mu_{Tr,s}^0 + k \cdot T \cdot \ln(a_{Tr}^{eq})_{aq} = \mu_{Tr,s}^{eq} \end{cases} \quad (\text{Eq. B.2.2})$$

où  $\mu_{C,aq}^{eq}$  et  $\mu_{Tr,aq}^{eq}$  sont les potentiels chimiques à l'équilibre de C et Tr dans la phase aqueuse respectivement ;  $\mu_{C,s}^{eq}$  et  $\mu_{Tr,s}^{eq}$  sont les potentiels chimiques à l'équilibre de C et Tr dans la phase solide ;  $(a_C^{eq})_{aq}$  et  $(a_{Tr}^{eq})_{aq}$  sont les activités des composés C et Tr à l'équilibre dans la solution aqueuse.

Les relations (Eq. B.2.2) permettent d'exprimer les potentiels standards  $\mu_{C,aq}^0$  et  $\mu_{Tr,aq}^0$  en fonction des caractéristiques du système à l'équilibre :

$$\begin{cases} \mu_{C,s}^0 = \mu_{C,aq}^{eq} - k \cdot T \cdot \ln(a_C^{eq})_{aq} \\ \mu_{Tr,s}^0 = \mu_{Tr,aq}^{eq} - k \cdot T \cdot \ln(a_{Tr}^{eq})_{aq} \end{cases} \quad (\text{Eq. B.2.3})$$

En utilisant les deux relations ci-dessus dans les relations (Eq. B.2.1), les équations suivantes sont obtenues :

$$\begin{cases} \mu_{C,s}^{eq} - \mu_{C,s}^0 = k \cdot T \cdot \ln \frac{(a_c)_s \cdot (a_C^{eq})_{aq}}{(a_c)_{aq}} \\ \mu_{Tr,s}^{eq} - \mu_{Tr,s}^0 = k \cdot T \cdot \ln \frac{(a_{Tr})_s \cdot (a_{Tr}^{eq})_{aq}}{(a_{Tr})_{aq}} \end{cases} \quad (\text{Eq. B.2.4})$$

En soustrayant ces deux relations et en arrangeant les termes, on obtient l'équation de Ratner (1933) :

$$\frac{(a_{Tr})_s / (a_c)_s}{(a_{Tr})_{aq} / (a_c)_{aq}} = \frac{(a_C^{eq})_{aq}}{(a_{Tr}^{eq})_{aq}} \cdot \exp\left(\frac{(\mu_{Tr,s}^{eq} - \mu_{Tr,s}^0) - (\mu_{C,s}^{eq} - \mu_{C,s}^0)}{k \cdot T}\right) \quad (\text{Eq. B.2.5})$$

La partie gauche de l'équation de Ratner correspond au coefficient de partition homogène défini par Henderson et Kracek (1927) que Ratner (1933) exprime en fonction des activités des espèces dans les phases aqueuse et solide.

Généralement, il est plus pratique de faire apparaître le coefficient de partition tel qu'il est défini par Henderson et Kracek (1927), à savoir en fonction des fractions molaires dans la phase solide et des concentrations molaires dans la phase aqueuse. Pour cela, des coefficients d'activité sont définis pour chacune des espèces dans chacune des phases. Par exemple pour le composé  $i$  dans la phase  $\varphi$ , l'expression suivante définit le coefficient d'activité correspondant noté  $\gamma_{i,\varphi}$  :

$$(a_i)_\varphi = \gamma_{i,\varphi} \cdot [i] \quad (\text{Eq. B.2.6})$$

De plus, les différences de potentiel chimique entre l'état standard et l'équilibre pour chacune des espèces apparaissant dans l'exponentielle de la relation de Ratner (Eq. B.2.5) correspondent à des enthalpies libres de réaction. Ainsi  $\Delta G_{Tr} = -(\mu_{Tr,s}^{eq} - \mu_{Tr,s}^0)$  correspond à la quantité d'énergie nécessaire pour transférer une mole de trace sous sa phase solide pure vers une solution solide infiniment diluée. La phase hôte étant largement majoritaire, il est possible de considérer que  $\Delta G_C = -(\mu_{C,s}^{eq} - \mu_{C,s}^0) = 0$ .

La relation de Ratner peut alors s'écrire de la façon suivante :

$$D = \frac{\gamma_{C,s} \cdot \gamma_{Tr,aq} \cdot \gamma_{C,aq}^{eq}}{\gamma_{Tr,s} \cdot \gamma_{C,aq} \cdot \gamma_{Tr,aq}^{eq}} \cdot \frac{[C]^{eq}}{[Tr]^{eq}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{Tr}}{k \cdot T}\right) \quad (\text{Eq. B.2.7})$$

Cette relation quantifie le fait que plus l'enthalpie de mélange des phases  $\Delta G_{Tr}$  sera faible (voire négative), plus la substitution sera importante.

L'équation de Ratner (Eq. B.2.7) permet de constater que plus l'enthalpie libre de mélange des phases est grande et plus le coefficient de partition tend vers 0, c'est à dire vers une immiscibilité des phases.

Ratner (1933) définit également un coefficient de partition thermodynamique noté  $D^0$  qui correspond au facteur préexponentiel de la relation (Eq. B.2.7).

Dans le cas d'une solution solide idéale, la quantité de chaleur mise en jeu dans la formation de la solution solide est nulle soit  $\Delta G_{Tr} = 0$ . En supposant que la phase aqueuse est également idéale, tous les coefficients d'activité sont égaux à 1 et le coefficient de partition thermodynamique se réduit à l'expression suivante :

$$D^0 = \frac{[C]^{eq}}{[Tr]^{eq}} \quad (\text{Eq. B.2.8})$$

Qualitativement, le rapport des solubilités des deux phases (i.e. des concentrations à l'équilibre) permet de prévoir dans beaucoup de cas le comportement de l'élément trace dans une solution solide. Cette constatation a fait l'objet d'une règle empirique appelée règle de Ruff (Cf. Chapitre II.2.2.2.1 page 32).

Kirkova et al. (1996) ont rassemblé les différents coefficients de partition pour différents systèmes hôte – trace de faible solubilité et ont comparé ces valeurs avec le ratio des

solubilités molaires de chacune des phases pures. Leurs données sont présentées dans le Tableau B.2.1.

Système hôte – trace	Coefficient de partition expérimental	Rapport des solubilités molaires $D^0$
BaSO <sub>4</sub> – PbSO <sub>4</sub>	$\lambda = 0,01$	0,007
BaSO <sub>4</sub> – SrSO <sub>4</sub>	$\lambda = 0,012$	0,017
BaSO <sub>4</sub> – RaSO <sub>4</sub>	1,8	1,63
SrSO <sub>4</sub> – PbSO <sub>4</sub>	3,3 (100°C)	4,4
BaSO <sub>4</sub> – BaCrO <sub>4</sub>	1,1	0,96
CaCO <sub>3</sub> – SrCO <sub>3</sub>	6,5	5,96
CdCO <sub>3</sub> – NiCO <sub>3</sub>	$\lambda \approx 0,001$	0,0028
ZnC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , 2H <sub>2</sub> O – MnC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , 2H <sub>2</sub> O	0,1	0,075

**Tableau B.2.1 : Comparaison des coefficients de partition pour différents systèmes peu solubles avec le rapport des solubilités molaires des composés purs (d'après Kirkova et al., 1996).**

Kirkova et al. (1996) conclut que le rapport des solubilités molaires de chaque phase solide pure permet de prévoir avec une précision satisfaisante le coefficient de partition pour un système donné quand celui-ci est formé de deux solides peu solubles. Des disparités plus importantes sont relevées par Wahl et Bonner (1951) pour des systèmes de plus grande solubilité comme ceux présentés dans le Tableau B.2.2.

Système hôte – trace	Coefficient de partition expérimental	Rapport des solubilités molaires $D^0$
BaBr <sub>2</sub> – RaBr <sub>2</sub>	10	1,91
BaNO <sub>3</sub> – RaNO <sub>3</sub>	1,6 (supérieur à 1)	0,83 (inférieur à 1)

**Tableau B.2.2 : Comparaison des coefficients de partition pour différents systèmes modérément solubles avec le rapport des solubilités molaires des composés purs (d'après Wahl et Bonner, 1951).**

En effet, pour le système BaNO<sub>3</sub> – RaNO<sub>3</sub>, le rapport des solubilités molaires indique que la phase solide présente une tendance à s'enrichir en baryum selon la règle de Ruff alors qu'expérimentalement c'est le contraire qui est observé.

Wahl et Bonner (1951) et Kirkova et al. (1996) concluent donc qu'une telle règle n'est pas généralisable, mais permet seulement une première analyse qualitative. En effet, il est peu probable que le composé trace ait la même énergie de liaison dans la phase hôte que dans sa phase solide pure. De plus, l'énergie d'hydratation du composé trace dans les deux milieux sera également différente.

## Références

- Henderson, L.M., Kracek, F.C., 1927. The fractional precipitation of barium and radium chromates. *Journal of the American Chemical Society* 49, 738-749.
- Kirkova, E.K., Djarova, M.,D., Donkova, B.V., 1996. Inclusion of isomorphous impurities during crystallization from solutions. *Progress in Crystal Growth and Characterisation* 32, 111-134.



Ratner, A.P., 1933. To the theory of distribution of the electrolyte between the solid crystal phase and the liquid one. *Journal of Chemistry and Physics* 1,789.

Wahl, A.C., Bonner, N.A., 1951. *Radioactivity applied to Chemistry*. John Wiley & sons, Inc., New York.



## Annexe B.3 : Enthalpie de mélange du système BaSO<sub>4</sub>-SrSO<sub>4</sub>

### 1. Enthalpie de mélange de BaSO<sub>4</sub> et SrSO<sub>4</sub>

La non idéalité du mélange BaSO<sub>4</sub>-SrSO<sub>4</sub> fait encore débat car l'énergie mise en jeu est très faible et il est donc très difficile de la mesurer expérimentalement. Une synthèse des enthalpies de mélange de BaSO<sub>4</sub> et SrSO<sub>4</sub> rapportées dans la littérature est proposée dans le Tableau B.3.1.

Référence	Enthalpie de mélange (J/mol)
Felmy et al. (1993)	2001
Zhu (2004a)	3667
Galinier et al. (1989)	4001
Starke (1964)	4571
Glynn et Reardon (1990)	5802

Tableau B.3.1 : Enthalpies de mélange du système BaSO<sub>4</sub>-SrSO<sub>4</sub> rapportées dans la littérature.

Pour le système BaSO<sub>4</sub>-SrSO<sub>4</sub>, Zhu (2004a) note une grande diversité d'enthalpie de mélange selon les auteurs, la plus faible valeur 2001 J/mol est déterminée par Felmy et al. (1993) à l'aide de mesures de solubilité et la plus importante 5802 J/mol par Glynn (1990). Zhu (2004a) estime l'enthalpie de mélange à environ 3667 J/mol en établissant une corrélation entre les énergies de mélange de différents composés de la famille structurale du sulfate de baryum. Certains auteurs (Allakhverdiv, 1987) tentent d'évaluer cette énergie à partir des propriétés des phases pures ou des solutions solides (rayons ionique ou atomique, l'électronégativité des éléments, la chaleur de dissolution...). Becker et al. (2000) proposent de calculer les propriétés de mélange à l'aide d'une modélisation à l'échelle moléculaire.

Prieto et al. (2000) a également estimé l'enthalpie de mélange du système BaSO<sub>4</sub>-SrSO<sub>4</sub>. Leur calcul est basé sur les énergies d'interactions inter-atomiques occasionnées par la substitution. Prieto et al. (2000) en déduisent une zone d'immiscibilité des deux phases solides pour des fractions molaires en baryum dans la phase solide comprises entre 0,021 et 0,979. Néanmoins, la littérature donne plusieurs exemples de synthèse de composé mixte BaSO<sub>4</sub>-SrSO<sub>4</sub> sur toute la gamme de composition (voir Prieto et al., 1997 et Brower et Renault, 1971). Prieto et al. (2000) soutenu par Malinin et Uranov (1983) émet donc l'hypothèse que dans cet intervalle, ces solutions solides sont métastables.

Il est à noter que dans la nature, les échantillons de barite contenant plus de 7%mol de SrSO<sub>4</sub> et de celestite contenant plus de 4%mol de BaSO<sub>4</sub> sont très rares (Hanor, 1968).

### 2. Coefficient de partition thermodynamique

Comme il a été montré dans la première partie, l'écart de solubilité entre BaSO<sub>4</sub> et SrSO<sub>4</sub> implique thermodynamiquement la formation de composés pauvres en strontium ou pauvres en baryum. L'effet de la solubilité des composés a des conséquences plus importantes que l'énergie de mélange (Zhu, 2004a). En effet, en appliquant l'équation (Eq. II.43) exprimant le coefficient de partition  $D$  dans le cas des solutions solides idéales au système BaSO<sub>4</sub> - SrSO<sub>4</sub>, le coefficient de partition obtenu est égal à  $4,4 \times 10^{-4}$ . La faible valeur de ce coefficient indique que le strontium reste préférentiellement en solution et qu'une faible quantité de strontium sera copécipitée dans le BaSO<sub>4</sub>.

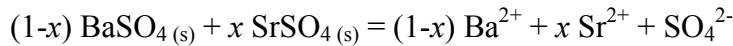
## **Références**

- Allakhverdov, G.R., 1987. Thermodynamics of the processes of separation of isomorphous inorganic substances by crystallization from solutions. Akad. Nauk. SSSR – Vysokochistie Veshchestva 4, 36-46.
- Becker, U., Fernandez-Gonzalez, A., Prieto, M., Harrison, R., Putnis, A., 2000. Direct calculation of thermodynamic properties of the barite/celestite solid solution from molecular principles. *Physics and Chemistry of Minerals* 27, 291-300.
- Brower, E., Renault, J., 1971. Solubility and enthalpy of the barium-strontium sulfate solid solution series. New Mexico State Bureau of Mines and Mineral Resources, Circular N°16.
- Felmy, A.R., Rai, D., Moore, D.A., 1993. The solubility of (Ba,Sr)SO<sub>4</sub> precipitates: Thermodynamic equilibrium and reaction path analysis. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 57, 4345-4363.
- Galinier, C., Dandurand, J.L., Souissi, F., Schott, J., 1989. Sur le caractère non-ideal des solutions solides (Ba,Sr)SO<sub>4</sub> : mise en évidence et détermination des paramètres thermodynamiques par des essais de dissolution à 25°C. *Compte rendu de l'académie des sciences de Paris* 308 (Série II), 1363-1368.
- Glynn, P.D., Reardon E.J., 1990. Solid-solution aqueous solution equilibria : thermodynamic theory and representation. *American Journal of Science* 290, 164-201.
- Hanor, J.S., 1968. Frequency distribution of composition in the barite-celestite series. *American Mineralogist* 53, 1215-1222.
- Malinin, S.D., Uranov, V.S., 1983. The experimental and theoretical data on isomorphism in the (Ba,Sr)SO<sub>4</sub> system in relation to barite formation. *Geokhimiya* 9, 1324-1334.
- Prieto, M., Fernandez-Gonzalez, A., Putnis, A. and Fernandez-Diaz, L., 1997. Nucleation, growth, and zoning phenomena in crystallizing (Ba,Sr)CO<sub>3</sub>, Ba(SO<sub>4</sub>,CrSO<sub>4</sub>), (Ba,Sr)SO<sub>4</sub>, and (Cd,Ca)CO<sub>3</sub> solid solutions from aqueous solutions. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 61(16), 3383-3397.
- Prieto, M., Fernández-González, A., Becker, U., Putnis, A., 2000. Computing Lippmann diagrams from direct calculation of mixing properties of solid solutions: Application to the barite-celestite system. *Aquatic Geochemistry* 6, 133-146.
- Starke, R., 1964. Die strontiumgehalte der bryte. *Freibersger Forschungsh* C150.
- Zhu, C., 2004a. Coprecipitation in the Barite Isostructural Family: 1. Binary Mixing Properties. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 68(16), 3327-3337.

## Annexe B.4 : Analogie avec la théorie de la précipitation : Définition de la force motrice en coprécipitation

Par analogie avec la théorie de la précipitation, une sursaturation adaptée au cas de la coprécipitation a été définie. Celle-ci a pour particularité de prendre en compte les concentrations de la trace dans la phase aqueuse et dans la phase solide.

Dans le cas des solutions solides, par exemple la coprécipitation  $\text{BaSO}_4\text{-SrSO}_4$ , la réaction est la suivante :



où  $x$  est la fraction molaire de  $\text{SrSO}_4$  dans la solution solide. Cette dépendance vis-à-vis de la composition du solide est une spécificité de la réaction de coprécipitation.

Par analogie avec le paragraphe Chapitre II.1.1 (page 13), on déduit une expression du rapport de sursaturation (noté  $\beta$  dans le cas des solutions solides) en fonction des activités des ions en solution et des activités des composants de la solution solide :

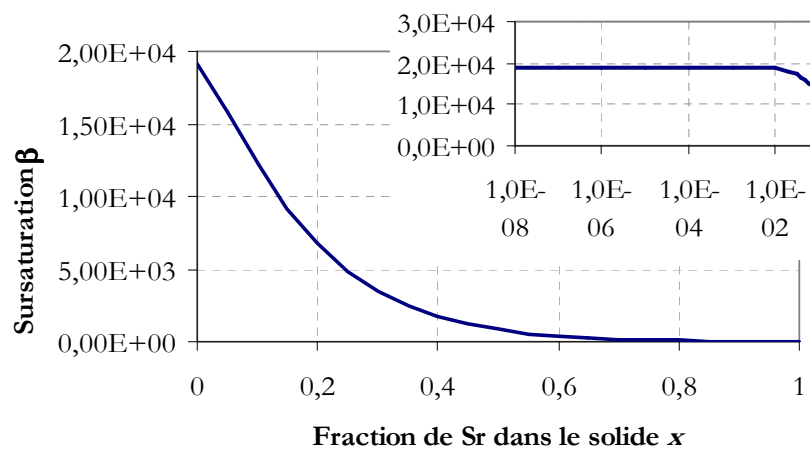
$$\beta = \frac{(a_{\text{Ba}^{2+}})^{1-x} \cdot (a_{\text{Sr}^{2+}})^x \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}}{(a_{\text{BaSO}_4})^{1-x} \cdot (a_{\text{SrSO}_4})^x} \times \frac{(a_{\text{BaSO}_4}^{eq})^{1-x} \cdot (a_{\text{SrSO}_4}^{eq})^x}{(a_{\text{Ba}^{2+}}^{eq})^{1-x} \cdot (a_{\text{Sr}^{2+}}^{eq})^x \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}^{eq}} \text{ soit}$$

$$\beta = \frac{(a_{\text{Ba}^{2+}})^{1-x} \cdot (a_{\text{Sr}^{2+}})^x \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}}{(K_{\text{BaSO}_4} \cdot a_{\text{BaSO}_4})^{1-x} \cdot (K_{\text{SrSO}_4} \cdot a_{\text{SrSO}_4})^x} \quad (\text{Eq. B.3.1})$$

Dans le cas simple où la solution solide est considérée comme idéale, l'expression de la sursaturation se simplifie en :

$$\beta = \frac{\gamma_{\text{Ba}^{2+}}^{1-x} \cdot [\text{Ba}^{2+}]^{1-x} \cdot \gamma_{\text{Sr}^{2+}}^x \cdot [\text{Sr}^{2+}]^x \cdot \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}{(K_{\text{BaSO}_4} \cdot (1-x))^{1-x} \cdot (K_{\text{SrSO}_4} \cdot x)^x} \quad (\text{Eq. B.4.2})$$

L'expression de la sursaturation (Eq. B.4.2) étant fonction de la composition de la solution solide, la sursaturation pour une composition donnée de la solution aqueuse est en général présentée sous la forme d'un graphique où  $\beta$  est tracée en fonction de la composition de la phase solide (Prieto et al., 1993).



**Figure B.4.1 : Evolution de la sursaturation  $\beta$  en fonction de la composition de la phase solide pour une solution aqueuse de composition  $[\text{Ba}^{2+}] = [\text{Sr}^{2+}] = 0,001 \text{ mol/L}$  et  $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,002 \text{ mol/L}$ . Les coefficients d'activité sont égaux à 1 ( $\text{p}K_{\text{BaSO}_4} = 9,98$  d'après Blount, 1978 et  $\text{p}K_{\text{SrSO}_4} = 6,63$  d'après Reardon et**

**Armstrong, 1987). Le graphique en écart est un agrandissement pour les très faibles fractions molaires en strontium dans la phase solide.**

Le graphique de la Figure B.4.1 illustre l'évolution de la sursaturation  $\beta$  en fonction de la composition de la phase solide. Ce graphique est obtenu pour une solution aqueuse contenant un mélange équimolaire d'ions baryum et strontium. Le maximum de la fonction  $\beta$  est obtenu pour les très faibles fractions en strontium. Cela montre que l'importante différence de solubilité entre les deux phases solides pures oriente le système vers la formation d'une solution solide pauvre en strontium.

Néanmoins, contrairement à la précipitation, la force motrice définie dans le cas de la formation d'une solution solide doit être interprétée avec précaution. En effet, par analogie avec la précipitation, nous pourrions prévoir que la composition du nucléi correspond à celle pour laquelle la force motrice (donc  $\beta$ ) est la plus importante. Ce n'est pas toujours le cas comme Prieto et al (1993) l'ont montré.

D'autre part, la relation (Eq. B.4.2) se révèle généralement utile pour des quantités de « trace » importante. En effet, comme le montre l'encart de la Figure B.4.1, quand la fraction en trace est faible, la sursaturation de la solution solide devient très proche de la sursaturation du composé majoritaire soit en reprenant la définition de la sursaturation pour un composé seul (Cf. Chapitre II.1.1 page 13) :  $\beta = \sigma^2$ .

### Références

- Blount, C.W., 1978. Barite solubilities and thermodynamic quantities up to 300°C and 1400 bars. *American Mineralogist* 62, 942-957.
- Prieto, M., Putnis, A., Fernández-Díaz, L., 1993. Crystallization of solid solutions from aqueous solutions in a porous medium: Zoning in (Ba,Sr)SO<sub>4</sub>. *Geological Magazine* 130, 289-299.
- Reardon, E.J., Armstrong, D.K., 1987. Celestite (SrSO<sub>4</sub>(s)) solubility in water, sea water and NaCl solutions. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 51, 63-72.

## Annexe C.1 : Calcul des coefficients d'activité par la méthode de Bromley (1973)

La force ionique d'une solution est définie par :

$$I = 0.5 \sum_i C_i \cdot z_i^2$$

où :

- $C_i$  désigne la concentration en ion  $i$  (en mol/L) ;
- $z_i$  désigne la charge de l'ion  $i$ .

A 25°C, la corrélation de Bromley (1973) permet de calculer les coefficients d'activité d'un électrolyte très peu soluble contenu dans une solution de force ionique jusqu'à 6 mol/L. Cette corrélation s'écrit comme suit :

$$\frac{1}{|z_+ \cdot z_-|} \log_{10} \gamma_{\pm} = -0,511 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + \frac{(0,06 + 0,6 \cdot B_1)I}{(1 + 1,5 \cdot I/|z_+ \cdot z_-|)^2} + \frac{B_1 \cdot I}{|z_+ \cdot z_-|}$$

Pour chaque composé, la constante  $B_1$  est calculée à partir des contributions ioniques :

$$B_1 = B_+ + B_- + \delta_+ \cdot \delta_-$$

où  $B_+$ ,  $B_-$ ,  $\delta_+$  et  $\delta_-$  sont tabulés (Bromley, 1973).

Pour  $\text{Ba}^{2+}$  :  $B_+ = 0,0022$  ;  $\delta_+ = 0,098$

Pour  $\text{SO}_4^{2-}$  :  $B_- = 0$  ;  $\delta_- = -0,40$ .

Soit  $B_1 = -0,037$

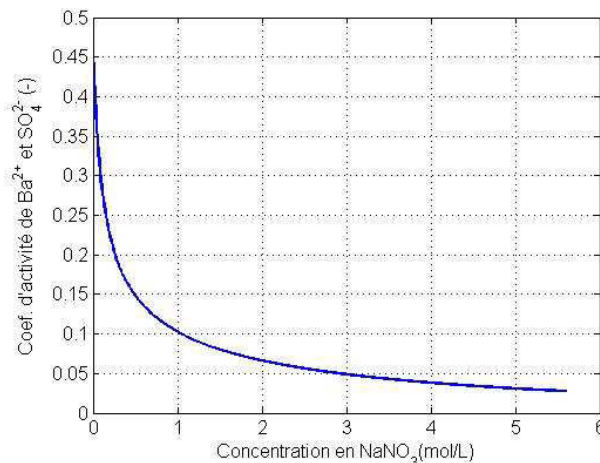


Figure C.1.1 : Evolution du coefficient d'activité des ions baryum et sulfate en solution à 0,01 mol/L en fonction de la concentration en NaNO<sub>3</sub>

### Référence

Bromley, L.A., 1973. Thermodynamic properties of strong electrolytes in aqueous solutions. AICHE Journal 19, 313-324.

## Annexe C.2 : Réaction oscillante dans les milieux diffusifs

Le dispositif expérimental utilisé par Prieto et al. (1988) permet de mettre en évidence la sélectivité du système vis-à-vis des ions baryum et strontium. Un schéma de ce dispositif est présenté en Figure C.2.1.

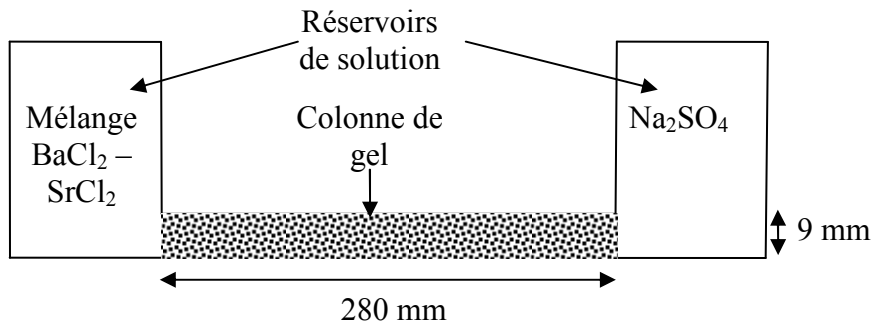


Figure C.2.1 : Schéma du dispositif expérimental mis au point par Prieto et al. (1988) pour l'étude cinétique de la formation des solutions solides.

Avant de mettre en œuvre une coprécipitation, l'étude d'un cas de précipitation a été menée pour éprouver le dispositif. La formation de particules de  $\text{BaSO}_4$  dans ce dispositif est décrite dans Prieto et al. (1990).

Le système  $\text{BaSO}_4\text{-SrSO}_4$  a été étudié par Prieto et al. (1993) et Prieto et al. (1997). La formation de la solution solide est induite par la mise en contact à travers la colonne de gel d'une solution contenant  $\text{BaCl}_2$  et  $\text{SrCl}_2$  (0,1 à 0,5 mol/L) et d'une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0,1 à 0,5 mol/L). Les cristaux deviennent visibles (grossissement  $\times 500$ ) après environ 40 jours et l'expérience est menée pendant 1 mois après « nucléation » (cristaux visibles). La composition des cristaux est déterminée avec une microsonde de Castaing à deux moments : le premier quand les cristaux deviennent visibles et en fin d'expérience.

Ce dispositif met en avant les conditions d'utilisation de la sursaturation  $\beta$  définie par (Eq. B4.2) (Cf. Annexe B4). Contrairement à la précipitation, la force motrice définie dans le cas de la formation d'une solution solide doit être interprétée avec précaution. En effet, par analogie avec la précipitation, nous pourrions prévoir que la composition du nucléi correspond à celle pour laquelle la force motrice (donc  $\beta$ ) est la plus importante.

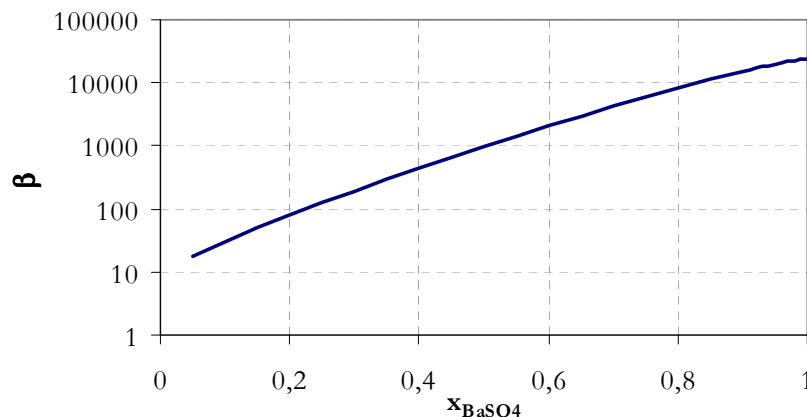


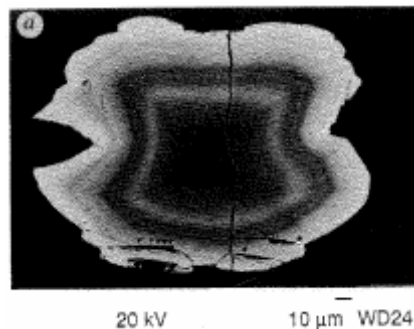
Figure C.2.2 : Evolution de la sursaturation  $\beta$  en fonction de la fraction en  $\text{BaSO}_4$  du solide à l'endroit de la colonne et au moment où a lieu la nucléation dans le dispositif présenté en Figure C.2.1 dans les



conditions suivantes : Réactif A :  $[\text{Ba}^{2+}] = 0,3 \text{ mol/L}$  ;  $[\text{Sr}^{2+}] = 0,3 \text{ mol/L}$  ; Réactif B :  $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,5 \text{ mol/L}$  (Extrait de Prieto et al., 1993)

Comme le montre la Figure C.2.2 pour une concentration en solution fixée, la sursaturation  $\beta$  est maximum si le solide est très riche en baryum. (Cela est le cas quelque soit la composition de la phase aqueuse tant que la concentration en baryum est supérieure ou égale à celle du strontium.) De cela, nous pouvons conclure que si l'équilibre est atteint, le cœur du nucléi est riche en baryum, or c'est le contraire qui est observé. Dans le cas de la formation d'un nucléi riche en strontium, il s'agit donc d'une nucléation hors équilibre

Prieto et al. (1993) ont mis clairement le phénomène en évidence en analysant par électron rétrodiffusé une coupe des cristaux qu'ils obtiennent dans le dispositif décrit ci-dessus. Une photo issue de Putnis et al. (1992) de cette observation est présentée en Figure C.2.3.



**Figure C.2.3 : Observation réalisée par électron rétrodiffusée sur la section d'un cristal d'après Putnis et al. (1992). Les zones sombres sont riches en strontium et les zones claires sont riches en baryum (Réactif A :  $[\text{Ba}^{2+}] = 0,3 \text{ mol/L}$  ;  $[\text{Sr}^{2+}] = 0,3 \text{ mol/L}$  ; Réactif B :  $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,5 \text{ mol/L}$ ).**

Cette photo montre que le cœur du cristal est riche en strontium alors que le profil de force motrice présenté en Figure C.2.2 est maximum pour des compositions très riches en baryum. Prieto et al. (1993) montre ainsi qu'il faut ajouter un second critère : la solubilité des deux phases pures. Celles-ci sont prises en compte en considérant les sursaturations à partir de desquelles les deux phases solides pures précipitent dans le cas de la précipitation d'un seul constituant. Ainsi, Prieto et al. (1993) mesurent que dans le cas des conditions utilisées pour obtenir les Figures C.2.2 et C.2.3, les cristaux de  $\text{BaSO}_4$  se forment quand la sursaturation est égale à environ 11 000 alors que les cristaux de  $\text{SrSO}_4$  se forment pour une sursaturation beaucoup plus faible : environ 120. Prieto et al (1993) concluent donc que même si la solution aqueuse possède une sursaturation relative au  $\text{BaSO}_4$  plus grande que la sursaturation relative au  $\text{SrSO}_4$ , la précipitation d'une phase riche en strontium est cinétiquement favorisée par son plus faible seuil de nucléation (« nucleation threshold »). Ce seuil de nucléation définit dans les gels peut être rapproché de la notion de sursaturation critique définit dans les solutions libres. La même différence de sursaturation critique est observée par Walton (1969) entre le  $\text{BaSO}_4$  et le  $\text{SrSO}_4$ . Une différence d'énergie interfaciale entre cristal et solution est à l'origine de cet écart (Söhnel, 1982). La prévision de la composition du nucléi est particulièrement difficile car bon nombre de paramètres sont dépendants de la composition de la phase solide, en particulier l'énergie interfaciale. Pina et al. (2000) et Pina et Putnis (2002) montrent ainsi que les maxima de la sursaturation  $\beta$  et de la vitesse de nucléation sont atteints pour des compositions différentes.

Ceci est une spécificité de la réaction par mise en contact des réactifs via un gel car la concentration interstitielle des réactifs augmente dans le temps en un point donné du gel et donc la composition des nucléi va dépendre du seuil de nucléation qui va être franchit le

premier. En changeant les concentrations initiales en réaction on modifie la composition du nucléi.

Néanmoins, si le système est alimenté avec une solution dont la concentration en baryum est plus élevée que celle du strontium alors, le nucléi sera formé de BaSO<sub>4</sub> quasi pur.

Pour terminer sur le contexte de formation du cristal présenté en Figure C.2.3, une fois le milieu appauvri localement autour du cristal en strontium, une phase riche en baryum se forme alors sur le cristal. Le cycle se répète car la zone de nucléation est constamment alimentée en réactifs. On observe des oscillations de composition pour des vitesses d'établissement de la sursaturation rapide, c'est-à-dire pour une solution de baryum et de strontium donnée, quand la solution de sulfate est concentrée. Si celle-ci est trop peu concentrée, il y a formation de cristaux dont la composition varie graduellement du cœur vers la surface.

L'influence des mécanismes de croissance sur la composition du cristal est étudié (Putnis et al., 2003). Des modèles visant à expliquer la formation de ce type de cristaux sont proposés. Le système BaSO<sub>4</sub>-SrSO<sub>4</sub> est souvent utilisé comme système modèle (L'Heureux et Katsev, 2006).

### **Références**

- L'Heureux, I., Katsev, S., 2006. Oscillatory zoning in a (Ba,Sr)SO<sub>4</sub> solid solution: Macroscopic and cellular automata models. *Chemical Geology* 225, 230-243.
- Pina, C.M., Enders, M., Putnis, A., 2000. The composition of solid solutions crystallising from aqueous solutions: the influence of supersaturation and growth mechanisms. *Chemical Geology* 168, 195-210.
- Pina, C.M., Putnis, A., 2002. The kinetics of nucleation of solid solutions from aqueous solutions: A new model for calculating non-equilibrium distributions coefficients. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 66(2), 185-192.
- Prieto, M., Viedma, C., López-Acevedo, V., Martín-Vivaldi, J.L., López-Andrés, S., 1988. Mass transfer and supersaturation in crystal growth in gels: application to CaSO<sub>4</sub> 2H<sub>2</sub>O. *Journal of Crystal Growth* 92, 61-68.
- Prieto, M., Putnis, A., Fernández-Díaz, L., 1990. Factors controlling the kinetics of crystallization: supersaturation evolution in a porous medium. Application to barite crystallization. *Geological Magazine* 127(6), 485-495.
- Prieto, M., Putnis, A., Fernández-Díaz, L., 1993. Crystallization of solid solutions from aqueous solutions in a porous medium: Zoning in (Ba,Sr)SO<sub>4</sub>. *Geological Magazine* 130, 289-299.
- Prieto, M., Fernández-González, A., Putnis, A. and Fernández-Díaz, L., 1997. Nucleation, growth, and zoning phenomena in crystallizing (Ba,Sr)CO<sub>3</sub>, Ba(SO<sub>4</sub>,CrSO<sub>4</sub>), (Ba,Sr)SO<sub>4</sub>, and (Cd,Ca)CO<sub>3</sub> solid solutions from aqueous solutions. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 61(16), 3383-3397.
- Putnis, A., Fernández-Díaz, L., Prieto, M., 1992. Experimentally produced oscillatory zoning in the (Ba,Sr)SO<sub>4</sub> solid solution. *Nature* 358, 743-745.
- Putnis, A., Pina, C.M., Astilleros J.M., Fernández-Díaz, L., Prieto, M., 2003. Nucleation of solid solutions crystallizing from aqueous solutions. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A* 361, 615-632.

- Söhnel, O., 1982. Electrolyte crystal-aqueous solution interfacial tensions from crystallization data. *Journal of Crystal Growth* 57, 101-108.
- Walton, A.G., 1969. Nucleation in liquids and solutions. In *Nucleation*, A.C. Zettlemoyer, New-York: Marcel Dekker Inc., 225-307.



## Annexe D.1 : Programme simulant le fonctionnement du réacteur continu

```

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% SIMULATION DE L'EVOLUTION DE LA CONCENTRATION DE TRACE EN RÉACTEUR CONTINU
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
clear all;
close all;

global phi_v phi_s D Mc rho_c mu rho Ps Np da V kN1 B1 kN2 B2 kG g sursat_crit L
%ATTENTION, LES CONCENTRATIONS SONT EN MOL/M3

%Paramètres généraux
phi_v=0.066;
phi_s=1.06;
D=0.94e-9;
Mc=0.23339;
rho_c=4500;
mu=0.9e-3;
rho=1000;
Ps=1.10e-4;%les lois cinétiques sont calculées avec cette valeur
Np=1.5;
da=76e-3;
V=2.5e-3;

%Paramètres ajustables
tau=[300:100:1200,1800:600:3600];
CE=19.2; %en mol/m3 après mélange
CSO4ini=93.6; %en mol/m3 après mélange
CNaNO3=500;%500; %en mol/m3
N=300/60; %en tour/s
interv_enreg=1; %intervalle d'enregistrement des profils de psi, G et h

%Constante d'adsorption
k=1e5;

%vecteur paramètre pour les figures
if length(tau)>1,
    var=tau(:);
elseif length(CE)>1,
    var=CE(:);
elseif length(N)>1,
    var=N(:);
elseif length(k)>1,
    var=k(:);
end;
%préallocations
Lnoy=zeros(length(var),1);
rN=zeros(length(var),1);
CBa_eq=zeros(length(var),1);
CBa=zeros(length(var),1);
m0=zeros(length(var),1);
m1=zeros(length(var),1);
m2=zeros(length(var),1);
m3=zeros(length(var),1);
m4=zeros(length(var),1);
m5=zeros(length(var),1);
verif_Ba=zeros(length(var),1);
hmoy=zeros(length(var),1);
TsTE_eq=zeros(length(var),1);
TsTE=zeros(length(var),1);
L10=zeros(length(var),1);
L43=zeros(length(var),1);
CVn=zeros(length(var),1);
CVm=zeros(length(var),1);

```

## Annexes D

```
Gmoy=zeros(length(var),1);

%vecteur taille
L=interval_echelle_log(-9,500,-3);%paramètre milieu : nombre de points dans chaque
décade

rr=1;
compteur=1;
for i=1:length(tau),
    for j=1:length(N),
        for kk=1:length(k),

            %Constante de nucléation de Aoun 1996: loi  $rN=kN*\exp(-B/(\ln$ 
sursat)^2)
            sursat_crit=1000;% pas de sursaturation critique
            kN1=2.628227E+11*exp(2.6441993*abs(log10(CE/CSO4ini)));% pour
R=0.206 avec recalcul coef activité %  $2.5e11*(CE/CSO4ini)^{-1.05}$ ;
            B1=-26.99136*log(CE/CSO4ini)+13.70504;% pour R=0.206 avec recalcul
coef activité %  $14.9+67.57*abs(\log_{10}(CE/CSO4ini))$ ;
            kN2=0;% $-26,99136\ln(x) + 13,70504$ 
            B2=0;

            %Constante de croissance de Aoun 1996:loi  $G=kG*(CBa-CBa*)^g$ 
            kG=2.73e-5*10^(-1.99*CE/CSO4ini);% en  $m/s/(mol/m^3)^g$  pour la
relation
            g=2.1;

            %initialisation de la sursaturation
            %l'intervalle de sursat ne doit pas être trop large car il
            %y a une discontinuité dans la fonction: la fct est >0 puis
            % <0, discontinuité, >0
            if rr<3
                bi=2;

            bs=gamma((3*CE+3*CSO4ini+2*CNANO3)/1000)*sqrt(CE*CSO4ini/Ps)*0.5;
            else %on reprend celle de l'itération précédente, on suppose que la
sursaturation est décroissante entre 2 itérations
                bi=sursat(rr-1)*0.5;
                if bi<1.5
                    bi=1.5;
                end
                bs=sursat(rr-1);
            end

            sursat(rr)=dichotomie('calcul_sursat_int_diff_010708',[bi
bs],tau(i),N(j),CE,CSO4ini,CNANO3);%#ok
            suivi_sursat=sursat(rr)
            % Rem: l'algorithme de fzero fait apparaitre des valeurs
imaginaires pdt la
            %recherche donc utilisation d'une méthode robuste

            if abs(sursat(rr)-bi)<1e-3 || abs(sursat(rr)-bs)<1e-3,
                warndlg('L'intervalle de sursaturation dans la fonction
fminbnd n'est pas adapté','Attention');
            end;

            %Calcul de h(L)
            de=(6*phi_v/pi)^(1/3).*L(:);
            eps=Np*N(j)^3*da^5/V;
            h=2+0.52*(de(:).^4/3)*rho*eps^(1/3)/mu).^0.52*(mu/(rho*D))^0.33;
            h=h(:)*D./de(:);

            %Calcul de la vitesse de nucléation
            if sursat(rr)<sursat_crit
                rN(rr)=kN1*exp(-B1/(log(sursat(rr)))^2);
            else
                rN(rr)=kN2*exp(-B2/(log(sursat(rr)))^2);
            end
        end
    end
end
```

```

%calcul des concentrations à l'équilibre
CBa_eq(rr)=fzero('calcul_conc_eq',[1e-20
1],[],CE,CSO4ini,sursat(rr),CNaNO3);

%calcul des concentrations en solution
CBa(rr)=fzero('calcul_conc_sol',[1e-20
CE],[],CE,CSO4ini,sursat(rr),CNaNO3);

%calcul de la vitesse de croissance en fonction de L
G=calcul_croissance_NR(h,CBa(rr),CBa_eq(rr));

%calcul de la distribution de taille
psi(1)=rN(rr)/G(1);
integ(1)=1/G(1);
for o=2:length(L),
    integ(o)=1/G(o);
    psi(o)=rN(rr)/G(o)*exp(-(trapeze(L,integ,o))/tau(i));
end;

%calcul des moments
f1=L(:).*psi(:);
f2=L(:).^2.*psi(:);
f3=L(:).^3.*psi(:);
f4=L(:).^4.*psi(:);
f5=L(:).^5.*psi(:);

m0(rr)=trapeze(L,psi,length(psi));
m1(rr)=trapeze(L,f1,length(f1));
m2(rr)=trapeze(L,f2,length(f2));
m3(rr)=trapeze(L,f3,length(f3));
m4(rr)=trapeze(L,f4,length(f4));
m5(rr)=trapeze(L,f5,length(f5));

%calcul de la taille moyenne, de la vitesse moyenne et des coef de
%variance en nombre et en masse
L10(rr)=m1(rr)/m0(rr);
L43(rr)=m4(rr)/m3(rr);
CVn(rr)=sqrt(m2(rr)*m0(rr)/(m1(rr))^2-1);
CVm(rr)=sqrt(m5(rr)*m3(rr)/(m4(rr))^2-1);
Gmoy(rr)=trapeze(L,psi(:).*G(:),length(L))/m0(rr);

%calcul du FD
integ1=zeros(length(L),1);
integ2=zeros(length(L),1);
for o=1:length(L),
    integ1(o)=L(o)^2/(1+3*phi_v*k(kk)*G(o)/(phi_s*h(o)));
    if o>1,
        integ2(o-1)=trapeze(L,integ1,o)*psi(o);
    end;
end;

TsTE(rr)=1/(1+3*phi_v*k(kk)*trapeze(L,integ2,length(integ2)));

%si l'adsorption est à l'équilibre
TsTE_eq(rr)=1/(1+k(kk)*phi_v*m3(rr));

%sauvegarde des profils de psi, de h, de G tout les interv_enreg
tours
if rem(rr-1,interv_enreg)<1e-3,
    psi_sauv(:,compteur)=psi(:);
    h_sauv(:,compteur)=h(:);
    G_sauv(:,compteur)=G(:);
    %calcul du damkohler et du facteur d'efficacité
    Da=zeros(length(L),1);
    for o=1:length(L),
        Da(o)=(3*phi_v*kG*rho_c*(CBa(rr)-CBa_eq(rr))^(g-
1))/(phi_s*h(o)*Mc);

```

## Annexes D

---

```
%
nu(o,compteur)=regula_falsi('calcul_efficacite',Da(o),1,1,1);%les trois 1 ne
servent qu'à donner suffisamment de paramètres pour utiliser la fonction regula
falsi
                nu(o,compteur)=fzero('calcul_efficacite2',[1e-20
1],[ ],Da(o));
                end;
                compteur=compteur+1;
                end;

                %vérification du bilan de matière
                verif_Ba(rr)=abs(CE-CBa(rr)-phi_v*rho_c*m3(rr)/Mc)/CE;

                rr=rr+1
                clear h G psi f1 f2 f3 f4 f5 integ1 integ2;
                end;
                end;
                end;

                if max(verif_Ba)>1e-3,
                max(verif_Ba)
                uiwait(errordlg('Les bilans de matières ne sont pas bouclés','Erreur'));
                end;

                if length(tau)>1,
                legende='Temps de passage (en s)';
                elseif length(CE)>1,
                legende='Concentration en Ba2+ à l'entrée du réacteur';
                elseif length(N)>1,
                legende='Vitesse d'agitation (en tr/min)';
                %conversion de N en tr/min
                var(:)=var(:)*60/(2*pi);
                elseif length(k)>1,
                legende='Constante d'adsorption k';
                end;



---


function interv=interval_echelle_log(min,nb_point,max)
%intervalle= [10^min 10^max]
%on place nb_point dans chaque decade

if abs(min)<1 || abs(max)<1
    msgbox('Tu t'es planté dans l'intervalle, ce sont les puissances qu'il faut
mettre en argument de la fonction intervalle_echelle_log!!!');
end

interv=zeros((nb_point-1)*abs(min-max)+1,1);
% interv(1:nb_point)=logspace(min,min+1,nb_point);
interv(1:nb_point)=linspace(10^min,10^(min+1),nb_point);
min=min+1;
remp=nb_point;%niveau de remplissage du tableau case vide à remp+1
interm=zeros(nb_point,1);
interm2=zeros(nb_point-2,1);

while max>min
    interm=linspace(10^min,10^(min+1),nb_point);
    % interm=logspace(min,min+1,nb_point);
    interm2=interm(2:nb_point);
    interv(remp+1:remp+nb_point-1)=interm2(:);
    remp=remp+nb_point-1;
    min=min+1;
end



---


function sol=dichotomie(fct,int,varargin)
%recherche de 0 dans l'intervalle int=[bi bs]

bi=int(1);
bs=int(2);
```



```

fbi=feval(fct,bi,varargin{:});
fbs=feval(fct,bs,varargin{:});
%verification f(bi)*f(bs)<0
if fbs*fbi>0
    ecrire='Dans fct "dichotomie" Erreur les bornes bi et bs ne sont pas bien
choisies. Valeurs aux bornes:'
    r1=fbi
    r2=fbs
end

%algorithme
flag=0;
compteur=0;
inters=(bi+bs)/2;
precision=1e-5;
while abs(fbs-fbi)/abs(fbs)>precision,

    if abs(fbi)<precision,
        flag=1;
        break;
    elseif abs(fbs)<precision,
        flag=2;
        break;
    end;
    fbinters=feval(fct,inters,varargin{:});
    if fbs*fbinters>0,
        %la solution est entre bi et milieu
        bs=inters;
        fbs=fbinters;
    else
        bi=inters;
        fbi=fbinters;
    end;

    inters=(bi+bs)/2;
    if compteur>100,
        warndlg('Attention la fonction dichotomie a effectué plus de 100 itérations
sans parvenir à la précision souhaitée','Attention');
        break;
    end
    compteur=compteur+1;
end;

if flag==0,
    sol=inters;
elseif flag==1,
    sol=bi;
else
    sol=bs;
end;

```

---

```

function [ecart psi]=calcul_sursat_int_diff_010708(sursat,tau,N,CE,CSO4ini,CNaNO3)
global phi_v D Mc rho_c mu rho Np da V kN1 B1 kN2 B2 sursat_crit L

```

```

%Calcul du coefficient de transfert de matière en fonction de L
de=(6*phi_v/pi)^(1/3).*L(:);
eps=Np*N^3*da^5/V;
h=2+0.52*(de(:).^(4/3)*rho*eps^(1/3)/mu).^0.52*(mu/(rho*D))^0.33;
h=h(:)*D./de(:);

```

```

%Calcul de la vitesse de nucléation
if sursat<sursat_crit
    rN=kN1*exp(-B1/(log(sursat))^2);
else
    rN=kN2*exp(-B2/(log(sursat))^2);
end

```

## Annexes D

---

```
%calcul des concentrations à l'équilibre
CBa_eq=fzero('calcul_conc_eq',[1e-20 1],[],CE,CSO4ini,sursat,CNaNO3);

%calcul des concentrations en solution
CBa=fzero('calcul_conc_sol',[1e-20 CE],[],CE,CSO4ini,sursat,CNaNO3);

%calcul de la vitesse de croissance en fonction de L
G=calcul_croissance_NR(h,CBa,CBa_eq);

psi(1)=rN/G(1);
integ(1)=1/G(1);
for o=2:length(L),
    integ(o)=1/G(o);
    psi(o)=rN/G(o)*exp(-(trapeze(L,integ,o))/tau);
end;

%Calcul du moment d'ordre 3
integ=L(:).^3.*psi(:);
m3=trapeze(L,integ,length(integ));

%calcul de l'écart entre CE et la concentration calculée pour la sursat
ecart=(CBa-CE+phi_v*rho_c*m3/Mc)/(CBa-CE);

function eq=calcul_conc_eq(CBa,CE,CSO4ini,sursat,CNaNO3)
global Ps

%formule de Bromley
CSO4=CSO4ini-(CE-CBa);
I=0.5*(CBa*4+CSO4*4+CNaNO3+CNaNO3+2*CE+2*CSO4ini)/1000; %en mol/L
B1=0.0022+0+0.098*-0.4;
gamma=10^(4*(-0.511*sqrt(I)/(1+sqrt(I)))+(0.06+0.6*B1)*I/(1+1.5*I/4)^2+B1*I/4));

eq=CE-CBa-CSO4ini+Ps/(gamma^2*CBa);

function eq=calcul_conc_sol(CBa,CE,CSO4ini,sursat,CNaNO3)
global Ps

%formule de Bromley
CSO4=CSO4ini-(CE-CBa);
I=0.5*(CBa*4+CSO4*4+CNaNO3+CNaNO3+2*CE+2*CSO4ini)/1000; %en mol/L
B1=0.0022+0+0.098*-0.4;
gamma=10^(4*(-0.511*sqrt(I)/(1+sqrt(I)))+(0.06+0.6*B1)*I/(1+1.5*I/4)^2+B1*I/4));
eq=sursat-gamma*sqrt(CBa*CSO4/Ps);

function vect=calcul_croissance_NR(h,CBa,CBa_eq)
global rho_c phi_v phi_s Mc kG g

%calcul de la première valeur du vecteur G pour initialisation
rac=fzero('calcul_croissance_test',[0 1],[],h(1),CBa,CBa_eq);

G=zeros(length(h),1)+rac;
G_old=G(:)-1;
a=3*rho_c*phi_v/(Mc*phi_s);
compt=1;
while norm((G(:)-G_old(:))./G(:))>1e-6
    G_old=G(:);
    f=(G(:)/kG).^(1/g)+a*G(:)./h(:)-(CBa-CBa_eq);
    dfdG_inv=1./(G(:).^(1/g-1)/(g*kG^(1/g))+a./h(:));
    G=G(:)-dfdG_inv(:).*f(:);
    compt=compt+1;
    if compt>500
        warndlg('Attention la fonction calcul_croissance_NR ne parvient pas à
convergence','Pb de convergence');
        ecart=norm(vect-vect_old,inf) %#ok
        break
    end
end
end

vect=G(:);
```

---

## Annexes D

---

```
function f=calcul_croissance_test(G,h,CBa,CBa_eq)
global rho_c phi_v phi_s Mc kG g

a=3*rho_c*phi_v/(Mc*phi_s);

f=(G/kG)^(1/g)+a*G/h-(CBa-CBa_eq);
function val=calcul_efficacite2(nu, Da)
global g

val=Da*nu+nu^(1/g)-1;
function aire=trapeze(x,f,nb_points)

aire=0;
for i=1:nb_points-1,
    pas=x(i+1)-x(i);
    aire=aire+pas*(f(i+1)+f(i))/2;
end;
```



## Annexes D

---

```
dL=L(2)-L(1)      %#ok

%initialisation
psi_old=zeros(length(L),1);
psi_sauv(:,1)=psi_old(:);

%préallocations
nb_pt=tf/pas+1;
rN=zeros(length(nb_pt),1);
CBa_eq=zeros(length(nb_pt),1);
CBa=zeros(length(nb_pt),1);
m0=zeros(length(nb_pt),1);
m1=zeros(length(nb_pt),1);
m2=zeros(length(nb_pt),1);
m3=zeros(length(nb_pt),1);
m4=zeros(length(nb_pt),1);
m5=zeros(length(nb_pt),1);
verif_Ba=zeros(length(nb_pt),1);
TsT0=zeros(length(nb_pt),1);
integL=zeros(length(nb_pt),1);
R0=zeros(length(nb_pt),1);
L10=zeros(length(nb_pt),1);
L43=zeros(length(nb_pt),1);
CVn=zeros(length(nb_pt),1);
CVm=zeros(length(nb_pt),1);
Gmoy=zeros(length(nb_pt),1);

time=dt;
t(1)=pas;
rr=1;
V_introduit=n_Ba/CE;
compteur=2;%initialisation du compteur d'enregistrement des résultats
flag_stop=-1;
flag=1;
ind_rec_work=1; %variable incrémentée pour la sauvegarde des workspaces à
intervalle régulier
for j=1:length(N),

    %Constantes de nucléation de Aoun 1996: loi  $rN=kN*\exp(-B/(\ln \text{sursat})^2)$ 
    Rap=(CE*qE*t_inj/(Vini+V_inj))/(CSO4ini*Vini/(Vini+V_inj));%Rapport Ba/SO4 en
fin d'injection
    kN=2.628227E+11*exp(2.6441993*abs(log10(Rap)));
    B=-26.99136*log(Rap)+13.70504;

    %Constantes de croissance de Aoun 1996:loi  $G=kG*(CBa-CBa^*)^g$ 
    kG=2.73e-5*10^(-1.99*Rap);% en m/s/(mol/m3)^g pour la relation
    g=2.1;

    %Calcul du diamètre hydrodynamique pour calcul coef de transfert
    de=(6*phi_v/pi)^(1/3).*L(:);

    for kk=1:length(k),
        for n=1:length(CE),
            while flag_stop<0
% tic
                %calcul du coef de transfert de matière à chaque pas de
                %temps car le volume change pendant phase injection
                eps=Np*N(j)^3*da^5/V;
                h=2+0.52*(de(:).^ (4/3)*rho*eps^(1/3)/mu).^0.52*(mu/(rho*D))^0.33;
                h=h(:)*D./de(:);

                %estimation du maximum de sursaturation
                %la fonction calcul_sursat_semi_batch_HRA5 est >0 puis <0
                %si en bs calcul_sursat_semi_batch_HRA5 vaut -1, réduire
                %pas
                CBa_max=n_Ba/V;
                if rr<3
```

```

sursat_max=gamma((CSO4ini*Vini/V+n_Ba/V+CNANO3)/1000)*sqrt(CBa_max*CSO4ini/Ps)*0.99
;
    if rr==1      %recherche de la quantité minimale à injecter pour
avoir Sursat>bi
        flag_exit=-1;
        bi=5;
        bs=sursat_max %#ok
        dt_sup=0.5;%pas de temps pour ajout de Ba si sursat<2
        while flag_exit<0
            [fvali
vecti]=calcul_sursat_semi_batch_HRA5(bi,L,h,n_Ba,CSO4ini*Vini/V,CNANO3*Vini/V,psi_o
ld,dt,V,pas);
                fvali %#ok
                [fvals
vects]=calcul_sursat_semi_batch_HRA5(bs,L,h,n_Ba,CSO4ini*Vini/V,CNANO3*Vini/V,psi_o
ld,dt,V,pas);
                    fvals %#ok
                    if isnan(fvali)>0.5 || fvali*fvals>0 %alors la quantité
de Ba introduite n'est pas suffisante et on en ajoute
                        errordlg('Il faut que fvali<0 et fvals>0: ce n'est
pas le cas donc augmenter la quantité de baryum injectée (augmenter pas)', 'Erreur')
                            break
                    else
                        flag_exit=1;
                    end
                end
            t(1)=pas;
        else
            bi=2;
            bs=sursat_max;
        end
    else %itération >3
        %interpolation linéaire de la valeur de la
        %sursaturation à partir des 2 derniers points
        mid=(sursat(rr-1)-sursat(rr-2))/(t(rr-1)-t(rr-
2))*t(rr)+(sursat(rr-2)*t(rr-1)-sursat(rr-1)*t(rr-2))/(t(rr-1)-t(rr-2));
        bi=mid-0.5;
        if bi<1.3
            bi=1.3;
        end
        bs=mid+0.5;

        %on vérifie que la solution est dans [bi,bs], sinon on
        %agrandit l'intervalle
        [fvali
vecti]=calcul_sursat_semi_batch_HRA5(bi,L,h,n_Ba,CSO4ini*Vini/V,CNANO3*Vini/V,psi_o
ld,dt,V,pas);
                [fvals
vects]=calcul_sursat_semi_batch_HRA5(bs,L,h,n_Ba,CSO4ini*Vini/V,CNANO3*Vini/V,psi_o
ld,dt,V,pas);
                    while fvali*fvals>0
                        bi=bi-0.5;
                        if bi<1.3
                            bi=1.3;
                        end
                        bs=bs+0.5;
                        [fvali
vecti]=calcul_sursat_semi_batch_HRA5(bi,L,h,n_Ba,CSO4ini*Vini/V,CNANO3*Vini/V,psi_o
ld,dt,V,pas);
                            [fvals
vects]=calcul_sursat_semi_batch_HRA5(bs,L,h,n_Ba,CSO4ini*Vini/V,CNANO3*Vini/V,psi_o
ld,dt,V,pas);
                                end
                            end
                        %recherche de la solution avec fonction fzero modifiée (ajout d'un
4ième champ de sortie pour
                        %sortir en fin d'itération, la valeur de psi correspondante

```

```

options = optimset('TolFun',1e-3,'TolX',1e-3);

[sursat(rr),minimum,exitflag,psi]=myfzero('calcul_sursat_semi_batch_HRA5',[bi
bs],fvali,vecti,fvals,vects,options,L,h,n_Ba,CSO4ini*Vini/V,CNaNO3*Vini/V,psi_old,d
t,V,pas);
% [sursat(rr)
psi]=regula_falsi2('calcul_sursat_semi_batch_HRA5',bi,bs,fvali,fvals,L,h,n_Ba,CSO4i
ni*Vini/V,CNaNO3*Vini/V,psi_old,dt,V,pas);
if abs(sursat(rr)-bi)<1e-3 || abs(sursat(rr)-bs)<1e-3,
warndlg('L'intervalle de sursaturation dans la fonction
fminbnd n'est pas adapté','Attention');
end;
if minimum>1e-5 && exitflag<0,
warndlg('Attention le minimum de la fonction
calcul_sursat_int_diff_v? n'est pas égal à 0','Attention');
rr %#ok
minimum %#ok
exitflag %#ok
end;

suivi_sursat=sursat(rr) %#ok

%calcul des concentrations à l'équilibre
CBa_eq(rr)=fzero('calcul_conc_eq2',[1e-8
n_Ba/V],[],n_Ba,CSO4ini*Vini/V,CNaNO3*Vini/V,V);

%calcul des concentrations en solution
CBa(rr)=fzero('calcul_conc_sol2',[1e-8
n_Ba/V*5],[],n_Ba,CSO4ini*Vini/V,sursat(rr),CNaNO3*Vini/V,V);

%calcul de la vitesse de nucléation
rN(rr)=kN*exp(-B/(logm(sursat(rr)))^2);

%calcul de la vitesse de croissance en fonction de L
G=calcul_croissance_NR(h,CBa(rr),CBa_eq(rr));

ec111=abs(psi(1)-rN(rr)/G(1));
if abs(ec111)>1
warndlg('Attention la condition initiale sur psi n'est pas
respectée','Attention')
end

%calcul des moments
f1=L(:).*psi(:);
f2=L(:).^2.*psi(:);
f3=L(:).^3.*psi(:);
f4=L(:).^4.*psi(:);
f5=L(:).^5.*psi(:);

m0(rr)=trapeze(L,psi,length(psi));
m1(rr)=trapeze(L,f1,length(f1));
m2(rr)=trapeze(L,f2,length(f2));
m3(rr)=trapeze(L,f3,length(f3));
m4(rr)=trapeze(L,f4,length(f4));
m5(rr)=trapeze(L,f5,length(f5));

%calcul de la taille moyenne et du coef de
%variance en nombre
L10(rr)=m1(rr)/m0(rr);
L43(rr)=m4(rr)/m3(rr);
CVn(rr)=sqrt(m2(rr)*m0(rr)/(m1(rr))^2-1);
CVm(rr)=sqrt(m5(rr)*m3(rr)/(m4(rr))^2-1);
Gmoy(rr)=trapeze(L,psi(:).*G(:),length(L))/m0(rr);

%calcul de la concentration en trace en solution
if rr>2

integ=(L(:).^2).*G(:)./(1+3*k(kk)*phi_v*G(:)./(phi_s*h(:))).*psi(:);

```

```

        integL(rr)=trapeze(L,integ,length(L));
        TsT0(rr)=exp(-3*k(kk)*phi_v*trapeze(t,integL,length(t)));
end

%sauvegarde des profils de psi, de h, de G : nb_record dans
%la période d'injection et nb_record/2 après
if compteur<nb_record+0.5
    if time>(compteur-1)*t_inj/(nb_record-1),
        t_sauv(compteur)=time;
        psi_sauv(:,compteur)=psi(:);
        h_sauv(:,compteur)=h(:);
        G_sauv(:,compteur)=G(:);
        compteur=compteur+1;
    end
else %on prend que 1 profil sur 2
    if time>t_inj+(compteur-nb_record)*t_inj/floor(nb_record/2)
        t_sauv(compteur)=time;
        psi_sauv(:,compteur)=psi(:);
        h_sauv(:,compteur)=h(:);
        G_sauv(:,compteur)=G(:);
        compteur=compteur+1;
    end
end;

%sauvegarde du workspace toutes les minutes
if time>ind_rec_work*60
    nom_work=strcat(nom_du_work,num2str(ind_rec_work),'.mat');
    save(nom_work);
    ind_rec_work=ind_rec_work+1;
end

%
%           %calcul du damkohler
%           for o=1:length(L),
%               Da(o)=(3*phi_v*kG*rho_c*(CBa(rr)-CBa_eq(rr))^(g-
%           1))/(phi_s*h(o)*Mc);
%
% [nu(o,compteur),minimum]=fminbnd('calcul_efficacite',0,1,[],Da(o));
%           if minimum>1e-3,
%               warndlg('Attention le minimum de la fonction
calcul_efficacite n''est pas zéro','Attention');
%               rr
%               o
%               minimum
%           end;
%           end;

psi_old=psi(:);

%vérification du bilan de matière
verif_Ba(rr)=abs(n_Ba/V-CBa(rr)-phi_v*rho_c*m3(rr)/Mc)/CE(n);

if rr==1%pas prend sa valeur de croisière dès le second tour
    pas=pas_norm
end

%ajustement du pas en fonction de l'évolution de la
%sursaturation
%le pas de temps global est pas, celui ci est découpé en
%dt pour la stabilité du schéma de résolution
if rr>=2
    %estimation par interpolation linéaire de la
    %sursaturation à partir des 2 derniers points
    pente=(sursat(rr)-sursat(rr-1))/(t(rr)-t(rr-1));
    ordo=(sursat(rr-1)*t(rr)-sursat(rr)*t(rr-1))/(t(rr)-t(rr-1));
    estim_sursat=pente*(t(rr)+pas_max)+ordo;
    if abs(sursat(rr)-estim_sursat)>0.5

```





## Annexes D

---

```
psi0=rN/G(1);

psi=calcul_psi_HRA4(L,G,psi0,dt,psi_old,pas);

%Calcul du moment d'ordre 3
integ=L(:).^3.*psi(:);
m3=trapeze(L,integ,length(integ));

%calcul de l'écart entre CE et la concentration calculée pour la sursat
ecart=(n_Ba/V-CBa)/(phi_v*rho_c*m3/Mc)-1;

function [b,fval,exitflag,myout,output] =
myfzero(FunFcnIn,x,fa,vecta,fb,vectb,options,varargin)%vp rajout de myout
% 1)Ajout de myout pour sortir psi correspondant à la valeur de b (évite
%de recalculer la fct dans le programme)
% 2) ajout de fa, fb et les vect associés car déjà calculés dans le
% programme (évite le recalcul)

% Initialization
fcount = 0;
iter = 0;
intervaliter = 0;
exitflag = 1;
procedure = ' ';

defaultopt =
struct('Display','notify','TolX',eps,'FunValCheck','off','OutputFcn',[]);

% If just 'defaults' passed in, return the default options in X
if nargin==1 && narginout <= 1 && isequal(FunFcnIn,'defaults')
    b = defaultopt;
    return
end

if nargin < 2,
    error('MATLAB:fzero:NotEnoughInputs',...
        'FZERO requires at least two input arguments.');
```

```
end
% initialization
if nargin < 3,
    options = [];
end

% Check for non-double inputs
if ~isa(x,'double')
    error('MATLAB:fzero:NonDoubleInput', ...
        'FZERO only accepts inputs of data type double.')
```

```
end

tol = optimget(options,'TolX',defaultopt,'fast');
funValCheck = strcmp(optimget(options,'FunValCheck',defaultopt,'fast'),'on');
printtype = optimget(options,'Display',defaultopt,'fast');
switch printtype
    case 'notify'
        trace = 1;
    case {'none','off'}
        trace = 0;
    case 'iter'
        trace = 3;
    case 'final'
        trace = 2;
    otherwise
        trace = 1;
end

% Handle the output
outputfcn = optimget(options,'OutputFcn',defaultopt,'fast');
if isempty(outputfcn)
    haveoutputfcn = false;
```

```
else
    haveoutputfcn = true;
    % Convert to function handle as needed.
    outputfcn = fcnchk(outputfcn,length(varargin));
end

% Convert to function handle as needed.
[FunFcn,msg] = fcnchk(FunFcnIn,length(varargin));
if ~isempty(msg)
    error('MATLAB:fzero:InvalidFUN',msg)
end
% We know fcnchk succeeded if we got to here
if isa(FunFcn,'inline')
    if isa(FunFcnIn,'inline')
        Ffcnstr = inputname(1); % name of inline object such as f where
f=inline('x*2');
        if isempty(Ffcnstr) % inline('sin(x)')
            Ffcnstr = formula(FunFcn); % Grab formula, no argument name
        end
        Ftype = 'inline object';
    else % not an inline originally (string expression).
        Ffcnstr = FunFcnIn; % get the string expression
        Ftype = 'expression';
    end
elseif isa(FunFcn,'function_handle') % function handle
    Ffcnstr = func2str(FunFcn); % get the name passed in
    Ftype = 'function_handle';
else % Not converted, must be m-file or builtin
    Ffcnstr = FunFcnIn; % get the name passed in
    Ftype = 'function';
end

% Add a wrapper function to check for Inf/NaN/complex values
if funValCheck
    % Add a wrapper function, CHECKFUN, to check for NaN/complex values without
    % having to change the calls that look like this:
    % f = funfcn(x,varargin{:});
    % x is the first argument to CHECKFUN, then the user's function,
    % then the elements of varargin. To accomplish this we need to add the
    % user's function to the beginning of varargin, and change funfcn to be
    % CHECKFUN.
    varargin = {FunFcn, varargin{:}};
    FunFcn = @checkfun;
end

% Initialize the output function.
if haveoutputfcn
    [xOutputfcn, optimValues, stop] =
callOutputFcn(outputfcn,[],'init',fcnt,iter,iter, ...
    [],procedure,[],[],[],[],[],varargin{:});
    if stop
        [b,fval,exitflag,output] = cleanUpInterrupt(xOutputfcn,optimValues);
        if trace > 0
            disp(output.message)
        end
        return;
    end
end

if (~isfinite(x))
    error('MATLAB:fzero:Arg2NotFinite', 'Second argument must be finite.')
end

% Interval input
if (length(x) == 2)
    if trace > 2
        disp(' ') %Initial blank line
    end
end
```

```

a = x(1); savea=a;
b = x(2); saveb=b;
% Put first feval in try catch
try %vp 03-02-07
%     [fa vecta]= FunFcn(a,varargin{:});%modif 070708 et commentaire
catch %vp 03-02-07
%     if ~isempty(Ffcnstr)
%         error('MATLAB:fzero:InvalidFunctionSupplied', ...
%             ['FZERO cannot continue because user supplied' ...
%              ' %s ==> %s\nfailed with the error below.\n\n%s '], ...
%             Ftype,Ffcnstr,lasterr);
%     else
%         error('MATLAB:fzero:InvalidFunctionSupplied', ...
%             ['FZERO cannot continue because user supplied' ...
%              ' %s \nfailed with the error below.\n\n%s '], ...
%             Ftype,lasterr);
%     end
% end
% end

%     [fb vectb] = FunFcn(b,varargin{:});%modif 070708 et commentaire
if any(~isfinite([fa fb])) || any(~isreal([fa fb]))
    error('MATLAB:fzero:ValuesAtEndPtsComplexOrNotFinite',...
        'Function values at interval endpoints must be finite and real.')
end
fcount = fcount + 2;
savefa = fa; savefb = fb;

if ( fa == 0 )
    b = a;
    msg = sprintf('Zero find terminated. ');
    if trace > 1
        disp(msg)
    end
    output.intervaliterations = intervaliter;
    output.iterations = iter;
    output.funcCount = fcount;
    output.algorithm = 'bisection, interpolation';
    output.message = msg;
    fval = fa;
    myout=vecta(:);%modif 070708
    return
elseif ( fb == 0 )
    % b = b;
    msg = sprintf('Zero find terminated. ');
    if trace > 1
        disp(msg)
    end
    output.intervaliterations = intervaliter;
    output.iterations = iter;
    output.funcCount = fcount;
    output.algorithm = 'bisection, interpolation';
    output.message = msg;
    fval = fb;
    myout=vectb(:);%modif 070708
    return
elseif (fa > 0) == (fb > 0)
    error('MATLAB:fzero:ValuesAtEndPtsSameSign',...
        'The function values at the interval endpoints must differ in sign.')
end

% Starting guess scalar input
elseif (length(x) == 1)
    if trace > 2
        disp(' ')
        disp(['Search for an interval around ', num2str(x), ' containing a sign
change: ' ]);

```

```

        header = ' Func-count      a                f(a)                b                f(b)
Procedure';
    end
    % Put first feval in try catch
    try
        [fx vectx] = FunFcn(x,varargin{:});%modif 070708
    catch
        if ~isempty(Ffcnstr)
            es = sprintf(['FZERO cannot continue because user supplied' ...
                ' %s ==> %s\nfailed with the error below.\n\n%s '], ...
                Ftype,Ffcnstr,lasterr);
        else
            es = sprintf(['FZERO cannot continue because user supplied' ...
                ' %s \nfailed with the error below.\n\n%s '], ...
                Ftype,lasterr);
        end
        error('MATLAB:fzero:InvalidFunctionSupplied', es)
    end
    fcount = fcount + 1;
    if fx == 0
        b = x;
        msg = sprintf('Zero find terminated. ');
        if trace > 1
            disp(msg)
        end
        output.intervaliterations = intervaliter;
        output.iterations = iter;
        output.funcCount = fcount;
        output.algorithm = 'bisection, interpolation';
        output.message = msg;
        fval = fx;
        myout=vectx(:);%modif 070708
        return
    elseif ~isfinite(fx) || ~isreal(fx)
        error('MATLAB:fzero:ValueAtInitGuessComplexOrNotFinite',...
            'Function value at starting guess must be finite and real. ');
    end

    if x ~= 0,
        dx = x/50;
    else
        dx = 1/50;
    end

    % Find change of sign.
    twosqrt = sqrt(2);
    a = x; fa = fx; b = x; fb = fx;
    vecta=vectx(:); vectb=vectx(:); %modif 070708
    if trace > 2
        disp(header)
        procedure='initial interval';
        disp(sprintf('%5.0f      %13.6g %13.6g %13.6g %13.6g      %s',fcount,a,fa,b,fb,
procedure));
    end
    % OutputFcn call
    if haveoutputfcn
        [xOutputfcn,                optimValues,                stop]                =
callOutputFcn(outputfcn,x,'iter',fcount,iter,intervaliter, ...
        fx,procedure,a,fa,b,fb,varargin{:}); % a and b are x to start
        if stop
            [b,fval,exitflag,output] = cleanUpInterrupt(xOutputfcn,optimValues);
            if trace > 0
                disp(output.message)
            end
            return;
        end
    end
end
end

```

```

while (fa > 0) == (fb > 0)
    intervaliter = intervaliter + 1;
    dx = twosqrt*dx;
    a = x - dx; [fa vecta]= FunFcn(a,varargin{:});;%modif 070708
    fcount = fcount + 1;
    if ~isfinite(fa) || ~isreal(fa)
        [exitflag,msg] = disperr(a,fa,trace);
        b = NaN; fval = NaN; myout=0;%modif 070708
        output.intervaliter = intervaliter;
        output.iterations = iter;
        output.funcCount = fcount;
        output.algorithm = 'bisection, interpolation';
        output.message = msg;
        return
    end

    if (fa > 0) ~= (fb > 0) % check for different sign
        % Before we exit the while loop, print out the latest interval
        if trace > 2
            procedure='search';
            disp(sprintf('%5.0f           %13.6g   %13.6g   %13.6g   %13.6g
%s',fcount,a,fa,b,fb, procedure));
        end
        % OutputFcn call
        if haveoutputfcn
            [xOutputfcn,          optimValues,          stop] =
callOutputFcn(outputfcn,x,'iter',fcount,iter,intervaliter, ...
            fx,procedure,a,fa,b,fb,varargin{:});
            if stop
                [b,fval,exitflag,output] =
cleanUpInterrupt(xOutputfcn,optimValues);
                if trace > 0
                    disp(output.message)
                end
                return;
            end
        end
        break
    end

    b = x + dx; [fb vectb]= FunFcn(b,varargin{:});;%modif 070708

    if ~isfinite(fb) || ~isreal(fb)
        [exitflag,msg] = disperr(b,fb,trace);
        b = NaN; fval = NaN; myout=0;%modif 070708
        output.intervaliter = intervaliter;
        output.iterations = iter;
        output.funcCount = fcount;
        output.algorithm = 'bisection, interpolation';
        output.message = msg;
        return
    end

    fcount = fcount + 1;
    if trace > 2
        procedure='search';
        disp(sprintf('%5.0f           %13.6g   %13.6g   %13.6g   %13.6g
%s',fcount,a,fa,b,fb, procedure));
    end
    % OutputFcn call
    if haveoutputfcn
        [xOutputfcn,          optimValues,          stop] =
callOutputFcn(outputfcn,x,'iter',fcount,iter,intervaliter, ...
        fx,procedure,a,fa,b,fb,varargin{:});
        if stop
            [b,fval,exitflag,output] =
cleanUpInterrupt(xOutputfcn,optimValues);
            if trace > 0
                disp(output.message)
            end
        end
    end
end

```

```

        end
        return;
    end
end % while

if trace > 2
    disp(' ')
    disp(['Search for a zero in the interval [', ...
        num2str(a) , ', ', num2str(b), ']:']);
end
savea = a; savefa = fa; saveb = b; savefb = fb;
else
    error('MATLAB:fzero:LengthArg2', 'Second argument must be of length 1 or 2.');
```

```

end % if (length(x) == 2

fc = fb;
procedure = 'initial';
header2 = ' Func-count      x          f(x)          Procedure';
if trace > 2
    disp(header2)
end
% Main loop, exit from middle of the loop
while fb ~= 0
    % Insure that b is the best result so far, a is the previous
    % value of b, and c is on the opposite of the zero from b.
    if (fb > 0) == (fc > 0)
        c = a; fc = fa;
        vectc=vecta(:); %ajout 070708
        d = b - a; e = d;
    end
    if abs(fc) < abs(fb)
        a = b; b = c; c = a;
        fa = fb; fb = fc; fc = fa;
        vecta=vectb(:); vectb=vectc(:); vectc=vecta(:); %ajout 070708
    end

    % Convergence test and possible exit
    m = 0.5*(c - b);
    toler = 2.0*tol*max(abs(b),1.0);
    if (abs(m) <= toler) || (fb == 0.0)
        break
    end
    if trace > 2
        disp(sprintf('%5.0f %13.6g %13.6g %s',fcount, b, fb, procedure));
    end
    % OutputFcn call
    if haveoutputfcn
        [xOutputFcn, optimValues, stop] =
callOutputFcn(outputFcn,b,'iter',fcount,iter,intervaliter, ...
        fb,procedure,savea,savefa,saveb,savefb,varargin{:});
        if stop
            [b,fval,exitflag,output] = cleanUpInterrupt(xOutputFcn,optimValues);
            if trace > 0
                disp(output.message)
            end
            return;
        end
    end
end

% Choose bisection or interpolation
if (abs(e) < toler) || (abs(fa) <= abs(fb))
    % Bisection
    d = m; e = m;
    procedure='bisection';
else
    % Interpolation
    s = fb/fa;

```

```

if (a == c)
    % Linear interpolation
    p = 2.0*m*s;
    q = 1.0 - s;
else
    % Inverse quadratic interpolation
    q = fa/fc;
    r = fb/fc;
    p = s*(2.0*m*q*(q - r) - (b - a)*(r - 1.0));
    q = (q - 1.0)*(r - 1.0)*(s - 1.0);
end;
if p > 0, q = -q; else p = -p; end;
% Is interpolated point acceptable
if (2.0*p < 3.0*m*q - abs(toler*q)) && (p < abs(0.5*e*q))
    e = d; d = p/q;
    procedure='interpolation';
else
    d = m; e = m;
    procedure='bisection';
end;
end % Interpolation

% Next point
a = b;
fa = fb;
vecta=vectb(:);%modif 070708
if abs(d) > toler, b = b + d;
elseif b > c, b = b - toler;
else b = b + toler;
end
[fb vectb]= FunFcn(b,varargin{:});

fcount = fcount + 1;
iter = iter + 1;
end % Main loop

fval = fb; % b is the best value
myout=vectb(:);%vectb(:);%vp 03-02-07

% Output last chosen b
if trace > 2
    disp(sprintf('%5.0f    %13.6g %13.6g          %s',fcount, b, fb, procedure));
end

% OutputFcn call
if haveoutputfcn
    [xOutputfcn,          optimValues,          stop] =
callOutputFcn(outputfcn,b,'iter',fcount,iter,intervaliter, ...
    fb,procedure,savea,savefa,saveb,savefb,varargin{:});
    if stop
        [b,fval,exitflag,output] = cleanupInterrupt(xOutputfcn,optimValues);
        if trace > 0
            disp(output.message)
        end
        return;
    end
end

output.intervaliterations = intervaliter;
output.iterations = iter;
output.funcCount = fcount;
output.algorithm = 'bisection, interpolation';

if abs(fval) <= max(abs(savefa),abs(savefb))
    msg = sprintf('Zero found in the interval [%g, %g]',savea,saveb);
else
    exitflag = -5;
    msg = sprintf(['...

```



```

        'Current point x may be near a singular point. The interval [%g, %g] \n',
...
        'reduced to the requested tolerance and the function changes sign in the
interval,\n', ...
        'but f(x) increased in magnitude as the interval reduced.'],savea,saveb);
end
if trace > 1
    disp(' ')
    disp(msg)
end
output.message = msg;
% Outputfcn call
if haveoutputfcn

callOutputFcn(outputfcn,b,'done',fcount,iter,intervaliter,fval,procedure,savea,save
fa,saveb,savefb,varargin{:});
end

%-----

function [exitflag,msg] = disperr(y, fy, trace)
%DISPERR Display an appropriate error message when FY is Inf,
% NaN, or complex. Assumes Y is the value and FY is the function
% value at Y. If FY is neither Inf, NaN, or complex, it generates
% an error message.

if ~isfinite(fy) % NaN or Inf detected
    exitflag = -3;
    msg = ...
        sprintf(['Exiting fzero: aborting search for an interval containing a sign
change\n' ...
                '           because NaN or Inf function value encountered during
search.\n' ...
                '(Function value at %g is %g.)\n' ...
                'Check function or try again with a different starting
value.'],y,fy);
    if trace > 0
        disp(msg)
    end
elseif ~isreal(fy) % Complex value detected
    exitflag = -4;
    msg = ...
        sprintf(['Exiting fzero: aborting search for an interval containing a sign
change\n' ...
                '           because complex function value encountered during search.\n'
...
                '(Function value at %g is %s.)\n' ...
                'Check function or try again with a different starting
value.'],y,num2str(fy));
    if trace > 0
        disp(msg)
    end
else
    error('MATLAB:fzero:disperr:InvalidArg',...
        'DISPERR (in FZERO) called with invalid argument.')
end

%-----
function [xOutputFcn, optimValues, stop] =
callOutputFcn(outputfcn,x,state,fcount,iter,intervaliter, ...
    f,procedure,a,fvala,b,fvalb,varargin)
% CALLOUTPUTFCN assigns values to the struct OptimValues and then calls the
% outputfcn.
%
% state - can have the values 'init','iter', or 'done'.
% We do not handle the case 'interrupt' because we do not want to update
% xOutputFcn or optimValues (since the values could be inconsistent) before calling

```

## Annexes D

---

```
% the outputfcn; in that case the outputfcn is called directly rather than
% calling it inside callOutputFcn.

% For the 'done' state we do not check the value of 'stop' because the
% optimization is already done.
optimValues.funccount = fcount;
optimValues.iteration = iter;
optimValues.intervaliteration = intervaliter;
optimValues.fval = f;
optimValues.procedure = procedure;
optimValues.intervala = a;
optimValues.fvala = fvala;
optimValues.intervalb = b;
optimValues.fvalb = fvalb;

xOutputfcn = x; % set xOutputfcn to be x
switch state
    case {'iter','init'}
        stop = feval(outputfcn,xOutputfcn,optimValues,state,varargin{:});
    case 'done'
        stop = false;
        feval(outputfcn,xOutputfcn,optimValues,state,varargin{:});
    otherwise
        error('MATLAB:fzero:InvalidState','Unknown state in CALLOUTPUTFCN.')
end

%-----
function [b,fval,exitflag,output] = cleanUpInterrupt(xOutputfcn,optimValues)
% CLEANUPINTERRUPT updates or sets all the output arguments of FMINBND when the
% optimization
% is interrupted.

b = xOutputfcn;
fval = optimValues.fval;
exitflag = -1;
output.intervaliterations = optimValues.intervaliteration;
output.iterations = optimValues.iteration;
output.funcCount = optimValues.funccount;
output.algorithm = 'bisection, interpolation';
output.message = 'Optimization terminated prematurely by user.';

%-----
function f = checkfun(x,userfcn,varargin)
% CHECKFUN checks for complex or NaN results from userfcn.

f = userfcn(x,varargin{:});
% Note: we do not check for Inf as FZERO handles it naturally. ???
if isnan(f)
    error('MATLAB:fzero:checkfun:NaNFval', ...
        'User function '%s'' returned NaN when evaluated at %g;\n FZERO cannot
continue.', ...
        localChar(userfcn), x);
elseif ~isreal(f)
    error('MATLAB:fzero:checkfun:ComplexFval', ...
        'User function '%s'' returned a complex value when evaluated at %g;\n
FZERO cannot continue.', ...
        localChar(userfcn),x);
end

%-----
function strfcn = localChar(fcn)
% Convert the fcn to a string for printing

if ischar(fcn)
    strfcn = fcn;
elseif isa(fcn,'inline')
    strfcn = char(fcn);
elseif isa(fcn,'function_handle')
```

## Annexes D

---

```
    strfcn = func2str(fcn);
else
    try
        strfcn = char(fcn);
    catch
        strfcn = '(name not printable)';
    end
end
end



---


function eq=calcul_conc_eq2(CBa,n_Ba,CSO4c,CNaNO3,V)
global Ps
%n_Ba est la quantité de baryum introduite dans le réacteur

%formule de Bromley
CSO4=CSO4c-(n_Ba/V-CBa);
I=0.5*(CBa*4+CSO4*4+CNaNO3+CNaNO3+2*n_Ba/V+2*CSO4c)/1000; %en mol/L
B1=0.0022+0+0.098*-0.4;
gamma=10^(4*(-0.511*sqrt(I)/(1+sqrt(I)))+(0.06+0.6*B1)*I/(1+1.5*I/4)^2+B1*I/4));

eq=(n_Ba/V-CBa-CSO4c+Ps/(gamma^2*CBa))/CBa;


---


function eq=calcul_conc_sol2(CBa,n_Ba,CSO4c,sursat,CNaNO3,V)
global Ps
%n_Ba est la quantité de baryum introduite dans le réacteur

%formule de Bromley
CSO4=CSO4c-(n_Ba/V-CBa);
I=0.5*(CBa*4+CSO4*4+CNaNO3+CNaNO3+2*n_Ba/V+2*CSO4c)/1000; %en mol/L
B1=0.0022+0+0.098*-0.4;
gamma=10^(4*(-0.511*sqrt(I)/(1+sqrt(I)))+(0.06+0.6*B1)*I/(1+1.5*I/4)^2+B1*I/4));
eq=(sursat-gamma*sqrt(CBa*CSO4/Ps))/sursat;


---


function vect=calcul_croissance_NR(h,CBa,CBa_eq)
global rho_c phi_v phi_s Mc kG g

%calcul de la première valeur du vecteur G pour initialisation
rac=fzero('calcul_croissance_test',[0 1],[],h(1),CBa,CBa_eq);

G=zeros(length(h),1)+rac;
G_old=G(:)-1;
a=3*rho_c*phi_v/(Mc*phi_s);
compt=1;
while norm((G(:)-G_old(:))./G(:))>1e-6
    G_old=G(:);
    f=(G(:)/kG).^ (1/g)+a*G(:)./h(:)-(CBa-CBa_eq);
    dfdG_inv=1./(G(:).^ (1/g-1)/(g*kG^(1/g))+a./h(:));
    G=G(:)-dfdG_inv(:).*f(:);
    compt=compt+1;
    if compt>500
        warndlg('Attention la fonction calcul_croissance_NR ne parvient pas à
convergence','Pb de convergence');
        ecart=norm(vect-vect_old,inf) %#ok
        break
    end
end
end

vect=G(:);


---


function f=calcul_croissance_test(G,h,CBa,CBa_eq)
global rho_c phi_v phi_s Mc kG g

a=3*rho_c*phi_v/(Mc*phi_s);

f=(G/kG)^ (1/g)+a*G/h-(CBa-CBa_eq);


---


function psi=calcul_psi_HRA4(L,G,psi0,dt,psi_old,pas)

m=length(L);
k=dt;
h=L(2)-L(1);
```

## Annexes D

---

```
%ATTENTION on suppose que tout reste constant(G,psi0) pendant l'intervalle
%de temps "pas"
Gnm1=zeros(m,1);
Gnm1(1)=0;
Gnm1(2:m)=G(1:m-1);

psi_old(1)=psi0;

for j=1:floor(pas/dt)+1
    if j>floor(pas/dt)+0.5 && pas-floor(pas/dt)*dt>1e-3
        k=pas-floor(pas/dt)*dt;
    elseif j>floor(pas/dt)+0.5
        break
    end
    fnm1=zeros(m,1);
    fnm1(1)=0;
    fnm1(2:m)=psi_old(1:m-1);

    fnp1=zeros(m,1);
    fnp1(1:m-1)=psi_old(2:m);
    fnp1(m)=psi_old(m);

    f_cpy=zeros(m+3,1);
    f_cpy(1)=0;%psi_old(1);
    f_cpy(2)=0;%psi_old(1);
    f_cpy(3:m+2)=psi_old(:);
    f_cpy(m+3)=psi_old(m);

    f_cpynm1=f_cpy(1:m+1);%l'indice va de -1 à m-1
    f_cpyn=f_cpy(2:m+2);%l'indice va de 0 à m
    f_cpynp1=f_cpy(3:m+3);%l'indice va de 1 à m+1

    %remplissage du vecteur theta
    theta=zeros(m+1,1);

    for i=1:m+1
        if abs(f_cpynp1(i)-f_cpyn(i))<1e-6
            theta(i)=2;
        else
            theta(i)=(f_cpyn(i)-f_cpynm1(i))./(f_cpynp1(i)-f_cpyn(i));
        end
    end

    phi=(abs(theta(:))+theta(:))./(1+abs(theta(:)));%de longueur m+1

    phin=phi(2:m+1);%de longueur m
    phinm1=phi(1:m);

    fmp1=psi_old(:)-k/h*(G(:).*psi_old(:)-Gnm1(:).*fnm1(:))-(k*G(:)/(2*h)).*(1-
k*G(:)/h).*...
    (fnp1(:)-psi_old(:)).*phin(:)-k*Gnm1(:)/(2*h)).*(1-
k*Gnm1(:)/h).*(psi_old(:)-fnm1(:)).*phinm1(:);

    fmp1(1)=psi0;

    psi_old=fmp1(:);
end

psi=fmp1(:);
function gam=gamma(I)

B1=0.0022+0+0.098*-0.4;
gam=10^(4*(-0.511*sqrt(I)/(1+sqrt(I)))+(0.06+0.6*B1)*I/(1+1.5*I/4)^2+B1*I/4));
function aire=trapeze(x,f,nb_points)

aire=0;
for i=1:nb_points-1,
```

```
pas=x(i+1)-x(i);  
aire=aire+pas*(f(i+1)+f(i))/2;  
end;
```



## Annexe E.1 : Le granulomètre Malvern Mastersizer

La Figure E1.1 présente un schéma de principe du granulomètre à diffraction laser utilisé.

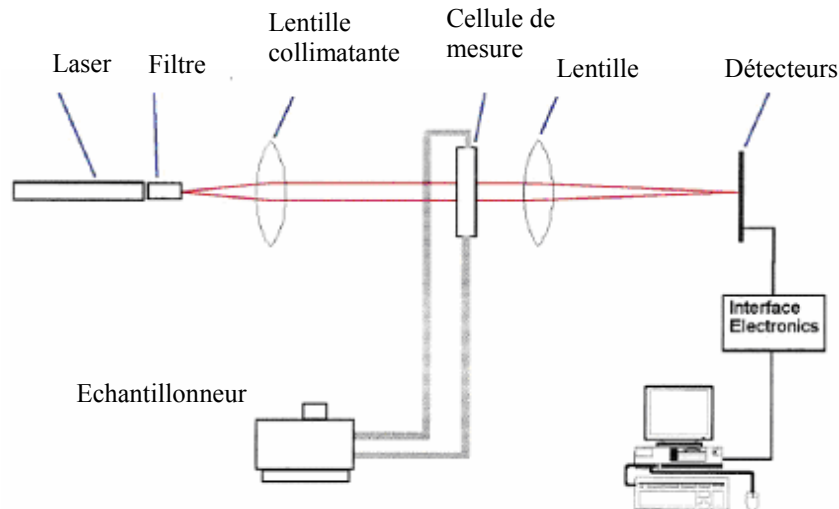


Figure E1.1 : Schéma de fonctionnement du granulomètre Malvern Mastersizer

La source lumineuse utilisée est un laser hélium-néon de faible puissance qui produit un faisceau collimaté et monochromatique de 18mm de diamètre au maximum. Ce faisceau traverse la cellule de mesure où la suspension à analyser circule.

Lorsqu'une particule solide passe dans le faisceau, un motif de diffraction est généré et analysé sur le plan de détection formé de 31 détecteurs photosensibles disposés en anneaux concentriques.

En pratique, de nombreuses particules traversent le faisceau de lumière à chaque instant, la lumière diffractée est donc la somme des différentes figures de diffraction centrées sur l'axe du faisceau. Donc à chaque instant un grand nombre de particules sont analysées (entre 100 et 10000 selon leur taille). La moyenne est affinée en effectuant une série de mesure à différents instants.

Pour l'analyse des particules de taille inférieure à  $2\mu\text{m}$ , le phénomène de diffraction dépend des caractéristiques optiques des particules et du solvant et une correction est effectuée en faisant appel à la théorie de Mie. Pour le  $\text{BaSO}_4$ , nous avons utilisé les paramètres suivants :

- Indice de réfraction : 1,64 ;
- Indice d'adsorption : 0,1 ;

Ces données sont issues du livret fourni avec l'appareillage de mesure.

L'appareil mesure la fraction en volume des particules de taille dans chacune des classes de taille distinguées par l'appareil. Ce résultat est exprimé en diamètre de sphère équivalente.

## **Annexe E.2 : L'analyse par ICP-MS**

L'analyse par ICP-MS (Inductively Coupled Plasma – Mass Spectroscopy) consiste à atomiser et ioniser les éléments contenus dans un échantillon dans un plasma d'argon. Les ions qui sont générés passent ensuite via une série d'ouvertures (cones) dans un compartiment sous vide poussé où a lieu l'analyse par spectrométrie de masse. L'élément est alors identifié par son rapport masse sur charge tandis que l'intensité du pic dans le spectre de masse est proportionnel à la quantité d'élément présent dans l'échantillon.

La température du plasma étant d'environ 7000K, les molécules sont brisées pour obtenir leurs éléments constitutifs. Pour obtenir ce plasma, un signal radiofréquence est généré à travers une bobine refroidie pour créer un champ magnétique intense. Au centre de cette bobine se trouve un réservoir en quartz où le plasma est entretenu. Celui-ci est tout d'abord créé par injection d'un flux d'argon à travers lequel une étincelle est produite. Des atomes d'argon sont alors ionisés et les cations et électrons générés sont accélérés par le champ magnétique produit par la bobine. Grâce à une série de chocs inélastiques entre les particules chargées et les atomes d'argon, un plasma stable est produit tant que l'alimentation en argon et le champ radiofréquence sont maintenus.

La géométrie de la chambre est adaptée de façon à pouvoir injecter l'échantillon sous forme d'un aérosol très fin dans le cœur du plasma (nébulisation). La dégradation de l'échantillon est opérée par les chocs entre les constituants de l'échantillon et les atomes, ions et particules du plasma. Des ions sont alors obtenus.

Ces ions générés à pression atmosphérique sont transférés dans une chambre sous vide ( $10^{-7}$  mbar) via une série de cones. Dans cette chambre se trouve un analyseur quadropolaire.

Cet analyseur est constitué de 4 cylindres générant des champs électriques afin de dévier la trajectoire des ions entrant dans la chambre. Cette déviation est fonction du rapport masse/charge de l'ion. Des détecteurs sont placés pour recueillir l'amplitude de la déviation et l'intensité du flux incident.

Dans la mesure où le nombre de « coups » mesurés par l'analyseur est directement proportionnel à la concentration de l'élément. Un calibrage est préalablement effectué. Ici, les calibrages sont effectués en matrice sodique dans une solution d'acide nitrique à 2%.



## Annexe E.3 : Calcul des facteurs de formes volumique et surfacique

### 1. Cristaux formés dans les conditions de référence

Des cristaux formés dans les conditions de référence sont présentés en Figure E3.1. Leur forme est caractéristique des cristaux formés dans les conditions de référence même si ceux ont été formés avec des concentrations en réactifs plus faible.

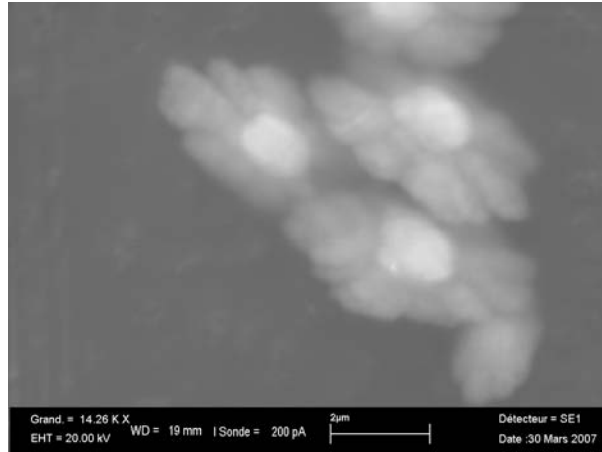


Figure E3.1 : Clichés MEB des cristaux obtenus lors d'une expérience à 20% des conditions de concentration de référence.

La forme des cristaux est approximée par une ellipsoïde scalène (Cf. Figure E3.2), c'est-à-dire dont les 3 dimensions caractéristiques sont distinctes.

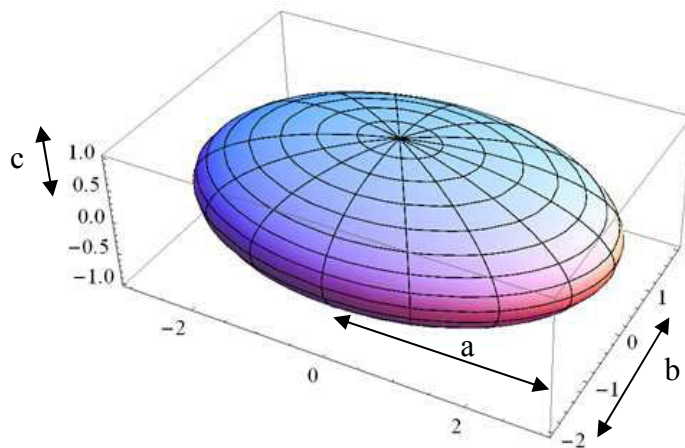


Figure E3.2 : Ellipsoïde scalène ([http://upload.wikimedia.org/wikipedia/en/f/fb/Ellipsoid\\_321.png](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/en/f/fb/Ellipsoid_321.png))

Le volume et la surface d'une telle ellipsoïde sont calculée par les relations suivantes :

$$V = \frac{4}{3} \pi \cdot a \cdot b \cdot c$$

$$\text{et } S \approx 4\pi \cdot \left( \frac{a^p \cdot b^p + a^p \cdot c^p + b^p \cdot c^p}{3} \right)^{1/p} \text{ avec } p = 1,6075 \text{ (formule de Knud Thomsen)}$$

La formule de Knud Thomsen fournit une approximation du volume de l'ellipsoïde avec une erreur inférieure à 1,061%.

$$\text{Posons } \alpha = \frac{b}{a} \text{ et } \beta = \frac{c}{a}, \text{ alors } V = \frac{\pi}{6} \cdot \alpha \cdot \beta \cdot L^3 \text{ avec } L = 2a.$$

$$\text{Donc le facteur de forme volumique est égal à } \phi_v = \frac{\pi \cdot \alpha \beta}{6}.$$

$$\text{Et de la même manière } S \approx 4\pi \cdot a^2 \cdot \left( \frac{\alpha^p + \beta^p + (\alpha \cdot \beta)^p}{3} \right)^{1/p}.$$

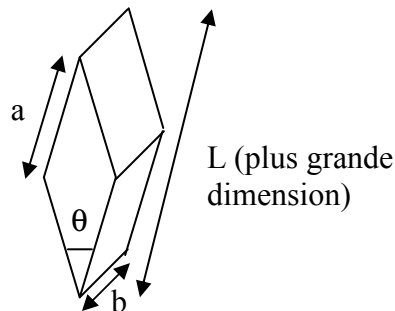
$$\text{Donc le facteur de forme surfacique est égal à } \phi_s \approx \pi \cdot \left( \frac{\alpha^p + \beta^p + (\alpha \cdot \beta)^p}{3} \right)^{1/p}$$

Les dimensions des cristaux de la figure E3.1 sont es suivantes :

$$a = 1,25\mu\text{m} : b = 0,5 \text{ et } c = 2,22\mu\text{m} \text{ d'où } \phi_v = 0,066 \text{ et } \phi_s = 1,06.$$

## **2. Cristaux formés avec 20% de la quantité de réactifs de référence**

Les clichés MEB ont montré que pour les expériences réalisées à faible concentration en solide, les cristaux étaient très allongés. Pour calculer les facteurs de formes, on suppose la forme suivante :



*Schéma de la forme des cristaux*

$$\text{Aire de la base (losange)} : a^2 \cdot \sin \theta$$

$$\text{Volume du cristal} : V = a^2 \cdot b \cdot \sin \theta$$

$$\text{Taille du cristal} : L = \sqrt{4 \cdot a^2 \cdot \cos^2 \frac{\theta}{2} + b^2} \text{ soit } a = \frac{L}{\sqrt{4 \cdot \cos^2 \frac{\theta}{2} + \beta^2}}$$

Posons le rapport de longueur caractéristique :  $\beta = \frac{b}{a}$  d'où  $a = \frac{L}{\sqrt{4 \cdot \cos^2 \frac{\theta}{2} + \beta^2}}$  et

$$V = a^3 \cdot \beta \cdot \sin \theta = \frac{\beta \cdot \sin \theta}{8 \cdot \cos^3 \frac{\theta}{2}} \cdot L^3 \quad V = a^3 \cdot \beta \cdot \sin \theta = \frac{\beta \cdot \sin \theta}{\left(4 \cdot \cos^2 \frac{\theta}{2} + \beta^2\right)^{3/2}} \cdot L^3$$

Donc le facteur de forme volumique s'exprime :  $\phi_v = \frac{V}{L^3} = \frac{\beta \cdot \sin \theta}{\left(4 \cdot \cos^2 \frac{\theta}{2} + \beta^2\right)^{3/2}}$ .

Par ailleurs, la surface totale du cristal s'écrit :  $S = 2a^2 \cdot \sin \theta + 4a \cdot b$

$$\text{Soit } S = (2 \cdot \sin \theta + 4 \cdot \beta) \cdot a^2 = \frac{2 \cdot \sin \theta + 4 \cdot \beta}{4 \cdot \cos^2 \frac{\theta}{2} + \beta^2} \cdot L^2$$

Donc le facteur de forme surfacique est donné par :  $\phi_s = \frac{S}{L^2} = \frac{2 \cdot \sin \theta + 4 \cdot \beta}{4 \cdot \cos^2 \frac{\theta}{2} + \beta^2}$ .

Application d'après la mesure des cristaux à partir des clichés MEB :

$a = 10,8 \mu\text{m}$  ;  $b = 4,5 \mu\text{m}$  et  $\theta = 27,9^\circ\text{C}$

donc  $\phi_v = 0,025$  et  $\phi_s = 0,66$ .

## Annexe E.4 : Programme utilisé pour le calcul des paramètres du modèle de Midlarz et Jones

```

clear all
close all
global L y_exp

%lecture des données expérimentales
[num text]=xlsread('dist_5min.xls');
tau=5*60;

L=num(:,1);
y_exp=num(:,2);

%définition des bornes de recherche pour chaque paramètre
xinf=[1e15
      0.1
      1.01
      0.1];
xsup=[1e25
      2
      2
      1];

%nom de la fonction à minimiser
fct='psi_mydlarz_box';
%nombre de paramètres
nb_param=4;
%nombre de points générés sur l'espace de recherche
k=2*nb_param;
alpha=1.3;

%nom du fichier de sauvegarde
fich_sauv='midlarzv_60_min_3';
iteration=0;

x=zeros(nb_param,k);

%initialisation d'un premier point pour guider la recherche et éviter les
%minima secondaires (mais pas indispensable)
x(1,1)=2.87809314093956e+019;
x(2,1)=0.977996192;
x(3,1)=1.111667133;
x(4,1)=0.450531266;

%calcul de la fonction au 1er point
f(1)=feval(fct,x(:,1));

%génération aléatoire des k-1 autres points sur l'espace de recherche
for i=2:k
    x(:,i)=10.^(log10(xinf(:))+(rand(1,1)*(log10(xsup(:))-log10(xinf(:)))));
    f(i)=feval(fct,x(:,i));
end
x_ini=x(:,:);
f_ini=f(:);
compteur=2;
%-----
x=x_ini(:,:);
f=f_ini(:);
ok=1

% xlswrite(fich_sauv,{'kN','B','kG','critere','indice du point'},'Feuille1','A1');

stop=-1;
while stop<0
    %plus mauvais point

```

```

[y ind]=max(f);
xR=x(:,ind);

%calcul du nouveau point par rapport au barycentre des points
for i=1:nb_param
    xG(i)=1/(k-1)*(sum(x(i,:))-xR(i));
end;
x(:,ind)=alpha*(xG(:)-xR(:))+xG(:);

%vérification de la position du nouveau point pour qu'il soit dans
%l'espace de recherche
beta=alpha/1.0001;
compt=1;
while compt<=nb_param
    while x(compt,ind)>xsup(compt) || x(compt,ind)<xinf(compt)
        x(:,ind)=beta*(xG(:)-xR(:))+xG(:);
        beta=beta/1.0001;
    end
    compt=compt+1;
end

%évaluation du nouveau point
f(ind)=feval(fct,x(:,ind));
[y ind2]=max(f);
%s'il est plus mauvais que tous les autres points
if ind2==ind
    x(:,ind)=1/2*(x(:,ind)+xG(:));
    f(ind)=feval(fct,x(:,ind));
end

%enregistrement du meilleur point à chaque tour
[y ind_sauv]=min(f);
range=strcat('A',int2str(compteur));
%    xlswrite(fich_sauv,[x(1,ind_sauv) x(2,ind_sauv) x(3,ind_sauv) x(4,ind_sauv)
f(ind_sauv) ind_sauv],'Feuille1',range);
meilleure=f(ind_sauv)
compteur=compteur+1

%calcul du critère d'arrêt de la recherche: la distance entre les
%points: qd les points sont proches on a trouvé un minimum=>stop
for i=1:k
    dist(i)=norm((xG(:)-x(:,i))./xG(:));
end
ray=max(dist)
if max(dist)<1e-6
    stop=1;
end
end

```

---

```

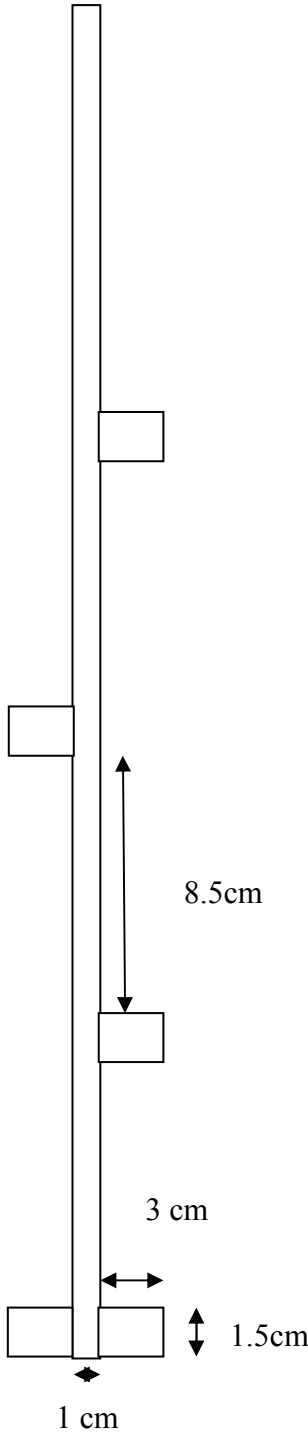
function somme=psi_mydlarz_box(x)
global L y_exp
%x(1)=K
%x(2)=a
%x(3)=A
%x(4)=b

somme=0;
for i=1:length(L)
    somme=somme+((x(1)*exp(x(2)*L(i)))*((x(3)*exp(x(2)*L(i))-1)/(x(3)-1))^(-
(1+x(4))/x(4))-y_exp(i))/y_exp(i))^2;
end

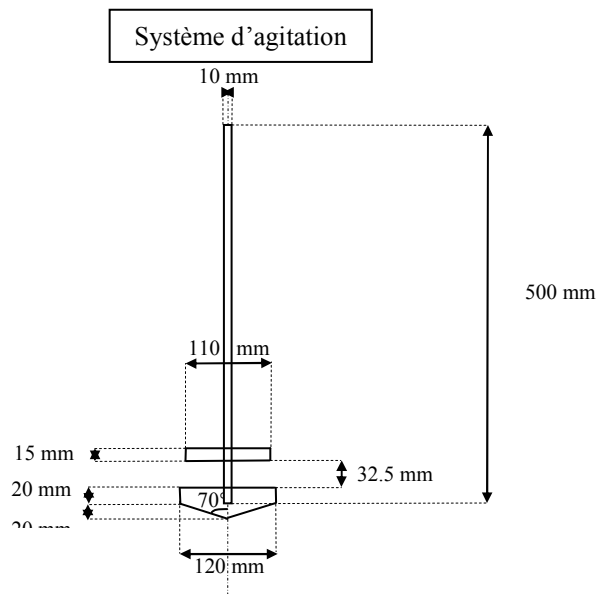
```



**Annexe F.1 : Dispositif d'agitation dans le lit fluidisé**



## Annexe F.2 : Schéma du dispositif d'agitation utilisé dans le réacteur/décanteur





### Annexe F.3 : Traitement complet en réacteur/décanteur

Un traitement complet consiste à traiter un effluent simulé contenant du strontium, du césium et du néodyme. Le néodyme est un simulant représentatif du comportement des émetteurs  $\alpha$  tels que l'uranium, le plutonium ou l'américium.

La solution de sulfate de cuivre et de fer ainsi que la suspension de ferrocyanures de nickel sont injectées via une pompe de type Ismatec IPC et un tube en verre de 4mm de diamètre interne. La solution de nitrate de baryum est introduite via une pompe de type Ismatec IP et un tube en verre de 4mm de diamètre interne. L'effluent est introduit via une pompe de type Heidolph PD 5101 et un tube en acier inox de 5mm de diamètre interne.

Le sulfate de sodium, le nitrate de strontium, le nitrate de baryum et le nitrate de sodium sont des Produits Prolabo (99% min). Les autres réactifs sont de qualité technique (>98%).

Les concentrations et les débits d'introductions des solutions et de la suspension sont précisés dans le Tableau F3.1.

Réactifs	Concentrations des réactifs	Débits de production des particules solides	Débit d'introduction
Effluent	0,0377 mol/L de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5mol/L de NaNO <sub>3</sub> 1,14 ± 0,11 × 10 <sup>-4</sup> mol/L de Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 1,47 ± 0,15 × 10 <sup>-4</sup> mol/L de CsNO <sub>3</sub> 7,97 ± 0,79 × 10 <sup>-5</sup> mol/L de Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , 6H <sub>2</sub> O	-	250ml/min
Solution de Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,364mol/L	1,19g/min de BaSO <sub>4</sub>	14ml/min
Solution de FeSO <sub>4</sub> et CuSO <sub>4</sub>	0,643mol/L de FeSO <sub>4</sub> , 7H <sub>2</sub> O 0,143mol/L de CuSO <sub>4</sub> , 5H <sub>2</sub> O	0,55g/min de Fe(OH) <sub>2</sub> 0,13g/min de Cu(OH) <sub>2</sub>	9,5ml/min
Suspension de précipités de ferrocyanure de nickel	Ajout en une fois d'une solution de 1,5L de NiSO <sub>4</sub> , 6H <sub>2</sub> O à 0,109mol/L dans une solution de 1,5L de Fe(CN) <sub>6</sub> K <sub>4</sub> , 9H <sub>2</sub> O à 0,081mol/L.	-	9,5ml/min
Soude	18mol/L	-	0,3g/min

Tableau F3.1 : Concentrations et débits des solutions et suspension injectées dans le réacteur/décanteur lors de l'expérience de traitement complet.

Le débit de production de  $\text{BaSO}_4$  dans le dispositif est inférieur dans cette expérience à celui utilisé dans l'expérience présentée dans le Chapitre VI qui est de 1,28g/min.

Le pH de l'effluent est ajusté à 9 avec une solution de soude à 0,1mol/L. La vitesse de rotation du mobile d'agitation est fixée à 75tours/min.

Il est à noter qu'il existe un écart de pH entre le lit de particules et la surnageant. Dans le lit de solide, le pH est proche de 8 alors que le pH du surnageant diminue dans le temps. Il est égal à 5,9 après 4h15 d'expérience.

Les différentes solutions et la suspension sont introduites au niveau de la pale d'agitation dans le réacteur via des cannes plongeant dans le réacteur.

Le protocole est le même que lors de l'expérience avec le sulfate de baryum seul sauf que dans le cas du traitement complet, quand la solution de nitrate de baryum est introduite, les autres réactifs et la suspension sont également injectés.

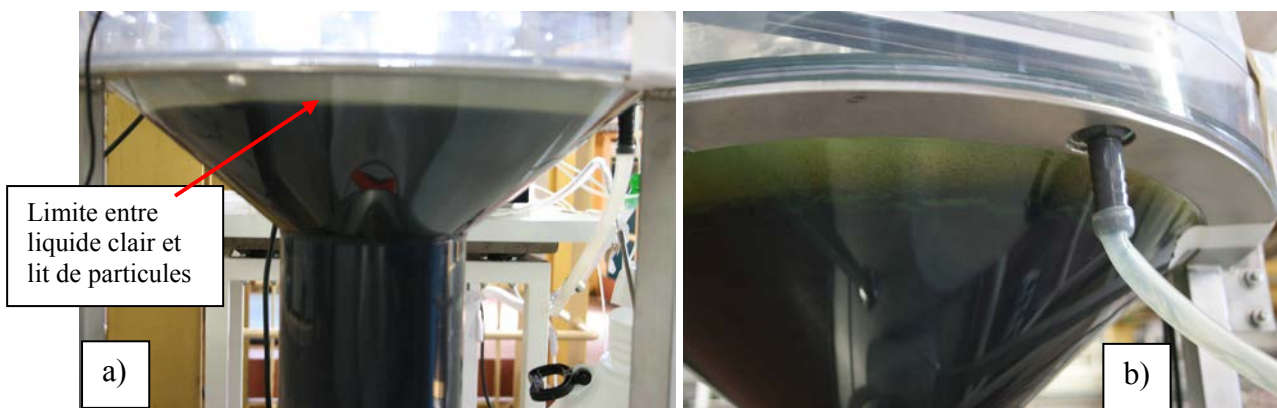


Figure F3.1 : Photos du réacteur/décanteur en fonctionnement : a) dispositif dans son ensemble pendant la phase de remplissage du dispositif ; b) partie décanteur une fois celle-ci pleine.

Les photos présentées en Figure F3.1 montrent la séparation solide/liquide obtenue avec le réacteur/décanteur. Le dispositif est rempli après 67min de fonctionnement.

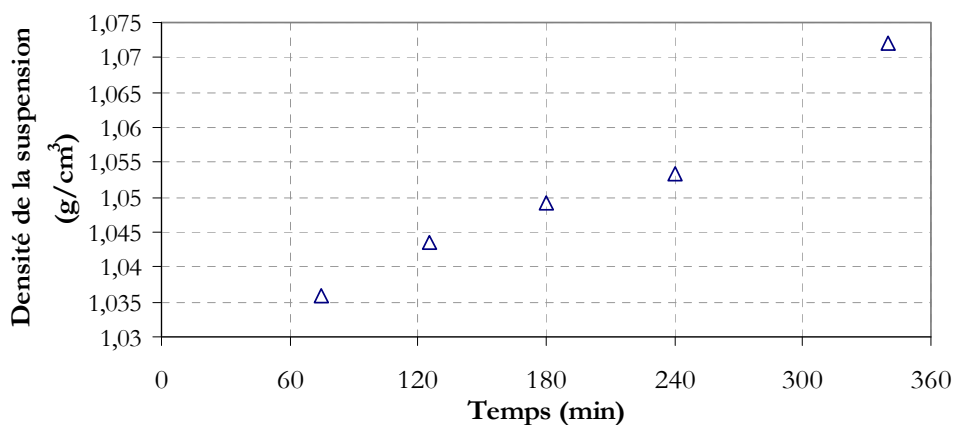
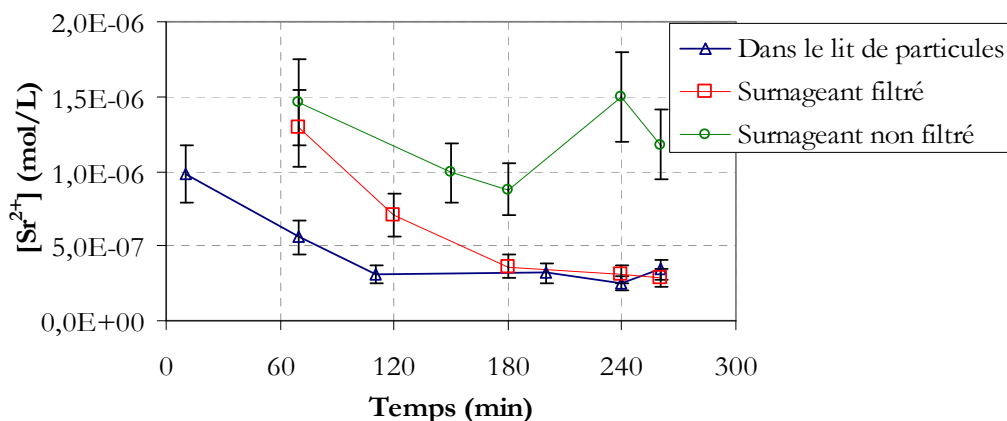


Figure F3.2 : Evolution de la densité de la suspension prélevée entre réacteur et décanteur dans le temps.

La Figure F3.2 montre l'évolution de la densité de la suspension en fonction du temps, celle-ci témoigne d'une évolution linéaire de la quantité de particules solides formées. En effet dans la mesure où il n'y a pas de soutirage (sauf pour les prélèvements), la quantité de solide croît dans le dispositif.



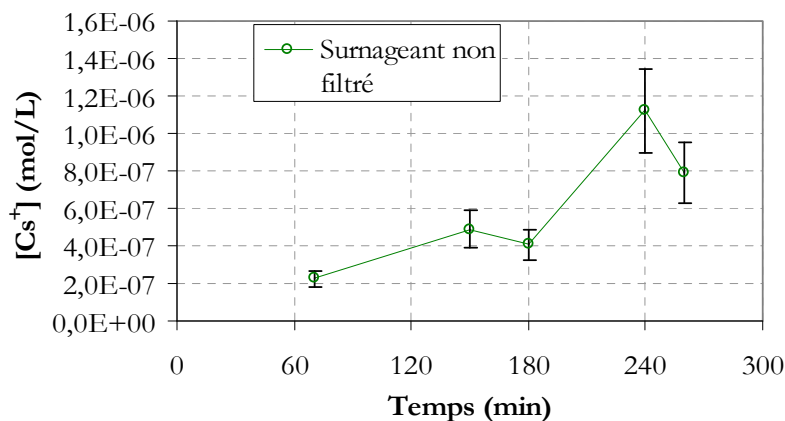
**Figure F3.3 : Evolution de la concentration en strontium en solution dans le lit de particule (entre réacteur et décanteur) et dans le surnageant filtré et non filtré dans le réacteur/décanteur lors d'un traitement complet.**

La Figure F3.3 présente l'évolution de la concentration en strontium dans le lit de particules (filtration à 0,22 $\mu$ m) et dans le surnageant (prélèvement en surface de la partie décanteur) filtré à 0,22 $\mu$ m et non filtré (dilution avant analyse dans une solution acide nitrique 2% pour dissoudre les précipités d'hydroxyde).

Dans le lit de solide, la concentration en strontium chute jusqu'environ 120min puis se stabilise. Dans le surnageant, la stabilisation de la concentration en strontium est un peu plus tardive : entre 120 et 180min. La concentration en strontium dans le surnageant non filtré est moins stable du fait des prélèvements en surface du dispositif.

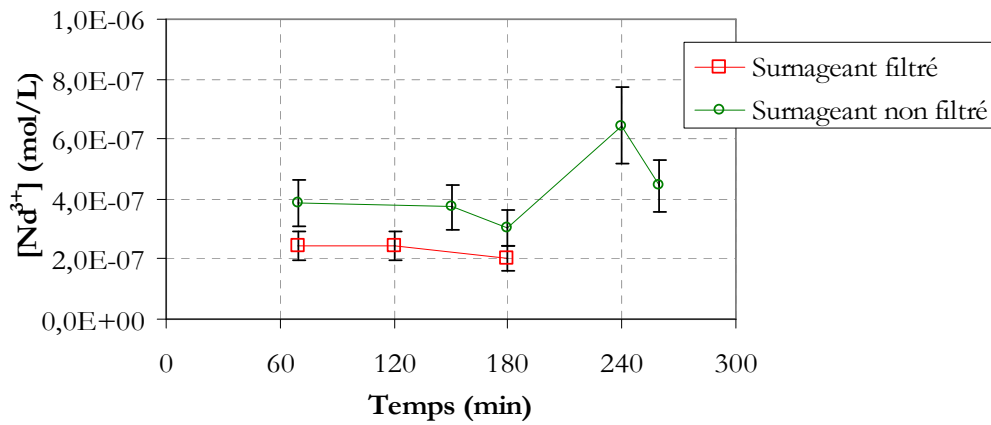
L'écart entre les concentrations dans le surnageant filtré et non filtré montre la présence de fines de BaSO<sub>4</sub>. Néanmoins, la décontamination dans le surnageant filtré est excellente avec une concentration après 180min de  $3,6 \times 10^{-7}$  mol/L soit une diminution d'un facteur 4 par rapport au procédé continu et une efficacité proche de celle obtenue en réacteur semi-fermé qui est de  $2,3 \times 10^{-7}$  mol/L.

La Figure F3.4 ne présente que la concentration en césium dans le surnageant non filtré car dans le lit de particule et dans le surnageant filtré, la concentration en césium résiduelle est en dessous de la limite de détection par ICP-MS soit inférieure à  $1,5 \times 10^{-7}$  mol/L.



**Figure F3.4 : Evolution de la concentration en césium dans le surnageant non filtré.**

La concentration en césium dans le surnageant non filtré est croissante dans le temps, ce qui montre que la quantité de fines particules dans le surnageant est croissante. Une filtration est indispensable pour le bon fonctionnement du procédé.



**Figure F3.5 : Evolution temporelle de la concentration en néodyme en solution dans le surnageant filtré et non filtré. A 240 et 260min, la concentration en néodyme est en dessous de la limite de détection par ICP-MS soit inférieure à  $1,4 \times 10^{-7}$  mol/L.**

Dans le lit de particules, la concentration en néodyme en solution se trouve en dessous de la limite de détection soit inférieure à  $1,4 \times 10^{-7}$  mol/L. Comme le montre la Figure F3.5, dans le surnageant filtré, cette limite est atteinte à partir de 240min. L'écart entre les concentration en néodyme dans le surnageant filtré et non filtré montre la présence de fines particules.

Les graphiques des Figures F3.3 à F3.5 montrent que la décontamination en strontium, césium et néodyme est excellente dans le réacteur/décanteur si un dispositif de filtration performant est adjoint au dispositif. Cela démontre également la possibilité de pratiquer la décontamination des trois simulants simultanément contrairement aux traitements pratiqués actuellement.

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE  
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL  
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur Jean-Paul KLEIN, Professeur, Université Claude Bernard Lyon 1, CPE Lyon,  
Villeurbanne**

**Monsieur Alain GAUNAND, Professeur, ENSMP, Paris**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

**Monsieur PACARY Vincent**

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,  
une thèse intitulée :

**"Etude des procédés de décontamination des effluents liquides radioactifs par  
coprécipitation : de la modélisation à la conception de nouveaux procédés"**

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Génie des procédés et des produits** »

Fait à Vandoeuvre, le 21 octobre 2008

Le Président de l'IN.P.L.,

F. LAURENT



NANCY BRABOIS  
2, AVENUE DE LA  
FORET-DE-HAYE  
BOITE POSTALE 3  
F - 5 4 5 0 1  
VANDOEUVRE CEDEX

## Résumé

Le procédé par coprécipitation est l'un des plus utilisés dans l'industrie nucléaire pour le traitement des effluents liquides radioactifs car il peut être appliqué à tous les effluents quelque soit leur composition. Ce procédé consiste à former *in situ* des particules solides par précipitation dans le but de capter sélectivement un ou plusieurs radioéléments.

L'objectif de ce travail de thèse est de mettre en évidence les phénomènes impliqués lors de la coprécipitation d'un élément présent en faible concentration. Pour cela, cette étude propose une nouvelle modélisation des phénomènes de coprécipitation dont l'originalité tient dans la possibilité de simuler le phénomène hors équilibre thermodynamique et à l'échelle d'un réacteur chimique. Ce modèle, couplé avec la résolution du bilan de population, permet d'identifier l'influence des paramètres de procédés (débits, agitation...) sur la décontamination.

Afin d'éprouver ce nouveau modèle, celui-ci est appliqué au traitement, dans les conditions industrielles, du strontium par le sulfate de baryum en réacteur continu et semi-fermé. A partir de ces simulations, des lois d'évolution de l'efficacité du traitement en fonction de différents paramètres de procédé (Temps de passage ou d'injection, agitation, concentration de BaSO<sub>4</sub>) ont été dégagées puis vérifiées expérimentalement.

Cette étude permet de définir les meilleures conditions de traitement. Trois dispositifs (à recyclage, à lit fluidisé et réacteur/décanteur) permettant d'approcher ces meilleures conditions ont été testés avec succès. Ceux-ci ouvrent d'importantes perspectives pour la réduction de la quantité de boue produite. Deux brevets ont été déposés suite à ce travail.

**Mots-clé :** précipitation, coprécipitation, modélisation, décontamination, effluents liquides radioactifs, sulfate de baryum, strontium, lit fluidisé

## Abstract

To decontaminate liquid nuclear wastes, the coprecipitation process is the most commonly used in nuclear field because it can be applied to any type of aqueous effluents whatever their composition may be. This process deals with the *in situ* precipitation of solid particles to selectively remove one or more radioelements.

The aim of this PhD work is to investigate phenomena which take place during the coprecipitation of a trace component. To reach this objective, we have proposed a new modelling of the coprecipitation mechanism. The originality of this new approach lies in the possibility to simulate the phenomenon in non equilibrium conditions and at the reactor scale. This modelling combined with the resolution of the population balance, enable to identify the influence of process parameters (flowrates, stirring speed...) on crystal size and ultimately on decontamination.

To test this new modelling, simulations of the coprecipitation of strontium ions with barium sulphate have been performed in continuous and semibatch reactors. Thanks to these simulations, laws of the treatment efficiency variation as a function of several process parameters (mean residence time, stirring speed, BaSO<sub>4</sub> concentration) have been determined and experimentally verified.

This study leads to the determination of optimal treatment conditions. Three apparatus (recycling apparatus, fluidised bed and reactor/settling tank) providing these optimal conditions have been successfully tested and offered significant outlooks for the reduction of the volume of sludge produced by the process. Two new processes are patent pending.

**Key words:** precipitation, coprecipitation, modelling, decontamination, radioactive liquid wastes, barium sulfate, strontium, fluidized bed